



Cristina
Galacho

Materiais com estrutura mesoporosa ordenada contendo titânio
Preparação, Caracterização, Estudos de Adsorção e Propriedades Catalíticas

Materiais com estrutura mesoporosa ordenada contendo titânio

Preparação
Caracterização
Estudos de Adsorção
e Propriedades Catalíticas

Paula Cristina Gonçalves Pereira Galacho

Sob orientação de
Professora Doutora Maria Manuela Ribeiro Carrott



Universidade de Évora
Departamento de Química

Materiais com estrutura mesoporosa ordenada contendo titânio

Preparação
Caracterização
Estudos de Adsorção
e Propriedades Catalíticas

Dissertação apresentada à Universidade de Évora
Para obtenção do grau de Doutor em Química

Paula Cristina Gonçalves Pereira Galacho

Sob orientação de:

Professora Doutora Maria Manuela Lopes Ribeiro Carrott

Évora
2005

Abstract

This PhD thesis presents studies on the preparation, characterisation, thermal stability, stability during long term exposure to water vapour at 298K and evaluation of the catalytic properties of Ti-MCM-41 materials.

Studies related to the synthesis and structural characterisation of Si-MCM-41 materials, prepared at room temperature, from structure directing agents with different chain lengths and by direct addition of the silica source or by its addition in alcoholic solution, allowed selection of tetra-, hexa- and octadecyltrimethylammonium bromides as the most suitable structure directing agents for the preparation of M41S type materials of high quality and exclusion of BuOH as the alcohol in the process of synthesis of these materials.

After developing and implementing a new method for the synthesis of Ti-MCM-41 materials, carried out at room temperature and based on the procedure for preparing Si-MCM-41 solids, a systematic study of the effect of the principal synthesis parameters on the structural and chemical properties of the materials, namely, chain length of the structure directing agent, order of addition of the silicon and titanium precursors, direct or alcoholic solution addition of the titanium alcoxide, nature of the metal alcoxide used as titanium source and silicon/titanium molar synthesis ratio, was carried out.

The results of structural characterisation, obtained by nitrogen adsorption at 77K and X-ray diffraction, show that it is possible to prepare Ti-MCM-41 materials with molar synthesis ratio $\text{Si/Ti} \geq 30$ of high structural quality, and that the incorporation of titanium does not lead to a significant loss of quality of the substituted materials in comparison to the corresponding samples composed only of silica. Higher titanium contents imply a progressive decrease in the principal structural characterisation parameters without verifying the complete disappearance of the characteristic structure of MCM-41 materials. It was also shown that for low Si/Ti molar synthesis ratios the use of $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ as titanium source leads to Ti-MCM-41 materials of slightly higher structural quality than the analogous samples synthesised from $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$.

In the present work, the post-synthesis deposition of titanium in Si-MCM-41 precursor samples, in accordance with a nominal Si/Ti ratio of 10, did not prove to be an efficient synthesis method for obtaining substituted materials with the ideal structural characteristics of MCM-41.

The results of chemical composition determination confirmed that the preparation of titanosilicates of the Ti-MCM-41 type by this new process leads to samples with a final Si/Ti molar ratio in agreement with the synthesis molar ratio, that is, it is possible to define, *a priori*, the final Si/Ti ratio intended for Ti-MCM-41 materials.

The comparative analysis of the structural properties of the Ti-MCM-41 materials prepared in this work and those obtained by hydrothermal routes by different authors, allow us to conclude that in general the former present higher structural quality. In addition, the synthesis method presented allows Ti-MCM-41 materials to be obtained in a considerably short time, 60 to 90 minutes, without the need to apply external heat or pressure, which makes it very attractive for large scale production revealing itself to be an extremely convincing procedure for the preparation of Ti-MCM-41 materials.

The results of the thermal stability studies show that the samples substituted with titanium have higher thermal stability than Si-MCM-41 samples, the collapse of the mesoporous structure being observed at 1373 and 1273K, respectively.

Adsorption isotherms of nitrogen at 77K and n-pentane at 298K and X-ray diffraction patterns were determined on selected samples of Ti-MCM-41 before and after prolonged exposure to water vapour at room temperature (by carrying out two consecutive water vapour adsorption-desorption isotherms at 298K by the gravimetric method) and the results obtained also show that isomorphic substitution of silicon by titanium leads to a significant increase in stability. They also provided unequivocal confirmation that Ti-MCM-41 samples with a Si/Ti synthesis molar ratio ≤ 50 retain the initial structural uniformity associated to high pore volumes. It was also possible to show that the structural alterations occur principally during the determination of the first water vapour adsorption-desorption isotherm at 298K and that these alterations can be considered barely significant according to the criteria adopted by various authors.

Studies of the evaluation of the oxidative catalytic properties of selected Ti-MCM-41 samples, using as model reaction system the epoxidation of cyclo-hexene, CH, with *tert*-butyl-hydroperoxide, TBHP, as oxidising agent, indicate that the presence of isolated and tetracoordinated titanium centres in the catalyst matrix is not a necessary or sufficient condition for obtaining high cyclohexene conversions coupled with selectivity in relation to cyclohexene oxide of 100%. The results show that the Ti-MCM-41 materials prepared with a Si/Ti synthesis molar ratio ≥ 10 exhibit good catalytic performance for the reaction tested, translated by high conversions and selectivities of 100%, coupled with practically residual acid catalytic reactivity and high structural stability in relation to the effect of leaching.

We can therefore conclude that the tested materials possess structural properties, namely, high surface area and pore sizes in the meso range, suitable for an efficient dispersion of the active redox sites and for the diffusion of the substrate molecules, CH, oxidising agent, TBHP, and the principal reaction product, cyclohexene oxide, E.

Agradecimentos

A elaboração de uma tese de doutoramento e de todo o trabalho experimental que lhe está subjacente é um processo moroso, exigente e complexo. Durante um período considerável da minha vida, profissional e pessoal, foi e ainda o é, indubitavelmente, uma presença constante. Como tal na recta final do processo em causa desejo expressar a minha gratidão a quem, de forma directa ou indirecta, contribuiu para a realização do trabalho apresentado.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Professora Manuela Ribeiro Carrott pela sua disponibilidade constante e orientação permanente. Não menos importantes foram os ensinamentos transmitidos, leccionados e demonstrados, com enorme rigor científico e capacidade pedagógica incutindo, em mim, traços do seu perfeccionismo e da busca pela excelência na realização do trabalho laboratorial. Adicionalmente as suas notáveis capacidades científicas e organizativas foram basilares para a execução do trabalho em causa. Sem a sua ajuda certamente que, neste momento, não estaria a escrever estas linhas.

Ao Professor Peter Carrott agradeço o apoio prestado e a contribuição para esta tese.

Quero ainda exprimir o meu reconhecimento aos Professores Manuela Carrott e Peter Carrott pela formação do Grupo de Química de Superfícies da Universidade de Évora, e por terem implementado e desenvolvido o “nosso” laboratório, dotando-o com as condições adequadas para a realização do trabalho experimental aqui apresentado.

Aos meus colegas e amigos do grupo de Química de Superfícies da Universidade de Évora, Isabel Cansado, Paulo Mourão e João Nabais, quero agradecer a ajuda, companheirismo e a amizade demonstrados ao longo de todos estes anos.

A todos os meus alunos que “cresceram” e se tornaram estagiários do grupo de Química de Superfícies e que agora são jovens licenciados em Química, nomeadamente Cristina Carvalhal, Susana Dias, Patrícia Russo, Mafalda Pinto, Elsa Gonçalves, Marisa Belchior, Ana Padre Eterno, Filipe Conceição e Tiago Canário, o meu obrigada. Este agradecimento é igualmente extensivo à Ana Sofia Lapa e à Elizabete Caeiro.

Aos meus colegas do departamento de Química agradeço a simpatia, o interesse demonstrado pelo trabalho em causa e o apoio prestado sempre que se justificou, em particular à Professora Cristina Costa e ao Professor Anthony Burke.

À Cristina Carvalho, à Custódia e, principalmente, à Ana Maria gostaria de agradecer a ajuda prestada nos laboratórios do departamento de Química da Universidade de Évora.

À Luísa Ferreira, Professora do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, quero revelar o meu agradecimento pela ajuda na “escalada” dos mecanismos reaccionais e pela sua sempre pronta disponibilidade nesta “caminhada”.

À Professora Paula Castilho, da Universidade da Madeira, pela disponibilização do seu laboratório para a realização dos ensaios iniciais de actividade catalítica oxidativa.

Ao Dr. César Fernandes da Universidade Madeira desejo expressar o meu agradecimento pelo trabalho conjunto na realização dos ensaios iniciais de actividade catalítica oxidativa, pela hospitalidade e amizade com que me recebeu na maravilhosa ilha da Madeira. Certamente que ficará em memória o famoso restaurante “Cova do Docas”.

Aos Professores J.M. Lopes e F. Ramôa Ribeiro, do Centro de Engenharia Biológica e Química do Instituto Superior Técnico, agradeço a simpatia demonstrada e realização dos ensaios de actividade catalítica ácida.

Ao departamento de Geociências da Universidade de Évora pela sempre amável cedência da mufla necessária para o processo de calcinação dos materiais preparados.

Ao PRODEP, Projecto 5.3/ALE/193.015/01 - Vertente Doutoramentos, e à Fundação para a Ciência e Tecnologia pelo apoio financeiro.

E, finalmente, gostaria de agradecer:

Aos meus amigos, Ana Isabel, Elisa, Tica, Tó-Zé, Célia, Paulo Mendes, Isabel, Francisco, Jorge e Vasco;

À Dora, por tudo o que passamos em conjunto, dias, noites, fins-de-semana de trabalho, *cappuccinos*, cafés, “cigarros”, *t-shirts*, risos, desesperos, e...

À minha *filhota* Inês, aos meus sobrinhos e amiguinhos, João Miguel, Joanhina, Beatriz, Francisco, Sofia, Pedro, Miguel e Teresa;

À Josefa e ao Inácio um agradecimento muito especial pela sua preciosa ajuda e amizade, sem eles esta tarefa teria sido praticamente impossível;

À Mamã, ao Papá e à Mana pela sua presença, preocupação, afecto e amizade;

Ao meu amigo especial, João Nabais, por ser o meu amigo especial ...

Muito obrigada por fazerem parte da minha vida

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	vii
Lista de símbolos e abreviaturas	ix
Índice	xiii
1. Introdução	1
2. Materiais mesoporosos M41S	7
2.1. Introdução	9
2.2. Síntese, estruturas e mecanismos de formação	11
2.3. Propriedades catalíticas	23
3. Métodos de avaliação dos principais parâmetros de caracterização estrutural	33
3.1. Determinação de áreas superficiais e de volume poroso	35
3.1.1. Generalidades	35
3.1.2. Método BET	38
3.1.3. Método α_s	39
3.2. Determinação de d_{hkl} e de a_0	42
3.3. Determinação de raio de poro	43
3.3.1. Método “hidráulico”	43
3.3.2. Método geométrico	44
3.3.3. Método baseado no conceito de condensação capilar: Equação de Kelvin	45
3.4. Análise da natureza e da coordenação do titânio na estrutura dos materiais Ti-MCM-41 por espectroscopia de ultravioleta-visível de reflectância difusa	48
4. Técnicas de caracterização, equipamento e condições operacionais	55
4.1. Volumetria de adsorção - Adsorção de azoto a 77K	57
4.1.1. Equipamento e condições operacionais	57
4.1.2. Preparação da amostra	58
4.2. Gravimetria de adsorção - Adsorção de vapor de n-pentano, n-hexano e água a 298K	59
4.2.1. Equipamento e condições operacionais	59
4.2.2. Preparação da amostra	61
4.2.3. Purificação e degaseificação dos adsorvivos	62

4.3. Difrração de raios X (DRX)	62
4.3.1. Equipamento	62
4.3.2. Condições operacionais	62
4.3.3. Preparação da amostra	63
4.4. Espectroscopia de ultravioleta-visível de reflectância difusa (UV-Vis DR)	63
4.4.1. Equipamento	63
4.4.2. Condições operacionais e preparação da amostra	63
4.5. Análise química (AQ)	64
4.6. Cromatografia gás-líquido (CGL)	65
4.6.1. Equipamento	65
4.6.2. Condições operacionais	65
4.6.3. Preparação da amostra e das soluções padrão	65
4.7. Processo de calcinação	66
4.7.1. Equipamento	66
4.7.2. Condições operacionais e preparação da amostra	66
4.8. Equipamento de uso geral	66
5. Síntese e caracterização estrutural de materiais Si-MCM-41	67
5.1. Introdução	69
5.2. Síntese dos materiais Si-MCM-41	70
5.3. Caracterização estrutural dos materiais Si-MCM-41	73
5.3.1. Resultados de difrração de raios X e adsorção de azoto a 77K	73
5.3.2. Efeito das condições de síntese nas propriedades estruturais	88
5.3.2.1. Dimensão da cadeia alifática do agente estruturante	88
5.3.2.1.1. Formação de mesoestruturas M41S	88
5.3.2.1.2. Tempo de indução	89
5.3.2.1.3. Parâmetro da célula unitária	90
5.3.2.1.4. Área superficial total e externa, volume poroso e raio de poro	91
5.3.2.2. Dimensão da cadeia alifática do álcool	95
5.4. Conclusões	98
6. Síntese e caracterização estrutural de materiais Ti-MCM-41	99
6.1. Introdução	101
6.2. Síntese dos materiais Ti-MCM-41	102
6.3. Caracterização estrutural dos materiais Ti-MCM-41	109
6.3.1. Séries TiPP-100 e TiP (100 e 10)	109
6.3.1.1. Efeito da dimensão da cadeia alifática do agente estruturante	109
6.3.1.1.1. Formação de mesoestruturas M41S	113

6.3.1.1.2. Parâmetro da célula unitária	114
6.3.1.1.3. Área superficial total e externa, volume poroso e raio de poro	115
6.3.1.2. Efeito da ordem de adição dos precursores moleculares de silício e titânio	117
6.3.1.3. Efeito da adição directa do precursor molecular de titânio	133
6.3.2. Séries TiPP e TiEP	123
6.3.2.1. Introdução	133
6.3.2.2. Resultados de difracção de raios X e adsorção de azoto a 77K	133
6.3.2.3. Efeito da razão molar de síntese Si/Ti	152
6.3.2.3.1. Parâmetro da célula unitária	152
6.3.2.3.2. Natureza e coordenação do titânio	154
6.3.2.3.3. Composição química	157
6.3.2.3.4. Área superficial total e externa, volume poroso e raio de poro	157
6.3.2.3.5. Conclusões	168
6.3.3. Série Ti-50	169
6.3.3.1. Introdução	169
6.3.3.2. Resultados de difracção de raios X e adsorção de azoto a 77K	170
6.3.3.3. Efeito conjugado da natureza do alcóxido de titânio e do álcool	183
6.3.3.3.1. Formação de mesoestruturas M41S	183
6.3.3.3.2. Parâmetro da célula unitária	184
6.3.3.3.3. Natureza e coordenação do titânio	184
6.3.3.3.4. Composição química	186
6.3.3.3.5. Área superficial total e externa, volume poroso e raio de poro	186
6.3.3.3.6. Conclusões	187
6.3.4. Série TiP-ps: Amostras preparadas por deposição pós-síntese	189
6.3.5. Óxido de titânio “mesoporoso ou mesoestruturado”	195
6.4. Efeito dos parâmetros de calcinação nas propriedades estruturais dos materiais	
Ti-MCM-41	202
6.4.1. Introdução	202
6.4.2. Velocidade de aquecimento	203
6.4.3. Tempo de calcinação	206
6.4.4. Conclusões	208
7. Estabilidade térmica dos materiais Ti-MCM-41 e Si-MCM-41	209
7.1. Introdução	211
7.2. Resultados de difracção de raios X e adsorção de azoto a 77K	212
7.2.1. Via de calcinação A	212
7.2.2. Via de calcinação B	217

7.3. Efeito do aumento da temperatura de calcinação	221
7.3.1. Parâmetro da célula unitária	221
7.3.2. Área superficial total e externa, volume poroso e raio de poro	225
7.4. Conclusões	228
8. Estudos de adsorção de vapor de água a 298K nos materiais Ti-MCM-41	229
8.1. Introdução	231
8.2. Adsorção de vapor de água em amostras de Ti-MCM-41 com diferentes propriedades estruturais	234
8.3. Efeitos estruturais da interacção do vapor de água nas amostras Ti-MCM-41	249
8.3.1. Caracterização estrutural preliminar	249
8.3.2. Caracterização estrutural comparativa	254
8.4. Conclusões	258
9. Avaliação das propriedades catalíticas dos materiais Ti-MCM-41	261
9.1. Introdução	263
9.2. Actividade catalítica oxidativa	263
9.2.1. Reacção de avaliação de actividade catalítica oxidativa	263
9.2.2. Definição das condições reaccionais	266
9.2.2.1. Agentes oxidantes	266
9.2.2.2. Solventes e reagentes	267
9.2.2.3. Tratamento prévio dos materiais	268
9.2.2.4. Razão molar substrato: agente oxidante: catalisador, temperatura e tempo de reacção	269
9.2.2.5. Identificação e quantificação dos principais componentes do sistema modelo	269
9.2.3. Procedimento experimental	271
9.2.3.1. <i>Standard</i>	271
9.2.3.2. Efeito de lixiviação	273
9.2.4. Quantificação de <i>performance</i> catalítica oxidativa	274
9.2.5. Resultados de actividade catalítica oxidativa e de caracterização estrutural	277
9.2.6. Efeito das condições de síntese na actividade catalítica oxidativa	286
9.2.6.1. Razão molar de síntese Si/Ti	287
9.2.6.2. Natureza do precursor molecular de titânio e do álcool	289
9.2.6.3. Dimensão da cadeia alifática do agente estruturante	290
9.2.7. Efeito da “lixiviação” na actividade catalítica oxidativa	291
9.2.8. Conclusões	294

9.3. Actividade catalítica ácida	295
9.3.1. Propriedades ácidas dos peneiros moleculares de titanossilicato	295
9.3.2. Reacção de avaliação de actividade catalítica ácida	296
9.3.3. Procedimento experimental	297
9.3.4. Resultados de actividade catalítica ácida	297
9.3.5. Efeito da razão molar de síntese Si/Ti na actividade catalítica ácida	299
9.3.6. Conclusões	299
10. Custos de produção laboratorial dos materiais Si-MCM-41 e Ti-MCM-41	301
11. Conclusões gerais	307
12. Perspectivas de actividade futura	317
Anexos	323
A1. Principais características dos reagentes analíticos e gases	325
A2. Resultados da análise termogravimétrica de amostras seleccionadas de Ti-MCM-41 e Si-MCM-41	331
A3. Isotérmicas de adsorção - desadsorção de azoto a 77K não reversíveis	335
A4. Cálculo das quantidades de equilíbrio envolvidas na determinação das isotérmicas de adsorção-desadsorção de vapor de água, de n-pentano e de n-hexano a 298K, obtidas pelo método gravimétrico	345
A5. Curvas de calibração do ciclo-hexeno, óxido de ciclo-hexeno e hidroperóxido de <i>tert</i> -butilo, tempos de retenção dos principais compostos envolvidos na reacção de oxidação do ciclo-hexeno e cromatogramas exemplificativos da avaliação da <i>performance</i> catalítica oxidativa de materiais Ti-MCM-41	349
Bibliografia	353

Lista de símbolos e abreviaturas

γ	Tensão superficial do adsorvivo líquido
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo de Bragg
θ	Ângulo de contacto
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção
ρ_{N_2}	Densidade do azoto líquido
σ	Área efectiva de uma molécula de adsorvato na monocamada
σ_{N_2}	Área efectiva de uma molécula de azoto na monocamada
α_s	Variável reduzida do método α_s
ΔV	Varição do volume total adsorvido a 0,9p ^o entre a 1 ^a e a 2 ^a isotérmica de adsorção de vapor de água a 298K.
a.a.a.	Após adsorção de água
a_0	Parâmetro da célula unitária
a_o	Área superficial dos grupos hidrófilos dos surfactantes
A_{α_s}	Área específica superficial obtida pelo método α_s
AAC	Espectrometria de Absorção Atómica com Chama
A_{BET}	Área específica superficial obtida pelo método BET
A_{ext}	Área específica superficial externa
ALPOs	Aluminafosfatos cristalinos
AQ	Análise Química
A_s	Área específica superficial total
ATD	Análise térmica diferencial
ATG ou TGA	Análise termogravimétrica (<i>Thermogravimetry Analysis</i>)
BET	Brunauer, Emmet e Teller
BuOH	Butanol ou álcool butílico
$C_{08}\text{TMABr}$	Brometo de octiltrimetilamónio
$C_{10}\text{TMABr}$	Brometo de deciltrimetilamónio
$C_{12}\text{TMABr}$	Brometo de dodeciltrimetilamónio
$C_{14}\text{TMABr}$	Brometo de tetradeciltrimetilamónio
$C_{16}\text{TMABr}$	Brometo de hexadeciltrimetilamónio
$C_{18}\text{TMABr}$	Brometo de octadeciltrimetilamónio
C_{BET}	Constante BET
CG ou CGL	Cromatografia gasosa ou gás-líquido
CHHP	Hidroperóxido de ciclo-hexenilo
CHP	Hidroperóxido de cumeno

CnTMABr	Designação abreviada dos surfactantes de brometo de alquiltrimetilamónio, fórmula geral $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$
d_{hkl}	Distância entre planos de índices de Miller (hkl)
d_p	Diâmetro de poro
DRX	Difracção de raios X de pós
EtOH	Etanol ou álcool etílico
FID	Detector de ionização de chama (<i>Flame Ionization Detector</i>)
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier
g ou CPP	Parâmetro crítico de empacotamento
1H RMN	Ressonância magnética nuclear de protão
H_2O_2	Peróxido de hidrogénio
HEOH	Hexanol
I^-	Espécies inorgânicas aniónicas, p.e., espécies silicato
I^+	Espécies inorgânicas catiónicas
ICP	Espectrometria de emissão com plasma (<i>Inductively Coupled Plasma</i>)
ICP-MS	Espectrometria de emissão por plasma – espectrometria de massa (<i>Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry</i>)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
l_c	Comprimento cinético das cadeias hidrofóbicas do surfactante
LTC	Mecanismo de montagem por cristais líquidos (<i>Liquid Crystal Templating</i>)
m	Massa
M	Massa molar
MeAPOs	Aluminafosfatos metálicos cristalinos
n	Número de átomos de carbono da cadeia alifática do agente estruturante
n_{ads}	Quantidade de gás adsorvida por unidade de massa de adsorvente
n_m^a	Capacidade da monocamada
N	Número de Avogadro
NLDFT	Teoria do funcional de densidade não local (<i>Non-Local Density Functional Theory</i>)
p	Pressão de equilíbrio do adsorvido
p^0	Pressão de saturação de vapor do adsorvido
p/p^0	Pressão relativa de equilíbrio
2-PrOH	2-Propanol ou álcool isopropílico
PTFE	Politetrafluoretileno
R	Constante universal dos gases ideais
r_K	Raio de Kelvin
r_m	Raio de curvatura médio do menisco do líquido no poro

r_p	Raio de poro
$r_p(G)$	Raio de poro geométrico
$r_p(H)$	Raio de poro hidráulico
ROH	Álcool
S^-	Agentes estruturantes ou surfactantes aniônicos
S^+	Agentes estruturantes ou surfactantes catiónicos, p.e., $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$
SAPOs	Silicoaluminofosfatos cristalinos
Si/Ti	Razão molar silício titânio
SiBuOH	Série de amostras de Si-MCM-41 preparadas na presença de n-BuOH
SiEtOH	Série de amostras de Si-MCM-41 preparadas na presença de EtOH
Si-MCM-41	Silicatos mesoporosos constituídos por um sistema unidireccional de poros cilíndricos de dimensão uniforme e dispostos em arranjo hexagonal
SiO_2	Dióxido de silício
$SiO_2 - TiO_2$	Óxido misto de silício e titânio
SiO_2 / TiO_2	Óxido de titânio suportado em SiO_2
SiROH	Série de amostras de Si-MCM-41 preparadas na presença de álcoois
SiPrOH	Série de amostras de Si-MCM-41 preparadas na presença de 2-PrOH
t	Tempo
t	Espessura estatística da camada ou filme adsorvido
t_a	Tempo de aquecimento.
t_p	Tempo de indução
t_r	Tempo de retenção
t_s	Espessura das paredes dos poros
t_{tc}	Tempo total de calcinação (correspondente ao número total de ciclos de calcinação)
t_{tcTf}	Tempo total de calcinação à temperatura final
T	Temperatura
TBHP	Hidroperóxido de <i>tert</i> -butilo
TBHP70	Solução aquosa de TBHP (~ 70% m/m)
TBHP70s	Solução aquosa de TBHP “seca”
TBHP80	Solução anidra de TBHP em peróxido de di- <i>t</i> -butilo/água 3:2 (~ 80% m/m)
TBHPn	Solução anidra de TBHP em nonano (~ 5,5M)
T_{cal}	Temperatura de calcinação
TEOS ou $Si(OEt)_4$	Tetraetoxissilano
Ti- β	Peneiros moleculares de titanossilicato com estrutura porosa BEA
Ti- β (F)	Ti- β sintetizado em meio fluorídrico
$Ti(OBu)_4$	Tetrabutóxido de titânio (IV)
$Ti(OEt)_4$	Tetraetóxido de titânio (IV)

Ti(OPr) ⁱ ₄	Tetraisopropóxido de titânio (IV)
Ti(OR) ₄	Alcóxido de titânio
TiEtOH	Série de amostras de Ti-MCM-41 preparadas na presença de EtOH
Ti-HMS	Peneiros moleculares de titanossilicato com estrutura mesoporosa hexagonal preparados pela via S ⁰
Ti-MCM-41	Peneiros moleculares de titanossilicato com estrutura mesoporosa MCM-41
Ti-MCM-48	Peneiros moleculares de titanossilicato com estrutura mesoporosa MCM-48
Ti-MMM	Peneiros moleculares de titanossilicato com estrutura microporosa e mesoporosa
Ti-MMW	Peneiros moleculares de titanossilicato com estrutura microporosa e mesoporosa MMW
TiO ₂	Dióxido de titânio
TiROH	Série de amostras de Ti-MCM-41 preparadas na presença de álcoois
TiPrOH	Série de amostras de Ti-MCM-41 preparadas na presença de 2-PrOH
Ti-SBA-15	Peneiros moleculares de titanossilicato (estrutura uniforme, hexagonal, canais tubulares) sintetizado usando co-polímeros orgânicos <i>tribolck</i> como agentes estruturantes
Ti-TDU-1	Sílica mesoporosa com estrutura tridimensional conectada aleatoriamente
Ti-ZSM-12	Zeólito unidimensional de poros largos da <i>Mobil Corporation</i>
TMOS ou Si(OMe) ₄	Tetrametoxissilano
TOF	<i>Turnover frequency</i>
TON	<i>Turnover number</i>
TS-1	Peneiros moleculares de titanossilicato com estrutura microporosa MFI
TS-2	Peneiros moleculares de titanossilicato com estrutura microporosa MEL
UHP	Hidroperóxido de ureia
UV-Vis DR	Espectroscopia de ultravioleta e visível de reflectância difusa (<i>Diffuse Reflectance Ultraviolet-Visible Spectroscopy</i>)
v _a	Velocidade de aquecimento
V	Volume total das cadeias hidrofóbicas dos surfactantes
V _{0,9}	Volume específico total obtido à pressão 0,9p ⁰
V _{ads}	Volume adsorvido por grama de sólido
V _L	Volume molar do adsorvido líquido
V _p	Volume específico poroso

Resumo

Nesta tese de doutoramento apresentam-se os estudos de preparação, caracterização, estabilidade térmica, estabilidade em relação à exposição prolongada ao vapor de água a 298K e de avaliação das propriedades catalíticas de materiais Ti-MCM-41.

Estudos referentes à síntese e caracterização estrutural de materiais Si-MCM-41, preparados à temperatura ambiente, a partir de agentes estruturantes com diferente dimensão da cadeia alifática e por adição directa da fonte de silício ou por adição da mesma em solução alcoólica, permitiram seleccionar os brometos de tetra-, hexa- e octadeciltrimetilamónio como os agentes estruturantes mais indicados para a preparação de materiais do tipo M41S de qualidade elevada e excluir a utilização do butanol, BuOH, como álcool no processo de síntese dos referidos materiais.

Após ter sido desenvolvido e implementado um novo método de síntese de materiais Ti-MCM-41, realizado à temperatura ambiente e tendo por base o procedimento de preparação de sólidos Si-MCM-41, efectuou-se um estudo sistemático do efeito dos principais parâmetros de síntese nas propriedades estruturais e químicas dos referidos materiais, nomeadamente dimensão da cadeia alifática do agente estruturante, ordem de adição dos precursores moleculares de silício e titânio, adição directa do alcóxido de titânio ou em solução alcoólica, natureza do alcóxido metálico usado como fonte de titânio e razão molar de síntese silício/titânio.

Os resultados de caracterização estrutural, obtidos por adsorção de azoto a 77K e difracção de raios X, demonstram que é possível preparar materiais Ti-MCM-41 com razão molar de síntese $\text{Si/Ti} \geq 30$ de elevada qualidade estrutural e que a incorporação de titânio não conduz a uma perda significativa de qualidade dos materiais substituídos em relação às correspondentes amostras constituídas unicamente por sílica. Conteúdos mais elevados de titânio implicam uma diminuição progressiva dos principais parâmetros de caracterização estrutural sem se verificar o desaparecimento integral da estrutura característica dos materiais MCM-41. Mostrou-se ainda que para valores de razão molar de síntese Si/Ti baixos a utilização do $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, como fonte de titânio, proporciona materiais Ti-MCM-41 de qualidade estrutural ligeiramente superior à dos análogos sintetizados a partir do $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$.

No presente trabalho a deposição pós-síntese de titânio em amostras precursoras de Si-MCM-41, de acordo com uma razão nominal Si/Ti de 10, revelou ser um método de síntese pouco eficaz no sentido da obtenção de materiais substituídos com características estruturais ideais de MCM-41.

Os resultados de determinação da composição química comprovam que a preparação de titanossilicatos do tipo Ti-MCM-41, segundo este novo processo, permite a obtenção de amostras com uma razão molar Si/Ti final concordante com a razão molar de síntese, isto é, é possível definir à *priori* a razão Si/Ti final e pretendida para os materiais Ti-MCM-41.

A análise comparativa das propriedades estruturais dos materiais Ti-MCM-41 preparados neste trabalho relativamente aos obtidos por via hidrotérmica por diferentes autores permite afirmar que os primeiros apresentam, na generalidade, uma qualidade estrutural superior. Adicionalmente, o método de síntese apresentado conduz à obtenção de materiais Ti-MCM-41 num período de tempo consideravelmente diminuto, 60 a 90 minutos, sem a necessidade de aplicação externa de calor ou pressão o que o torna extremamente apetecível para a preparação em larga escala revelando ser um procedimento extremamente convincente para a preparação de materiais Ti-MCM-41.

Os resultados decorrentes dos estudos de estabilidade térmica revelam que as amostras substituídas com titânio são termicamente mais estáveis do que as amostras Si-MCM-41 verificando-se o colapso do edifício mesoporoso, respectivamente a 1373 e 1273K.

Realizaram-se isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e n-pentano a 298K, e difractogramas de raios X em amostras seleccionadas de Ti-MCM-41 antes e após a sua exposição prolongada ao vapor de água à temperatura ambiente (por realização de duas isotérmicas consecutivas de adsorção-desadsorção de vapor de água a 298K recorrendo ao método gravimétrico) e os resultados obtidos demonstram igualmente que substituição isomórfica de silício por titânio conduz a um aumento significativo de estabilidade. Permitiram ainda verificar que as amostras de Ti-MCM-41 substituídas com razão molar de síntese $\text{Si/Ti} \leq 50$ apresentam, de forma inequívoca, uma considerável retenção da uniformidade estrutural inicial aliada a volumes de poro elevados. Foi ainda possível demonstrar que as alterações estruturais ocorrem, principalmente, durante a determinação da primeira isotérmica de adsorção-desadsorção de vapor de água a 298K e que as mesmas podem ser consideradas como pouco significativas de acordo com os critérios adoptados por diversos autores.

Estudos de avaliação das propriedades catalíticas oxidativas de amostras seleccionadas de Ti-MCM-41, usando como sistema modelo a reacção de epoxidação do ciclo-hexeno, CH, e o hidropéroxido de *tert*-butilo, TBHP, como agente oxidante, indicam que a presença de centros de titânio isolados e tetracoordenados na matriz do pretenso catalisador não é condição necessária e suficiente para a obtenção de valores elevados de conversão de ciclo-hexeno associados a uma selectividade, relativa ao óxido de ciclo-hexeno de 100%. Os resultados revelam que os materiais Ti-MCM-41 preparados com uma razão molar de síntese $\text{Si/Ti} \geq 10$ exibem uma boa *performance* catalítica para

a reacção testada, traduzida por valores elevados de conversão e valores de selectividade de 100%, aliada a uma actividade catalítica ácida praticamente residual e uma elevada estabilidade estrutural face ao efeito de lixiviação.

Pode então afirmar-se que os materiais testados possuem propriedades estruturais, nomeadamente, elevada área superficial e diâmetros de poro na gama meso, indicadas para uma eficiente dispersão dos centros redox activos e para a difusão das moléculas de substrato, CH, agente oxidante, TBHP, e do principal produto de reacção, óxido de ciclo-hexeno, E.

1. Introdução

O trabalho apresentado refere-se à síntese, caracterização, estabilidade térmica, estabilidade em relação à exposição prolongada ao vapor de água à temperatura ambiente e avaliação das propriedades catalíticas de materiais Ti-MCM-41.

O presente trabalho pretendeu dar continuidade ao primeiro trabalho efectuado no Grupo de Química de Superfícies de Évora relativo à síntese, caracterização e estudos de adsorção em materiais do tipo MCM-41 constituídos unicamente por sílica.

É de notar que paralelamente foram ainda efectuados, no mesmo grupo de investigação, estudos similares envolvendo a síntese, caracterização e avaliação das propriedades catalíticas ácidas de materiais substituídos com alumínio.

No capítulo 2 apresenta-se uma panorâmica geral sobre os materiais M41S. Após ser efectuado o seu enquadramento no campo dos sólidos inorgânicos porosos, descreve-se a primeira síntese de um material mesoporoso ordenado, as principais mesoestruturas, os mecanismos de formação e as potenciais aplicações catalíticas, em especial dos materiais do tipo MCM-41 substituídos com titânio.

No capítulo 3 descrevem-se os métodos usados na análise de isotérmicas e de difractogramas de raios X visando a obtenção dos principais parâmetros de caracterização estrutural dos materiais do tipo MCM-41 e ainda a análise da natureza e da coordenação do titânio nos materiais Ti-MCM-41, recorrendo à técnica espectroscópica de ultravioleta-visível de reflectância difusa.

No capítulo 4 apresentam-se as principais técnicas de caracterização utilizadas, equipamento e condições operacionais.

O capítulo 5 refere-se aos estudos realizados em materiais Si-MCM-41, isto é, materiais constituídos unicamente por sílica. Após a descrição das vias de síntese usadas na preparação dos referidos materiais apresenta-se a caracterização estrutural efectuada por difracção de raios X e adsorção de azoto a 77K, relacionando-se as propriedades estruturais com os parâmetros de síntese.

Os principais objectivos do estudo em causa são a avaliação preliminar da qualidade da estrutura porosa das amostras de Si-MCM-41, preparadas a partir de surfactantes de brometo de alquiltrimetilamónio com diferente dimensão da cadeia alifática, visando a selecção dos agentes estruturantes mais indicados para a síntese dos correspondentes materiais substituídos com titânio, a obtenção de sólidos base perspectivando a avaliação do grau de alteração das propriedades estruturais dos materiais com o metal incorporado, a obtenção de amostras precursoras para a preparação de materiais Ti-MCM-41, por deposição pós-síntese, e ainda a obtenção de sólidos para a realização de ensaios em branco, nomeadamente em técnicas de

caracterização espectroscópicas como UV-Vis DR e FTIR e em ensaios de avaliação das propriedades catalíticas oxidativas e ácidas.

O capítulo 6 constitui um dos capítulos basilares do presente trabalho.

Neste capítulo descreve-se o novo método de síntese de materiais Ti-MCM-41, realizado à temperatura ambiente e por incorporação conjunta dos precursores moleculares de silício e titânio, e o qual foi adaptado do procedimento de preparação de sólidos Si-MCM-41 do grupo do Professor K.K. Unger da Universidade de Mainz.

Subsequentemente apresenta-se o estudo sistemático do efeito dos parâmetros de síntese nas propriedades estruturais e químicas dos materiais Ti-MCM-41 obtidos de acordo com o método desenvolvido, nomeadamente dimensão da cadeia alifática do agente estruturante, ordem de adição dos precursores de silício e titânio, adição directa do alcóxido de titânio ou em solução alcoólica, natureza do alcóxido metálico usado como fonte de titânio e razão molar de síntese silício/titânio.

Estuda-se ainda o efeito de alguns dos parâmetros de síntese anteriormente mencionados nas propriedades estruturais de materiais preparados por deposição do metal na superfície, através de modificação pós-síntese.

O capítulo 7 refere-se aos estudos de avaliação de estabilidade térmica dos materiais Ti-MCM-41. Assim apresentam-se os resultados de caracterização estrutural, obtidos por difracção de raios X e adsorção de azoto a 77K, de amostras de Ti-MCM-41 preparadas a partir dos brometos de hexa- e octadeciltrimetilamónio, como agentes estruturantes, contendo diferentes teores de titânio e as quais foram submetidas a um aumento progressivo da temperatura de calcinação.

Confrontam-se duas vias distintas de calcinação, nomeadamente calcinação directa da amostra contendo o agente estruturante até à temperatura em estudo e calcinação sequencial da mesma desde a temperatura inicial, 823K, até à temperatura final.

Paralelamente e visando a comparação directa relativamente à introdução de titânio apresenta-se um estudo análogo realizado em materiais Si-MCM-41.

A questão da estabilidade estrutural, principalmente da estabilidade térmica e estabilidade na presença de vapor de água, é indubitavelmente fundamental no sentido de potencializar as aplicações industriais e tecnológicas dos materiais Ti-MCM-41, nomeadamente em catálise heterogénea. Como tal o capítulo 8 refere-se ao estudo de adsorção de vapor de água em amostras seleccionadas de Ti-MCM-41 com o objectivo de avaliar, simultaneamente, a estabilidade em relação à exposição prolongada ao vapor de água à temperatura ambiente, química superficial e propriedades estruturais das referidas amostras. O estudo da interacção das moléculas de água com os materiais Ti-MCM-41 foi conseguido através da realização de duas isotérmicas consecutivas de adsorção-desadsorção de vapor de água a 298K por recurso ao método gravimétrico.

Informação adicional acerca das alterações estruturais que ocorrem durante a adsorção de vapor de água foi obtida por determinação de isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e de vapor de n-pentano a 298K, e, por difracção de raios X, antes e após os referidos ensaios.

O capítulo 9 desta tese culmina os estudos efectuados nos materiais Ti-MCM-41 evidenciando a sua aplicabilidade em catálise heterogénea. No presente capítulo são avaliadas as propriedades catalíticas oxidantes de amostras seleccionadas de Ti-MCM-41, em função da dimensão da cadeia alifática do surfactante, do alcóxido de titânio e dos diferentes teores de metal incorporados, usando como sistema modelo a reacção a epoxidação do ciclo-hexeno, CH, e o hidropéroxido de *tert*-butilo, TBHP, como agente oxidante. Adicionalmente também se inclui um estudo sumário concernente à actividade catalítica ácida dos materiais em causa.

No capítulo 10 apresenta-se os resultados de um estudo económico-financeiro, efectuado com base numa abordagem simplista e considerando os preços de mercado praticados em Abril de 2005, os quais permitem estimar os custos de produção laboratorial de 1 grama de Ti-MCM-41 e de Si-MCM-41, e avaliar a contribuição relativa dos principais parâmetros considerados, nomeadamente, tipo de agente estruturante e alcóxido de titânio, e ainda teor de titânio incorporado.

Finalmente, nos capítulos 11 e 12, apresentam-se, respectivamente, as conclusões gerais dos estudos efectuados e algumas possibilidades de trabalho futuro.

2. Materiais mesoporosos M41S

2.1. Introdução

Nos anos mais recentes considerações ambientais e económicas originaram um forte interesse na reformulação de processos industriais importantes no sentido de ser evitado o uso de substâncias potencialmente perigosas e a produção de “lixos” tóxicos, nomeadamente de resíduos e efluentes. Neste contexto não há a menor dúvida que a catálise heterogénea pode desempenhar um papel chave no desenvolvimento de processos ambientalmente benignos, nas áreas da química do petróleo e da química fina, como, por exemplo, a substituição de catalisadores ácidos líquidos, característicos dos processos catalíticos em fase homogénea, por materiais sólidos [1,2].

Nas últimas décadas tem-se verificado uma intensa investigação, e consequentemente um aumento dramático do número de artigos científicos publicados, no sentido do desenvolvimento de novos métodos de *design*, de síntese e de caracterização de materiais inorgânicos porosos visando as suas aplicações tecnológicas, não só como catalisadores e suportes de catalisadores mas também como adsorventes, e as quais são principalmente devidas às elevadas áreas superficiais apresentadas pelos mesmos [2,3,4]. Paralelamente aspectos da ciência fundamental também têm vindo a ser desenvolvidos como, por exemplo, o estudo dos mecanismos de formação, no sentido de uma evolução cooperativa.

Os sólidos inorgânicos microporosos e mesoporosos¹ constituem as duas classes mais usadas em catálise heterogénea e em processos de separação [2-7]. De todos os sólidos inorgânicos porosos os zeólitos são os materiais mais conhecidos, com maior aplicação comercial e industrial [8-11]. Estes aluminossilicatos perfeitamente cristalinos tridimensionais são sólidos microporosos, obtidos por via hidrotérmica, de fórmula geral $M_{2/n}O, Al_2O_3, zSiO_2$, onde n é a valência do catião M e z pode variar entre 2 (regra de Loewenstein) e infinito [12]. O processo de síntese implica a presença de água como solvente, de uma fonte de sílica, de uma fonte de alumínio, de um agente de mineralização e de um agente estruturante [13].

A principal razão para a excepcional importância e sucesso dos zeólitos pode ser atribuída às suas propriedades intrínsecas, tais como [2,3,11-15]:

- . Elevada área superficial e capacidade de adsorção;
- . Distribuições de tamanho de poro muito estreitas;

¹ De acordo com a nomenclatura da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) os sólidos porosos podem ser classificados com base na largura de poro, d , em microporosos ($d < 2$ nm), mesoporosos ($2 \leq d \leq 50$ nm) e macroporosos ($d > 50$ nm) [16-19].

. Possibilidade de controlo das propriedades de adsorção por modificação das suas características hidrofóbicas e hidrofílicas;

. Geração de centros activos na sua estrutura como, por exemplo, centros ácidos, básicos ou redox, cuja força e concentração pode ser dimensionada visando uma determinada aplicação;

. Dimensão dos seus canais e cavidades situada na gama do diâmetro cinético de muitas moléculas de interesse tecnológico (0,5 - 1,2 nm). Adicionalmente a existência de campos eléctricos no interior dos microporos conduz à activação de diversos reagentes;

. Estrutura porosa intrincada que permite diferentes tipos de selectividade de forma para reagentes, estados de transição e produtos. Consequentemente, é possível direccionar uma determinada reacção catalítica no sentido de obtenção do produto pretendido evitando reacções paralelas indesejadas.

Adicionalmente exibem ainda elevada estabilidade térmica e hidrotérmica, e resistência ao ataque químico.

Contudo, estes mesmos materiais, apresentam uma severa limitação que diz respeito à incapacidade de processar moléculas de dimensões superiores à da abertura dos seus poros (máximo 1,0 - 1,2 nm) [2,4,10-14]. Tal facto reduz consideravelmente a sua aplicação quando estão envolvidas moléculas de maiores dimensões, predominantes em química fina, e o processamento de hidrocarbonetos de elevada massa molecular, intrínsecos à refinação do petróleo e indústria petroquímica.

Por outro lado, os sólidos mesoporos típicos, nomeadamente géis porosos de sílica e de alumina, vidros e materiais lamelares intercalados como argilas com pilares e silicatos, são amorfos ou paracristalinos, exibem distribuições de tamanhos de poro largas e alguns deles apresentam sistemas porosos desordenados e microporos, verificando-se assim uma falha ao nível da mesoescala [4-6,14,20-22].

O procedimento lógico que permitiria a difusão de reagentes de maiores dimensões até aos centros activos dos zeólitos consistiria no aumento da dimensão dos seus poros mantendo, obviamente, todas as extraordinárias características apresentadas por estes materiais. Como tal, o alargamento da dimensão dos poros dos zeólitos, por utilização de agentes estruturantes de maiores dimensões, constituiu um aspecto *master* da química dos zeólitos [2,4,12,14,23]. Até aos dias de hoje, as tentativas para aumentar a dimensão dos zeólitos da gama micro para a meso têm-se revelado infrutíferas. No entanto, em 1982, Wilson e colaboradores, variando a natureza química do material, sintetizaram um aluminofosfato cristalino, ALPO, cujos poros apresentavam um diâmetro de 0,8 nm. Desde então uma série de materiais com tamanhos de poro na gama dos 1,3 - 1,5 nm têm sido preparados, onde se incluem um novo ALPO, o VPI-5 (1988), um galofosfato designado por cloverite (1991), um ALPO denominado por JDF-20 (1992) e outros materiais relacionados como os SAPOs, silicoaluminofosfatos, e, MeAPOs,

aluminofosfatos metálicos. Todos estes materiais são caracterizados por uma escassa estabilidade térmica e hidrotérmica, e actividade catalítica limitada. O avanço mais significativo na preparação de materiais cristalinos com poros “extra-largos” ocorreu, provavelmente, em 1996 com a síntese do UTD-1, zeólito com elevado teor de sílica, estável a temperaturas superiores a 1273K e na presença de vapor de água, e cataliticamente activo (centros de Brønsted). A maior desvantagem reside na remoção do agente estruturante por lixiviação ácida o que restringe as aplicações práticas deste zeólito [10,11,13,14,21,24,25,26].

Face ao anteriormente descrito fica bem patente a necessidade do desenvolvimento de materiais com estruturas porosas uniformes, de dimensões na gama dos mesoporos e com aplicabilidade equivalente à dos zeólitos, preenchendo assim uma lacuna existente entre os materiais cristalinos com estrutura microporosa uniforme e os materiais amorfos com estrutura mesoporosa pouco regular.

2.2. Síntese, estruturas e mecanismos de formação

A primeira síntese de um material mesoporoso ordenado foi descrita na patente *US no 3 556 725* de 1971 [27]. Chiola *et al* prepararam uma sílica de baixa densidade por hidrólise de tetraetoxissilano, $\text{Si}(\text{OEt})_4$, na presença de brometo de hexadeciltrimetilamónio, C16TMABr. No entanto, devido à inexistência de técnicas de caracterização convenientes, as notáveis características deste material não foram reconhecidas na altura da publicação [2,4].

Em 1989 Charlie Kresge e os seus colaboradores Mike Leonowicz, Wieslaw Roth e Jim Vartulli, cientistas de investigação do *Mobil's Strategic Research Center* em Paulsboro prepararam uma nova família de materiais similares ao anteriormente referido [28]. Pouco tempo depois, em 1992, a publicação da síntese, caracterização e possíveis mecanismos de formação dos referidos materiais, primeira família de silicatos e aluminossilicatos mesoporosos designada de forma genérica por M41S, [5,6], suscitou um enorme interesse de diferentes áreas da comunidade científica internacional e conduziu à abertura de um novo campo de investigação centrado em todos os aspectos conceptíveis da sua natureza, procedimentos de síntese, mecanismos de formação, caracterização, inserção de heteroátomos, adsorção e propriedades catalíticas [11,29].

A. Corma no seu artigo de revisão de 1997 [11] afirma que a preparação dos materiais M41S foi, indubitavelmente, uma das mais excitantes descobertas dos últimos anos, no campo da síntese de materiais enquanto que Lindén *et al* [25] referem que a produção dos materiais M41S é um dos mais significativos desenvolvimentos na química dos materiais mesoporosos.

Sensivelmente na mesma altura Kuroda, Inagaki e colaboradores, usando uma abordagem alternativa mas menos versátil, descreveram a síntese de materiais mesoporosos designados por FSM-*n* (*Folded Sheet mesoporous Materials-n*) [1-4,10,23]. Estes materiais foram preparados usando como fonte de sílica a *kanemite*, silicato de sódio lamelar, e o brometo de hexadeciltrimetilamónio como surfactante catiónico segundo um processo de permuta iónica seguido de tratamento hidrotérmico [1,2]. Os materiais derivados da *kanemite* têm atraído menor interesse científico apesar de estudos efectuados terem revelado que os mesmos apresentam uma morfologia hexagonal idêntica à do MCM-41, embora possuam propriedades ligeiramente diferentes, designadamente maior estabilidade térmica e hidrotérmica, e distribuições de tamanho de poro mais largas [1,4,13].

Em 1997 Di Renzo e colaboradores [30] reproduziram a síntese reportada na patente de Chiola *et al* tendo sido obtido um material mesoporoso idêntico ao sintetizado pelos cientistas da *Mobil Research & Development Corporation* e patenteado por Beck em 1991 [4,31]. É importante referir que efectivamente foram estes últimos investigadores que descobriram as potencialidades deste tipo de materiais e que o facto anteriormente referido não retira qualquer mérito ao trabalho preconizado [4].

Na síntese original dos investigadores da *Mobil Research & Development Corporation* [5] os materiais mesoporosos foram preparados pela combinação de quantidades apropriadas de fontes de sílica, silicato de tetrametilamónio e sílica precipitada (HiSil), um halogeneto de alquiltrimetilamónio, C16TMABr, uma base, hidróxido de sódio ou hidróxido de tetrametilamónio, e água como solvente. Os aluminossilicatos M41S foram obtidos por adição de uma fonte de alumínio à mistura precursora. As misturas reaccionais foram submetidas a temperaturas elevadas, superiores a 373K, durante um período compreendido entre as 24 e 144 horas. Os sólidos resultantes foram filtrados, lavados com água, secos ao ar e, finalmente, calcinados sob fluxo azoto e ar a 823K [5,13,21,22].

Os materiais obtidos são sólidos amorfos caracterizados por elevadas áreas superficiais ($> 700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e por poros uniformes com diâmetros variáveis compreendidos entre 1,5 e 10 nm organizados em arranjos regulares.

O aspecto inovador do trabalho reportado diz respeito à utilização de agregados supramoleculares de surfactante organizados numa estrutura de cristal líquido como agentes estruturantes de síntese em substituição de moléculas orgânicas ou de espécies catiónicas individuais, tradicionalmente usadas na síntese dos zeólitos, conforme o ilustrado na figura 2.1 [1,4,7,9,10,14,22-24,32-36].

Na generalidade para sintetizar sílicas mesoporosas periódicas são necessários quatro reagentes, nomeadamente uma fonte de sílica, um agente estruturante, um catalisador e um solvente. A fonte de sílica determina as condições reaccionais, isto é, a utilização de fontes de sílica não moleculares, onde se incluem as sílicas fumadas, as sílicas precipitadas e os silicatos, origina a formação de um gel a partir de uma mistura heterogénea o qual é tratado hidrotérmicamente entre 348 e 453K e durante um intervalo de tempo compreendido entre horas ou dias. A concentração típica das soluções de surfactante utilizadas é de 15 a 30% (m/m). Por outro lado a utilização de fontes de sílica moleculares como o $\text{Si}(\text{OMe})_4$ e o $\text{Si}(\text{OEt})_4$ pressupõe a formação inicial de uma solução micelar homogénea com água, surfactante e catalisador, e posterior adição do alcóxido de silício. Geralmente a mesofase é formada em segundos ou minutos a uma temperatura que pode ser tão baixa como 259K. As soluções de surfactante utilizadas apresentam uma concentração na ordem dos 0,5% (m/m). Pode ainda ser adicionado um co-solvente à solução de precursor, como o metanol, para assegurar homogeneidade e maximizar o rendimento de produto [21,37].

De acordo com esta metodologia de síntese foi possível preparar e identificar três mesofases distintas de sílica pura designadas por MCM-41 (*Mobil Composition of Matter no. 41*), MCM-48 e MCM-50 [7,9,10,22,37,38]. Refira-se que alguns autores consideram ainda a existência de uma quarta mesofase denominada por octómero cúbico e a qual é um composto surfactante/sílica $(\text{surfactante.sílica}_{2.5})_8$ termicamente instável [1,4,10,22,32].

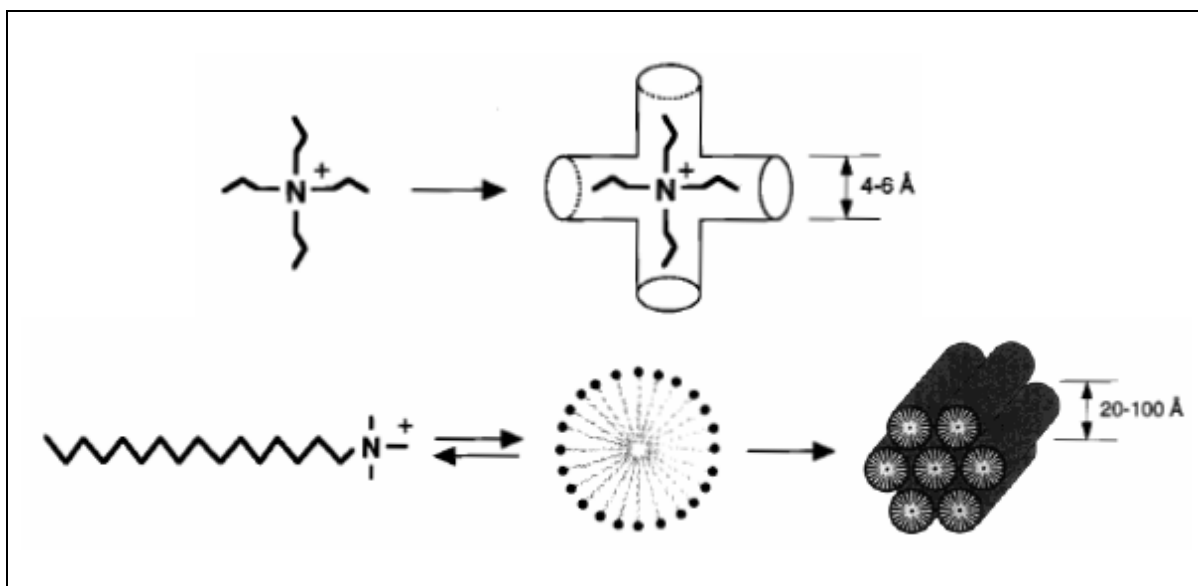


Fig.2.1. Formação de peneiros moleculares microporosos e mesoporosos, respectivamente, por recurso à utilização de moléculas individuais de agentes quaternários de cadeia alifática curta e agregados supramoleculares de agentes quaternários de cadeia alifática longa [9].

Na figura 2.2 apresentam-se as estruturas das fases finais do MCM-41 e do MCM-48 e a estrutura da mesofase lamelar assim com os correspondentes padrões de difracção de raios X. O MCM-41 exhibe uma estrutura composta por um sistema unidireccional de poros cilíndricos de dimensão constante e dispostos em arranjo hexagonal, o MCM-48 apresenta uma estrutura cúbica complexa constituída por um sistema de poros tridimensional e bicontínuo e o MCM-50 possui um sistema lamelar bidimensional de folhas de sílica intervaladas por bicamadas de surfactante [9,32,37,39]. Esta última estrutura não é termicamente estável colapsando por remoção do agente estruturante. Contudo é possível efectuar a sua estabilização por tratamentos pós-síntese [7,22,40,41]. Em todas as estruturas anteriormente descritas está patente um arranjo periódico de poros ou camadas cujas paredes ou folhas inorgânicas apresentam carácter amorfo [2,13,37,40,42,43].

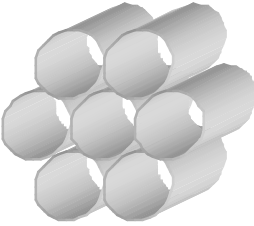
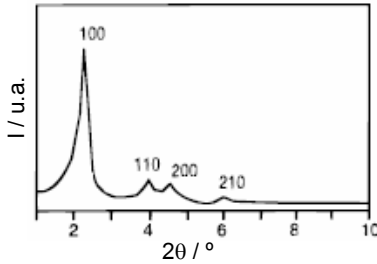

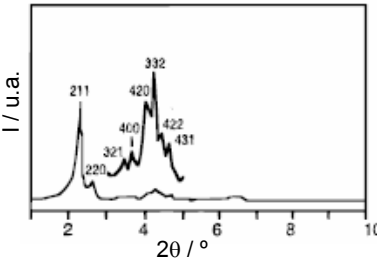
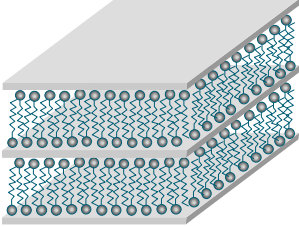
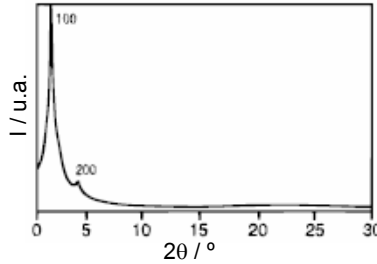
Designação	Estrutura, dimensionalidade e grupo de simetria	DRX
MCM-41	 <p>Hexagonal, 1D, $p6mm$</p>	
MCM-48	 <p>Cúbica, 3D, $la3d$</p>	
MCM-50	 <p>Lamelar, 2D, $p2$</p>	

Fig.2.2. Diferentes estruturas das mesofases de sílica pura e correspondentes padrões de difracção de raios X. Adaptado de [7,9,22,32].

De todos os materiais mesoporosos, o primeiro elemento da família M41S, o MCM-41, é o mais estudado [1,3,7]. Tal facto é devido, principalmente, à sua simplicidade estrutural e facilidade de preparação. Adicionalmente, apresenta propriedades notáveis e pouco usuais que o distinguem das restantes mesofases periódicas, tais como poros cilíndricos e uniformes, distribuição de tamanho de poros estreita, efeitos de interconectividade e constrições nos poros negligenciáveis, elevado grau de ordenamento dos poros à escala sub-micrométrica, possibilidade de dimensionar o tamanho dos poros, elevados volumes de poros ($> 0,6 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) e áreas superficiais ($700 - 1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), elevada quantidade de grupos silanol internos, elevada reactividade superficial, facilidade de modificação das propriedades superficiais, elevada estabilidade térmica, moderada estabilidade mecânica e em meio ácido [7,22,44].

O MCM-41 também é reconhecido como o sólido mesoporoso modelo mais adequado, e actualmente disponível, para estudos fundamentais no campo da adsorção [7,34,44,45].

A título de curiosidade refira-se que a sua primeira aplicação comercial, para remoção de contaminantes de efluentes, foi desenvolvida pelos laboratórios *Pacific Northwest*, e que em 1998 foi seleccionado pela revista *R&D* como um dos 100 produtos tecnológicos mais significativos [28].

A síntese dos materiais mesoestruturados M41S é, incondicionalmente, efectuada na presença de agentes estruturantes os quais são geralmente surfactantes catiónicos, aniónicos, não iónicos ou anfotéricos [7,37]. Os surfactantes são moléculas orgânicas bifuncionais que contêm um grupo hidrófilo, extremidade ou cabeça, e uma cadeia alquilo de dimensão variável com características hidrofóbicas [10,22,37]. No sistema binário surfactante-água as moléculas de surfactante actuam como componentes activos cuja estruturação varia, principalmente, em função da sua concentração. Para valores de concentração baixos existem na forma de moléculas isoladas. Com o aumento da concentração as moléculas de surfactante tendem a formar agregados de maiores dimensões, as micelas, que correspondem a configurações de energia mínima e permitem diminuir a entropia do sistema. A primeira concentração micelar crítica, cmc_1 , é definida como a concentração mínima para a qual é observada a formação de micelas esféricas enquanto que a segunda concentração micelar crítica, cmc_2 , traduz o valor de concentração mínimo para a transformação de micelas esféricas em micelas cilíndricas. Novamente, um aumento progressivo da concentração de surfactante, conduz à conversão das fases isotrópicas anteriormente referidas em fases de cristal líquido com estrutura hexagonal, cúbica ou lamelar [10,23,25,46].

O empacotamento das moléculas de surfactante em solução aquosa é determinado pelo equilíbrio entre três tipos de forças, designadamente tendência para as cadeias alquilo minimizarem o seu contacto com a água e maximizarem as suas

interacções orgânicas, interacções de Coulomb entre grupos carregados e energias de solvatação. O parâmetro crítico de empacotamento g ou CPP (do inglês, *Critical Packing Parameter*), que tem em consideração os dois primeiros tipos de interacção, é usado como primeira abordagem para prever a estrutura dos agregados de surfactante e correspondente morfologia das mesofases. Este parâmetro é definido como:

$$g = V / a_0 l_c \quad (2.1)$$

onde V é o volume total das cadeias hidrofóbicas do surfactante e das eventuais moléculas orgânicas de co-solvente ou co-surfactante existentes entre as referidas cadeias, a_0 é a área superficial efectiva dos grupos hidrófilos do surfactante nas micelas e $l_c = 1,5 + 1,265n$ (Å) é o comprimento cinético da cadeia de surfactante ou a energia elástica da curvatura.

O parâmetro g depende da geometria das moléculas de surfactante nomeadamente, do número de átomos de carbono da cadeia hidrofóbica, do grau de saturação da cadeia e do tamanho e da carga das cabeças polares do surfactante. Saliente-se que as variáveis presentes na definição de g não são constantes para um determinado surfactante mas são influenciadas pelas condições de solução como, por exemplo, força iónica, pH, concentração de co-surfactante e temperatura. Com o aumento do valor de g é esperado que as transições de fase ocorram no sentido indicado na tabela 2.1 as quais reflectem a diminuição da curvatura da superfície [2,4,10,21,23,25,33,37,47,218].

Obviamente que a razão molar surfactante/sílica é a variável crítica na formação das mesoestruturas e por variação da mesma, entre 0,5 e 2,0, é possível obter produtos com estrutura hexagonal, cúbica e lamelar [4,48].

A similaridade estrutural existente entre as diferentes mesofases de sílica e fases liotrópicas resultantes da agregação das moléculas de surfactante no sistema binário surfactante – água, aliada ao facto de ser possível dimensionar o tamanho dos poros das referidas mesofases por variação do tamanho da cadeia do surfactante ou por adição de expansores orgânicos solúveis, sugeriu o mecanismo de formação de “montagem por cristais líquidos” [5,7,13,21-23,34].

Tabela 2.1. Estrutura da mesofase vs factor de empacotamento g [10,33].

g	Estrutura da mesofase
$< 1/3$	cúbica ($Pm3n$)
$1/2$	hexagonal ($p6mm$)
$1/2 - 2/3$	cúbica ($Ia3d$)
1	lamelar

Assim, o primeiro mecanismo de formação dos materiais M41S, proposto por Beck e pelos cientistas da Mobil em simultâneo com a descoberta dos referidos materiais [5,6], designou-se, de forma abreviada, por LCT (do inglês, *Liquid Crystal Templating*). Segundo este modelo existem duas vias de formação de MCM-41 as quais são apresentadas, de forma esquemática, na figura 2.3.

A via ① pressupõe a existência, à *priori*, de uma fase de cristal líquido, isto é, que as moléculas de surfactante, $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$, se estruturam num arranjo hexagonal de micelas cilíndricas antes da adição dos reagentes (fonte de sílica e/ou alumínio). A formação da mesofase de sílica, mais concretamente do MCM-41, resulta da migração e da condensação dos aniões silicato em redor das partes hidrofílicas das micelas de surfactante anteriormente referidas [1,4,7,8,10,11,13,21,22,37]. A via ② postula que a estruturação das fases do tipo cristal líquido resulta da interacção mútua entre os aniões silicato e os cationes do surfactante presentes em solução, isto é, as espécies de silicato desempenham um papel mais activo influenciando a ordenação das micelas de surfactante no sentido da formação da estrutura cristal líquido desejada [1,4,6,21,22,37]. Em qualquer das vias as mesofases resultantes (surfactante/silicato) reproduzem integralmente a geometria das fases de cristal líquido exibidas pelos surfactantes [6,7,23].

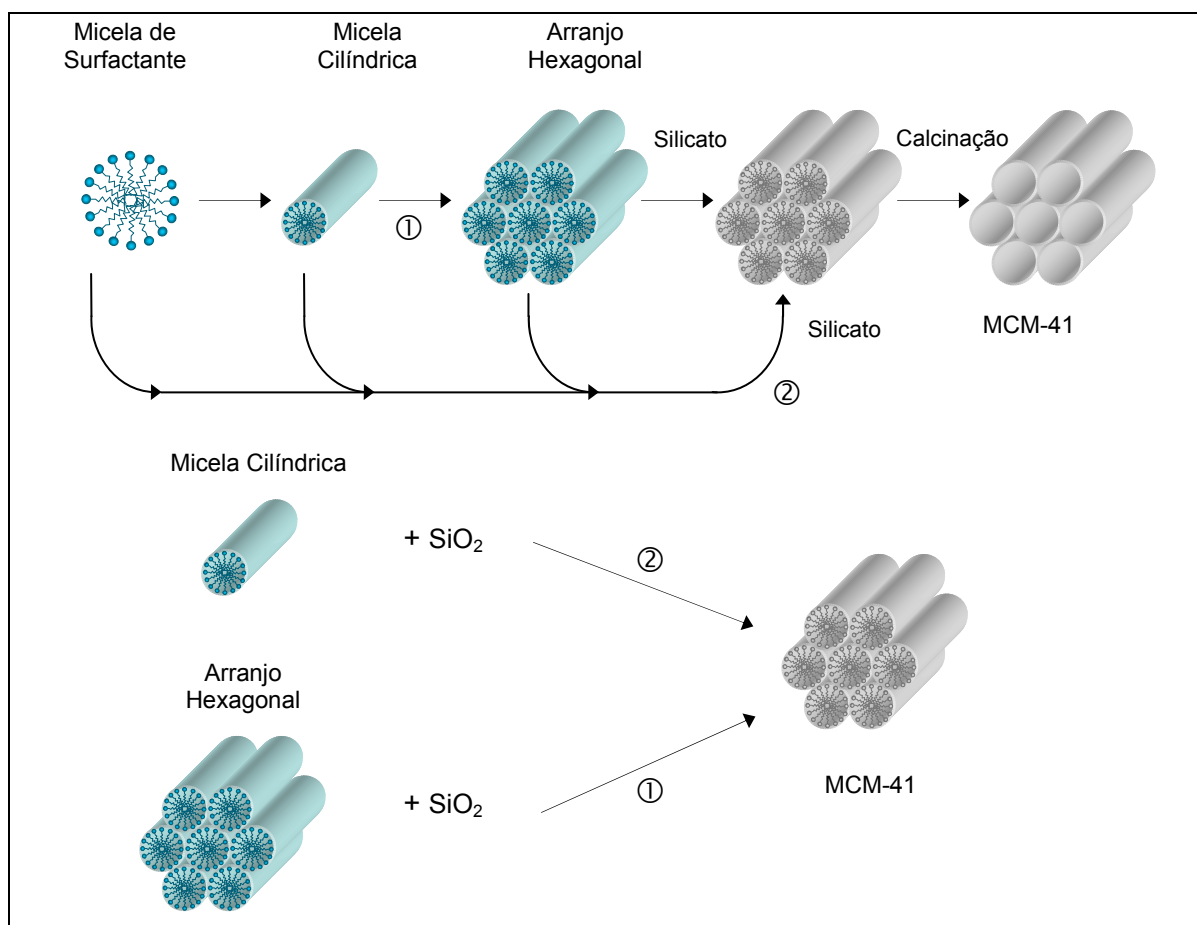


Fig.2.3. Mecanismo LCT de formação de MCM-41 proposto por Beck *et al* [6,10].

Estudos posteriores demonstraram que não é requerida a presença prévia de uma fase de cristal líquido para a formação das mesofases de sílica, inviabilizando a via ① do mecanismo LCT, em virtude de ser possível formar qualquer uma das três mesofases de sílica variando unicamente a quantidade do precursor de sílica, obter materiais mesoporosos na presença de soluções de surfactante de concentração inferior à requerida para a formação de fase de cristal líquido e até abaixo da cmc_2 , sintetizar o MCM-41 na presença de surfactantes de cadeia curta como o $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$, o qual em solução aquosa não forma micelas cilíndricas, e preparar o MCM-41 e MCM-48 a temperaturas superiores a 343K para as quais as micelas cilíndricas não são estáveis [7,10,21,37].

Por outro lado, Attard e colaboradores [45], operando em condições de síntese nas quais o surfactante, óxido de polietileno, se encontra na fase de cristal líquido, hidrolisaram o $Si(OMe)_4$ formando silicatos mesoporosos monolíticos. Neste mecanismo designado por “montagem por cristais líquidos verdadeiros”, TLCT (do inglês *True Liquid Crystal Templating Mechanism*) a formação da fase de cristal líquido é independente da adição do precursor inorgânico o que suporta a via ① do mecanismo LCT [2,22,50].

Davis, Chen e colaboradores [51] propuseram um mecanismo similar à via ② do mecanismo LCT segundo o qual a formação do MCM-41 é iniciada pela deposição de duas ou três monocamadas do precursor de silicato sobre micelas cilíndricas de agente estruturante, orientadas aleatoriamente no sistema surfactante - água. Subsequentemente a agregação espontânea destas espécies compósitas resulta na formação de uma mesoestrutura hexagonal, correspondente à configuração de energia mínima para o empacotamento de micelas cilíndricas, com ordem de longo alcance e característica do MCM-41. Tempos de síntese mais longos, temperaturas de aquecimento mais elevadas e a presença de catalisadores básicos promovem a condensação das espécies de silicato originando materiais com uma maior estabilidade [1,4,10,11,13,22,23,37,52]. Na figura 2.4 apresenta-se o mecanismo proposto pelos referidos autores.

Steel *et al* [53] postularam que, em vez da deposição das monocamadas de silicato sobre micelas cilíndricas de surfactante, os silicatos se estruturam em camadas intercaladas com uma fileira de micelas cilíndricas de surfactante. Posteriormente, o envelhecimento da mistura provocava o enrugamento e colapso das referidas camadas em redor das micelas cilíndricas conduzindo, assim, à mesofase de MCM-41. Este mecanismo de formação foi designado por “enrugamento de camadas de silicato” [4,22,23,37].

Uma das contribuições mais importantes para a elucidação dos mecanismos de formação de mesoestruturas periódicas de sílica foi a de Stucky e colaboradores [21,54,55]. Estes autores desenvolveram um modelo mecanístico de emparelhamento de

densidade de carga entre as espécies inorgânicas de natureza aniônica, espécies silicato Γ^- , e os surfactantes catiónicos, S^+ , que consiste em três etapas, designadamente:

(i) Ligação multidentada de oligómeros aniônicos de silicato às cabeças catiónicas do surfactante, que se pode encontrar na forma de moléculas isoladas ou agregado em micelas esféricas ou cilíndricas, por substituição dos contra-íons do surfactante, isto é, formação de pares iônicos inorgânicos-orgânicos; este passo resulta da acção de forças de atracção electrostáticas e é altamente favorecido sob o ponto de vista termodinâmico e cinético conduzindo à formação da mesofase liotrópica lamelar de sílica.

(ii) Polimerização das espécies de silicato na interface surfactante-silicato, como se ilustra na figura 2.5, a qual é favorecida pela elevada concentração das referidas espécies e pela compensação das suas cargas negativas, por parte do surfactante. Este passo é lento e conduz à formação de uma estrutura extensa com elevada estabilidade térmica, mecânica e hidrolítica.

(iii) À medida que o processo de condensação prossegue, diminui a densidade de carga aniônica assim como o número de cabeças catiónicas de surfactante necessárias à sua compensação. A necessidade de manter o balanço de densidade de carga com as cabeças catiónicas do surfactante, na interface surfactante-silicato, provoca uma curvatura nas camadas que transforma a mesoestrutura lamelar em hexagonal [7,10,11,21,22,24,37,54].

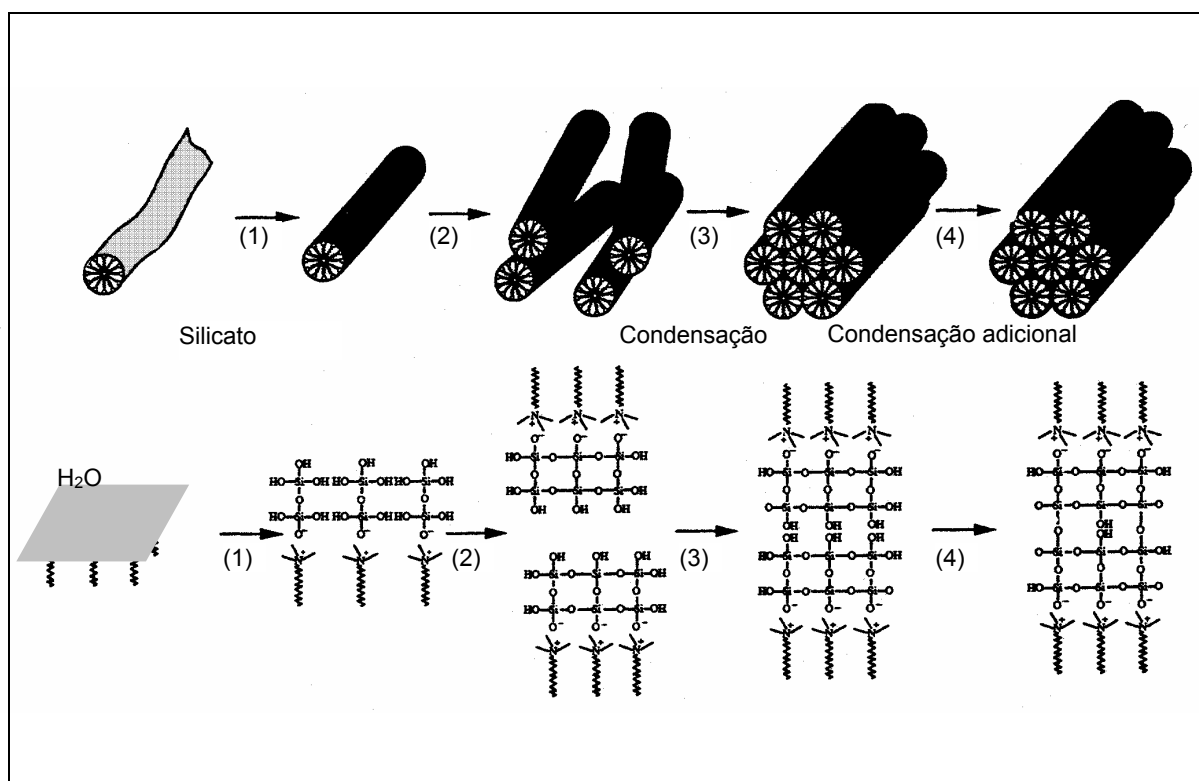


Fig.2.4. Mecanismo de formação proposto por Davis, Chen e colaboradores [10,11,51].

Na figura 2.6 apresentam-se, duas representações esquemáticas, ilustrativas do mecanismo proposto pelos referidos autores e, usualmente, designado por mecanismo de emparelhamento de densidade de carga.

Saliente-se que a natureza da mesofase obtida, propriedades e estrutura, é controlada pelo emparelhamento de densidade de carga na interface surfactante-silicato, isto é, a dinâmica de interacção dos pares iónicos inorgânicos-orgânicos governa o processo de associação. Assim, é possível obter diferentes mesofases por variação dos parâmetros de síntese, tais como composição da mistura reaccional e temperatura [11,21].

Em adição ao mecanismo de formação anteriormente referido, S^+I^- , novamente, Stucky e colaboradores [46,56,57] propuseram um mecanismo generalizado de formação de mesofases periódicas baseado no tipo específico de interacção electrostática entre um determinado precursor inorgânico, I, e a cabeça do surfactante, S [22]. De forma análoga, a via mecanística inversa S^-I^+ considera a interacção entre surfactantes aniónicos, S^- , e espécies inorgânicas catiónicas, I^+ . As duas restantes vias, $S^+X^-I^+$ ($X = Cl^-, Br^-, etc.$) e $S^-M^+I^-$ ($M^+ = Na^+, K^+, etc.$), envolvem a combinação entre espécies inorgânicas - orgânicas de igual carga, isto é, interacção entre surfactantes catiónicos ou aniónicos e correspondentes espécies inorgânicas através da mediação de iões de carga oposta [4,8,10,11,21,22,47,58].

De acordo com [2] a utilização dos mecanismos S^-I^+ e $S^-M^+I^-$ tem resultado, principalmente, em mesoestruturas de sílica lamelares ou desordenadas.

Um exemplo de aplicação do mecanismo $S^+X^-I^+$ é a preparação dos materiais designados por APM ou SBA (do inglês, respectivamente, *Acid Prepared Mesostructure* e *Santa BARbara*). Estes materiais são obtidos por utilização de um surfactante catiónico S^+ ou co-polímeros *tri-block* $(PEO)_x(PPO)_y(PEO)_x$ (do inglês *polyethylene oxide - polypropylene oxide - polyethylene oxide*), como agentes estruturantes, em condições de síntese muito ácidas ($pH \approx 2$ e inferior ao ponto isoeléctrico da sílica) nas quais as espécies silicato se apresentam na forma catiónica, I^+ , o que implica a utilização de um contraíon halogeneto, X^- , como agente tampão da repulsão das espécies com igual carga [3,22,59].

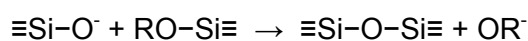
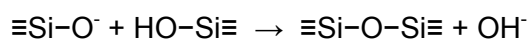


Fig.2.5. Polimerização das espécies inorgânicas de silicato [10,163].

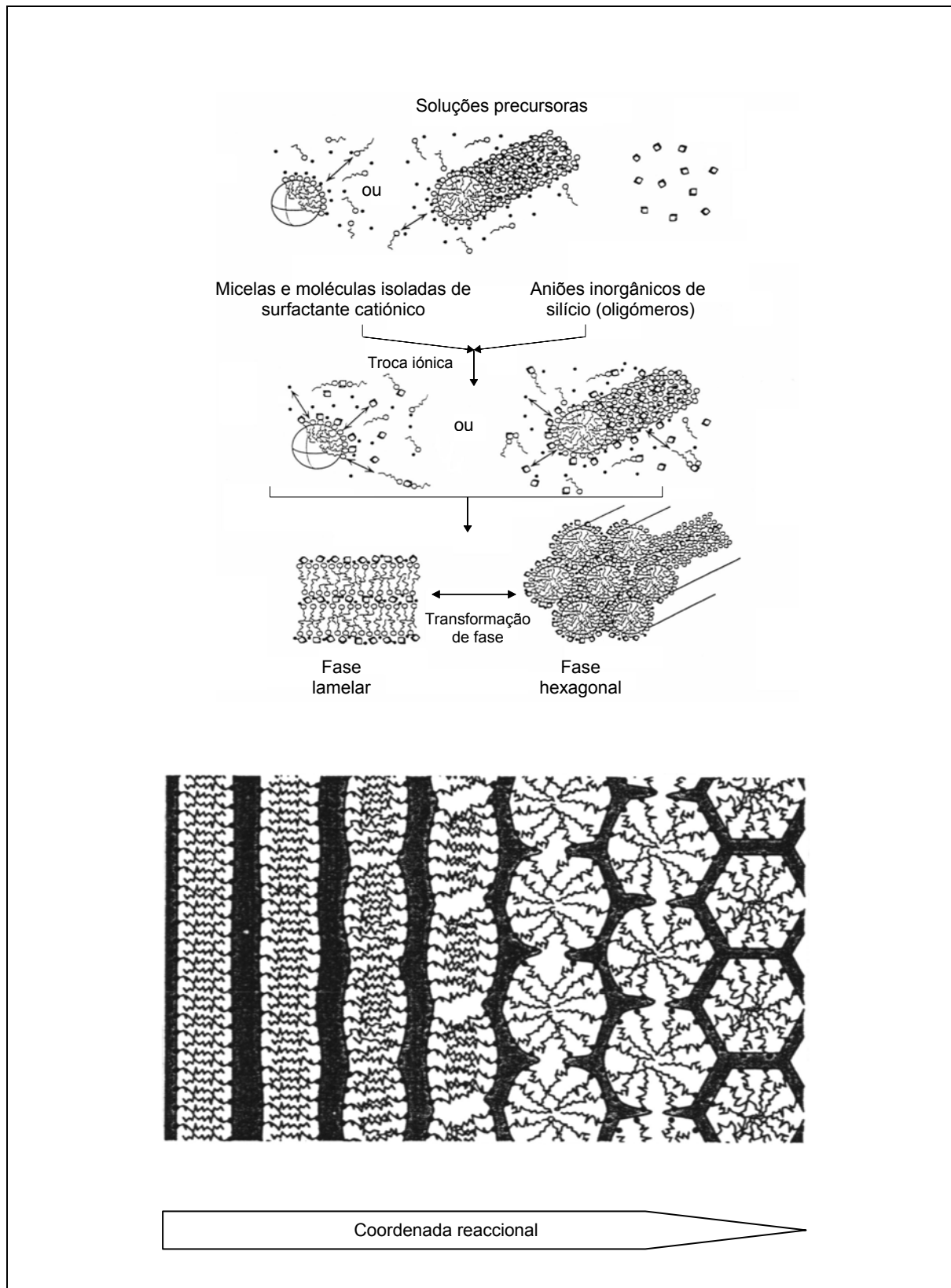


Fig.2.6. Representações esquemáticas do mecanismo de formação cooperativo de emparelhamento da densidade de carga proposto por Stucky e colaboradores [54].

Tal como já foi anteriormente referido, apenas as vias S^+I^- , S^-I^+ e $S^+X^-I^+$ do mecanismo de emparelhamento de carga proposto por Stucky *et al* [54] geram mesoestruturas de sílica porosa. No entanto este mecanismo pode ser generalizado e aplicado na síntese de outros sistemas em que existam iões capazes de sofrer policondensação, nomeadamente na preparação de óxidos metálicos. Adicionalmente o emparelhamento de densidade de carga entre o surfactante e as espécies iónicas também deve ser possível [1,4,10,21,22,25]. As primeiras tentativas de síntese de óxidos metálicos mesoestruturados foram efectuadas em 1994 [46,56] usando surfactantes catiónicos e aniónicos na presença de iões inorgânicos metálicos solúveis em água como, por exemplo, de Sb, Fe, Zn, Pb, W e Mo [22]. O controle das condições de síntese permitiu a obtenção de diferentes mesoestruturas [46]. Todavia, a esmagadora maioria dos óxidos metálicos obtidos apresentava estrutura lamelar e as poucas mesofases hexagonais e cúbicas obtidas, respectivamente, para o Sb, W e Pb, eram termicamente instáveis colapsando por remoção do agente estruturante quer por calcinação quer por extracção com solventes [4,22,60]. Posteriormente, foram sintetizadas pelas diversas vias de interacção electrostática, mesofases lamelares, hexagonais e cúbicas de aluminofosfatos e aluminoboratos, fase hexagonal de silicoaluminofosfatos, entre outras, que também revelaram ser termicamente instáveis. A instabilidade térmica característica de todas as mesoestruturas obtidas pode ser atribuída aos possíveis estados de oxidação, relativamente estáveis, dos catiões metálicos usados na preparação das estruturas em causa, pelo que podem ocorrer processos de oxidação e/ou redução durante o processo de remoção do agente estruturante. Adicionalmente a policondensação incompleta das espécies inorgânicas contidas nas paredes dos poros também pode ser responsável pela instabilidade térmica verificada [4,25,61].

O primeiro óxido mesoporoso estável de um metal de transição, TiO_2 , foi preparado por Antonelli e Ying [62] o qual exibia estrutura hexagonal, distribuição de tamanho de poro estreita e uma área superficial de $200\text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Pinnavaia e Tanev [63-65] desenvolveram mecanismos de síntese de materiais mesoestruturados baseados em interacções inorgânicas-orgânicas não iónicas. A utilização de surfactantes neutros como amins primárias, S^0 , ou não iónicos, como óxidos de polietileno, N^0 , e de precursores inorgânicos neutros, I^0 , permitiu a preparação, respectivamente, dos materiais HMS (do inglês *Hexagonal Mesoporous Silicas*) [63,64] e dos MSU-*n* (do inglês *Michigan State University material*) [140]. Nestes mecanismos, S^0I^0 e N^0I^0 , as ligações por pontes de hidrogénio são consideradas como as forças orientadoras responsáveis pela formação das mesofases.

No mecanismo de síntese assistida com ligandos, LAT (do inglês *Ligand-Assisted Templating*), representado genericamente por $S-I$, são formadas ligações covalentes dativas entre os precursores metálicos e as moléculas de agente estruturante, isto é, os

surfactantes são pré-tratados com o alcóxido metálico, na ausência de água, para formar espécies metal-surfactante com propriedades tensoactivas. A posterior adição de água, que actua como solvente e reagente, promove, respectivamente, a auto-associação das moléculas de surfactante e a hidrólise/condensação dos alcóxidos metálicos gerando mesoestruturas de elevada estabilidade térmica. É possível controlar a fase destas mesoestruturas por ajuste dos parâmetros de síntese, nomeadamente razão metal/surfactante e tamanho da cadeia do surfactante. Originalmente esta via de síntese foi desenvolvida por Antonelli e Ying [67] para a preparação de óxidos mesoporosos de nióbio e de tântalo, designados, respectivamente por Nb-TMS-*n* e Ta-TMS-*n* (do inglês *Transition - Metal oxide mesoporous molecular Sieve*) tendo encontrado expressão na preparação de outros óxidos mesoporosos de metais de transição [2,3,4,21,22]. De acordo com Taguchi e Schüth [2] também é possível preparar por esta via mesoestruturas de sílica hexagonais e lamelares.

Recentemente foi descrita, por Che et al [68,69], uma nova via de síntese de mesoestruturas de sílica denominada por AMS-*n* (do inglês *Anionic surfactant template Mesoporous Silica*) recorrendo ao uso de surfactantes aniónicos. Segundo este mecanismo a cabeça aniónica do surfactante interage com aminas ou grupos amónio, carregados positivamente, que são usados como aditivos para a co-condensação do Si(OEt)₄ [2].

Para além dos mecanismos anteriormente referidos existem ainda outros métodos de síntese de materiais mesoporos ordenados, siliciosos e não siliciosos, cuja descrição excede o âmbito do trabalho apresentado. Os mesmos são, por exemplo, referenciados e/ou descritos nos artigos de revisão de Bhatia e colaboradores [1], de Antonelli e He [67], de Zhao et al [70] e na recente publicação de Taguchi e Schüth [2].

Na tabela 2.2 resumem-se possíveis mecanismos para a síntese de diferentes tipos de materiais mesoporosos.

2.3. Propriedades Catalíticas

Os materiais mesoestruturados constituídos unicamente por sílica do tipo MCM-41 são cataliticamente inactivos sendo imperioso a introdução de heteroelementos na sua estrutura, como, por exemplo, B, Al, Fe, Ga (elementos trivalentes) e Ti, V, Sn, Zn (elementos tetravalentes) de forma a potencializar as suas aplicações como catalisadores ácidos e redox.

Tabela 2.2. Possíveis mecanismos para a síntese de diferentes tipos de materiais mesoporosos [2,218].

Agente estruturante	Interação		Condições de síntese	Exemplos
Surfactante iónico	Interacção directa (Iónica)	$\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge S^+ I^-$	Básico	MCM-41, MCM-48, MCM-50, FSM-16, KIT-1
		$\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge S^- I^+$	Neutro - Básico	(Óxidos de alumínio, ferro, chumbo, etc.) AMS
	Interacção mediada (Iónica)	$\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge S^+ X^- I^+$	Ácido	SBA-1, SBA-2, SBA-3, HMS, TLCT
		$\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge S^- X^+ I^-$	Básico	(Óxidos de alumínio, zinco, etc.)
Surfactante não iónico	(Não iónica)	$\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge S^0 I^0$	Ácido	HMS
Co-polímero		$\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge N^0 I^0$		MSU, SBA-15, TLCT
(Assistida por ligandos)	(Ligação covalente)	$\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge S-I$		Nb-TMS, Ta-TMS

Este potencial campo de aplicação já estava patente na síntese original da Mobil [5,6] onde se descrevia, em simultâneo, a preparação de silicatos e aluminossilicatos mesoporosos sendo o principal objectivo da síntese do Al-MCM-41 a sua utilização em processos de *cracking* catalítico [11].

Por outro lado, a descoberta em 1983 por Taramasso e colaboradores [71], investigadores da Enichem, do titanossilicato TS-1, notável catalisador de oxidação selectiva por peróxido de hidrogénio em condições suaves, constituiu um extraordinário avanço na catálise de oxidação. Contudo, a utilização do TS-1 é limitada à oxidação catalítica de substratos relativamente pequenos capazes de penetrar nos poros estreitos destes peneiros moleculares (abertura aproximada de 0,55 nm) [12].

O sucesso alcançado pelo TS-1 impulsionou a síntese de outros titanossilicatos microporosos com diferentes tipos de estrutura designadamente, TS-2 (MEL), Ti-ZSM-48, Ti- β (BEA), TPSO5 (AFI), Ti-ZSM-12 (MTW), Ti-MOR (MOR), Ti-ITQ-7 (ISV) e Ti-MWW (MWW) entre outros [72,73]. Por exemplo, a síntese do Ti- β [74] permitiu ampliar ligeiramente a aplicabilidade dos peneiros moleculares de titanossilicato a moléculas com diâmetro cinético inferior a 0,65 nm, nomeadamente ciclo-alcanos e ciclo-alcenos. No entanto, tal expansão ainda era manifestamente insuficiente dado que inúmeros processos catalíticos na área da química fina continuavam a ficar excluídos.

Assim a incorporação de titânio na estrutura de materiais MCM-41 cujas principais características, tais como, elevada área superficial, elevado volume poroso, diâmetros de poro relativamente largos e moldáveis entre 2 e 10 nm e estrutura muito uniforme de poros cilíndricos, permitem uma eficiente dispersão de centros catalíticos activos e selectividade de forma perfilou-se como sendo de grande interesse tecnológico e industrial.

A primeira descrição da síntese de um titanossilicato do tipo MCM-41, relativamente bem sucedida, foi publicada em 1994 por Corma, Navarro e Pariente [75]. O material em causa foi preparado com razão molar de síntese Si/Ti = 60, a partir de sílica amorfa (aerosil 200), de uma solução aquosa de hidróxido de tetrametilamónio (25% TMAOH, K+Na < 5ppm), de uma solução aquosa de brometo de hexadeciltrimetilamónio, C16TMABr, e de etóxido de titânio, Ti(OEt)₄, em condições estáticas, a 413K e durante 28 horas. Após calcinação a 813K o Ti-MCM-41 exibia, segundo os autores, estrutura hexagonal, área específica superficial BET de 936 m²g⁻¹, volume poroso de 0,49 cm³g⁻¹ e tamanho médio de poro de 2 nm e revelou ser cataliticamente activo no processo de epoxidação do 1-hexeno e do norboreno na presença de peróxido de hidrogénio. Refira-se que o difractograma apresentado revela apenas a presença de um único pico, indexado provavelmente a plano (100) num arranjo hexagonal de mesoporos cilíndricos.

Em 1995 Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar e J.M. Thomas [76] reportam a preparação de um material Ti-MCM-41 obtido por deposição pós-síntese de um composto organometálico, $(C_2H_5)_2TiCl_2$, na superfície de uma amostra precursora constituída unicamente por sílica. O material obtido revelou ser cataliticamente activo no processo de oxidação do ciclo-hexeno e do pineno na presença de hidroperóxido de *tert*-butilo, TBHP, como agente oxidante. Apesar de ocorrer desactivação do catalisador após terem decorrido os primeiros 90 minutos de reacção o mesmo podia ser rapidamente regenerado por calcinação em fluxo de oxigénio a 823K.

Estavam assim definidas as duas principais vias de preparação de titanossilicatos com estrutura MCM-41, nomeadamente síntese directa², isto é, incorporação conjunta do titânio e do silício a partir de uma mistura reaccional contendo ambos os precursores e modificação pós-síntese, isto é, deposição do metal na superfície de uma amostra de Si-MCM-41 previamente preparada, através de ligações Si-O-Ti [2,13,77,78].

Posteriormente Corma *et al* [79] apresentaram uma nova versão do procedimento experimental para a síntese de materiais Ti-MCM-41 que consistiu na permuta do precursor molecular de titânio, de $Ti(OEt)_4$ por $Ti(OPr^i)_4$, e que permitiu a obtenção de materiais com melhor ordem estrutural.

Desde então numerosos autores têm recorrido aos procedimentos de síntese descritos por Corma *et al* [75,79] e por Maschmeyer *et al* [76] visando as mais diversas aplicações catalíticas dos materiais Ti-MCM-41 conforme se ilustra na tabela 2.3. Adicionalmente foram também introduzidas novas metodologias para a preparação dos referidos materiais.

De acordo com o apresentado na tabela 2.3 verifica-se que uma das reacções de oxidação que maior interesse tem despertado na comunidade científica internacional é a reacção de epoxidação do ciclo-hexeno na presença do TBHP e o do H_2O_2 como agentes oxidantes. Tal é devido ao facto dos epóxidos constituírem uma classe de intermediários reactivos e versáteis em síntese orgânica dado que rapidamente se transformam em dióis, polióis, amino álcoois, etc., os quais constituem a base de variados produtos de consumo incluindo produtos farmacêuticos e polímeros [73,80-83].

No campo dos titanossilicatos mesoporos foram ainda preparados materiais com estrutural hexagonal, usando diferentes procedimentos de síntese, Ti-HMS [84,85] e Ti-SBA-15 [84,86-88], e com outro tipo de estrutura como, por exemplo, Ti-MCM-48 [88-95], Ti-TMS-1 [96] e Ti-TUD-1 [97].

² Alternativamente este processo pode ser designado por substituição isomórfica.

Tabela 2.3. Aplicação dos materiais Ti-MCM-41 em processos catalíticos.

Via de preparação Material	Fonte de titânio	Processo catalítico Substrato	Agente oxidante	Referência Ano
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	Ti(OEt) ₄	Oxidação 1-Hexeno, norboreno	H ₂ O ₂	[75] 1994
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	Ti(OPr ⁱ) ₄	Oxidação 2,6-DTBP Benzeno	H ₂ O ₂	[63] 1994
Deposição pós-síntese Ti-MCM-41	(C ₂ H ₅) ₂ TiCl ₂	Oxidação Ciclo-hexeno, pineno	TBHP	[76] 1995
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	Ti(OPr ⁱ) ₄	Oxidação 1-Hexeno, ciclo-hexeno, α -terpineol	H ₂ O ₂ TBHP	[98] 1995
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	Ti(OEt) ₄	Oxidação Fenilmetilsulfureto, Fenilisopentilsulfureto	H ₂ O ₂ TBHP	[99] 1996
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	Ti(OEt) ₄	Oxidação 1-Hexeno	TBHP	[100] 1996
Deposição pós-síntese Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	Ti(OPr ⁱ) ₄ (C ₂ H ₅) ₂ TiCl ₂	Oxidação Ciclo-hexeno, ciclo-octeno, <i>cis</i> -estilbeno	TBHP MPPH	[101] 1996
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	Ti(OPr ⁱ) ₄	Oxidação MMA, estireno, 2,6-DTBP	H ₂ O ₂	[102] 1996
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	Ti(OEt) ₄ Ti(OBu ⁿ) ₄	Hidroxilação Fenol Desidrogenação (F.G.) EtOH	H ₂ O ₂	[103] 1996
Deposição pós-síntese Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	Ti(OPr ⁱ) ₄ (C ₂ H ₅) ₂ TiCl ₂	Oxidação Ciclo-hexeno	TBHP MPPH	[104] 1997
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	Ti(OPr ⁱ) ₄	Oxidação Oleto de metilo	H ₂ O ₂ TBHP	[105] 1997
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	Ti(OEt) ₄	Oxidação Ciclo-hexeno	H ₂ O ₂ TBHP	[106] 1997
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	Ti(OBu ⁿ) ₄	Oxidação <i>cis</i> -Ciclo-octeno	TBHP	[107] 1997
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	Ti(OPr ⁱ) ₄	Oxidação Ciclo-hexeno	H ₂ O ₂ TBHP	[60] 1998

Tabela 2.3 (cont.). Aplicação dos materiais Ti-MCM-41 em processos catalíticos.

Via de preparação Material	Fonte de titânio	Processo catalítico Substrato	Agente oxidante	Referência Ano
Deposição pós-síntese Ti-MCM-41	$(C_2H_5)_2TiCl_2$	Oxidação Ciclo-hexeno	TBHP CuHP	[108] 1998
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41 Ti-MCM-41 sililado	$Ti(OEt)_4$	Oxidação Ciclo-hexeno	TBHP	[109] 1998
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	$Ti(OPr^i)_4$	Redução fotocatalítica (F.G.) CO_2	H_2O	[93] 1998
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	$Ti(OPr^i)_4$	Oxidação Propileno	H_2O_2	[110] 1998
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41 Ti-MCM-41 sililado	$Ti(OEt)_4$ $Ti(OBu^n)_4$	Oxidação Ciclo-hexeno, hexano, 2-penteno-1-ol	H_2O_2	[111] 1998
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41 Ti-MCM-41 sililado	$Ti(OPr^i)_4$	Oxidação 1-Octeno <i>cis</i> -Ciclo-octeno	H_2O_2	[112] 1999
Deposição pós-síntese Ti-MCM-41	$(C_2H_5)_2TiCl_2$	Oxidação Ciclo-hexeno	TBHP	[113] 1999
Via directa (S.H., mecanismo TLCT) Ti-MCM-41	$(C_2H_5)_2TiCl_2$	Oxidação 1-Octeno	TBHP	[44] 1999
Via directa (microndas) Ti-MCM-41	$Ti(OBu^n)_4$	Oxidação 2,6-DTBP	H_2O_2	[114] 1999
Deposição pós-síntese Ti-MCM-41	$Ti(OBu^n)_4$	Oxidação 2,6-DTBP	H_2O_2	[115] 1999
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41 Ti-MCM-41 sililado	$Ti(OPr^i)_4$	Oxidação Ciclo-hexeno	H_2O_2	[116] 2000
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	$(NH_4)_3(Ti(O_2)F_5)$	Oxidação D-Glucose	H_2O_2	[117] 2000
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	$Ti(OPr^i)_4$	Oxidação Álcoois insaturados	TBHP	[118] 2000
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	$Ti(OPr^i)_4$	Oxidação fotocatalítica Alcenos Sulfuretos	H_2O_2	[119] 2000

Tabela 2.3 (cont.). Aplicação dos materiais Ti-MCM-41 em processos catalíticos.

Via de preparação Material	Fonte de titânio	Processo catalítico Substrato	Agente oxidante	Referência Ano
Deposição pós-síntese				[120]
Via directa (S.H.)	$(C_2H_5)_2TiCl_2$	Oxidação	TBHP	2000
Ti-MCM-41	$Ti(OPr^i)_4$	Álcoois insaturados		[121]
				2003
Via directa (S.H.)		Oxidação		
Ti-MCM-41	$Ti(OPr^i)_4$	Álcoois insaturados	TBHP	[122]
Ti-MCM-41 funcionalizado				2000
Deposição pós-síntese		Polimerização		
Ti-MCM-41	$(C_2H_5)_2TiCl_2$	δ -Valerolactona	-	[123]
		etileno		2000
Deposição pós-síntese		Oxidação		
Ti-MCM-41	n.r.	Arilmetilsulfureto	H_2O_2	[124]
				2001
Deposição pós-síntese		Oxidação		
Ti-MCM-41	$(C_2H_5)_2TiCl_2$	<i>E</i> -2-buteno-1-ol	H_2O_2	[125]
			TBHP	2001
Via directa (S.H.)		Oxidação		
Ti-MCM-41	$Ti(OBu^n)_4$	<i>E</i> -2-buteno-1-ol	H_2O_2	[126]
				2001
Deposição pós-síntese		Oxidação		
Ti-MCM-41	$(C_2H_5)_2TiCl_2$	Ciclo-hexeno	TBHP	A556
				2001
Via directa (S.H.)		Oxidação		
Ti-MCM-41	$Ti(OPr^i)_4$	Norbornileno	TBHP	[127]
		Hidroxilação	H_2O_2	2001
		1-Naftol		
Via directa (S.H.)		Oxidação		
Ti-MCM-41	$TiCl_3$	Ciclo-hexeno	H_2O_2	[128]
				2001
Via directa (S.H.)		Hidroxilação		
Ti-MCM-41	$Ti(OPr^i)_4$	Benzeno	H_2O_2	[129]
				2001
Deposição pós-síntese		Oxidação		
Ti-MCM-41	$Ti(OPr^i)_4$	Ciclo-hexeno	H_2O_2	[130]
			TBHP	2002
Via directa (S.H.)		Oxidação		
Ti-MCM-41	$Ti(SO_4)_2$	Estireno	H_2O_2	[131]
	$TiCl_4$			2002
	$K_2TiO(C_2O_4)_2$			
	$(NH_4)TiF_6$			
Via directa (S.H.)		Oxidação		
Ti-MCM-41	$Ti(OPr^i)_4$	Benzeno	H_2O_2	[132]
				2002

Tabela 2.3 (cont.). Aplicação dos materiais Ti-MCM-41 em processos catalíticos.

Via de preparação Material	Fonte de titânio	Processo catalítico Substrato	Agente oxidante	Referência Ano
Via directa (S.H.) Via directa com adição de promotores Ti-MCM-41	Ti(OBu ⁿ) ₄	Oxidação Ciclo-hexeno Hidroxilação 1-Naftol	H ₂ O ₂ TBHP UHP	[133] 2002
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	Ti(OPr ⁱ) ₄	Oxidação Preparação de <i>N</i> -óxidos heterocíclicos	H ₂ O ₂	[134] 2002
Via directa (S.T.A.) Deposição pós-síntese Ti-MCM-41	Ti(OEt) ₄ Ti(OPr ⁱ) ₄	Isomerização do 1-buteno #	-	[135] 2002
Deposição pós-síntese Ti-MCM-41	(C ₂ H ₅) ₂ TiCl ₂	Oxidação Estireno	TBHP	[136] 2002
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	Ti(OPr ⁱ) ₄	Oxidação Ciclo-hexeno	TBHP	[137] 2003
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41 Ti-MCM-41 sililado	Ti(OPr ⁱ) ₄	Oxidação Ciclo-hexeno	H ₂ O ₂	[138] 2003
Deposição pós-síntese Ti-MCM-41	Ti(OPr ⁱ) ₄	Oxidação Ciclo-hexeno	H ₂ O ₂	[139] 2003
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	Ti(OBu ⁿ) ₄	Transesterificação # Acetoacetato de etilo, 1,3-dioxolano-4-metil-2-one	-	[140] 2003
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	Ti(OPr ⁱ) ₄	Hidroxilação Fenol	H ₂ O ₂	[81] 2003
Via directa (S.T.A.) Ti-MCM-41	(NH ₄)TiF ₆	Oxidação <i>cis</i> -Ciclo-octeno	TBHP	[141] 2004
Via directa (S.H., S.G.M.) Ti-MCM-41	Ti(OPr ⁱ) ₄	Oxidação 2-metil naftaleno (Síntese de vitamina K3)	H ₂ O ₂	[142] 2004
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	Ti(OPr ⁱ) ₄	Oxidação Estireno	H ₂ O ₂	[143] 2004
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	Ti(OPr ⁱ) ₄	Oxidação Limoneno	H ₂ O ₂	[144] 2005

Tabela 2.3 (cont.). Aplicação dos materiais Ti-MCM-41 em processos catalíticos.

Via de preparação Material	Fonte de titânio	Processo catalítico Substrato	Agente oxidante	Referência Ano
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	Ti(OBu ⁿ) ₄	Oxidação Ciclo-hexeno	H ₂ O ₂	[38] 2005
Ti-MCM-41 funcionalizado		α-terpinol		
Via directa (S.H.) Ti-MCM-41	(NH ₄) ₃ (TiO ₂ F ₅)	Oxidação Óleos vegetais	TBHP	[145] 2005

MMA: metilmetaacrilato.

MPPH: Hidroperóxido de 2-metil-1-fenil-2-propil.

2,6-DTBP: 2,6-di-*tert*-butilfenol.

S.H.: Síntese hidrotérmica.

S.T.A.: Síntese efectuada à temperatura ambiente.

S.G.M.: Método sol - gel modificado.

F.G.: Reacção em fase gasosa.

Reacção catalisada por centros ácidos.

3. Métodos de avaliação dos principais parâmetros de caracterização estrutural

3.1. Determinação de áreas superficiais e de volume poroso

3.1.1. Generalidades

A determinação das propriedades estruturais dos materiais do tipo M41S, nomeadamente, área específica superficial total, A_s , área específica externa, A_{ext} , volume poroso, V_p e raio de poro hidráulico, $r_p(H)$ envolve geralmente estudos de adsorção em fase gasosa. Originalmente o termo adsorção, introduzido por Kayser em 1881, denotava a condensação de um gás numa superfície livre em oposição ao termo absorção gasosa segundo o qual as moléculas de gás penetravam na massa do sólido adsorvente [9,16,18]. Actualmente e de acordo com a definição da IUPAC o termo adsorção define o enriquecimento de um ou mais componentes na interface gás-sólido [16]. O processo de adsorção resulta de forças de interacção entre as moléculas individuais de um gás, adsorvivo, e os átomos ou iões que constituem a superfície de um sólido, adsorvente, e as quais podem ser de natureza física ou química conduzindo, respectivamente, a adsorção física ou química. A quantidade de gás adsorvida por unidade de massa de sólido é dependente da pressão de equilíbrio, da temperatura e da natureza do adsorvivo e do adsorvente. Assim, para um determinado sistema gás-sólido mantido a uma temperatura, T , constante e inferior à temperatura crítica do adsorvivo a relação entre a quantidade de gás adsorvido, n_{ads} , por massa de adsorvente, m_s , e a pressão de relativa, p/p^0 , constitui a designada isotérmica de adsorção a qual é traduzida pela expressão (3.1) [19].

$$n_{ads} / m_s = f(p/p^0)_T \quad (3.1)$$

As isotérmicas de adsorção obtidas experimentalmente são, usualmente, apresentadas na forma gráfica e, as que resultam de adsorção física, podem ser incluídas numa das seis classes definidas pela IUPAC [16] que se apresentam na figura 3.1. As dissemelhanças na forma destes seis tipos de isotérmicas reflectem diferenças na energia de interacção gás-sólido e na porosidade dos sólidos. Determinadas gamas de tamanho de poros correspondem a efeitos de adsorção característicos que se manifestam na forma da isotérmica [146]. Tal facto constitui a base para a classificação de poros originalmente proposta por Dubinin e adoptada pela IUPAC [16]. Assim os poros podem ser classificados, quanto à sua largura, em microporos, $d < 2$ nm, mesoporos, $2 \leq d \leq 50$ nm, e macroporos, $d > 50$ nm. A largura do poro, d , corresponde ao diâmetro

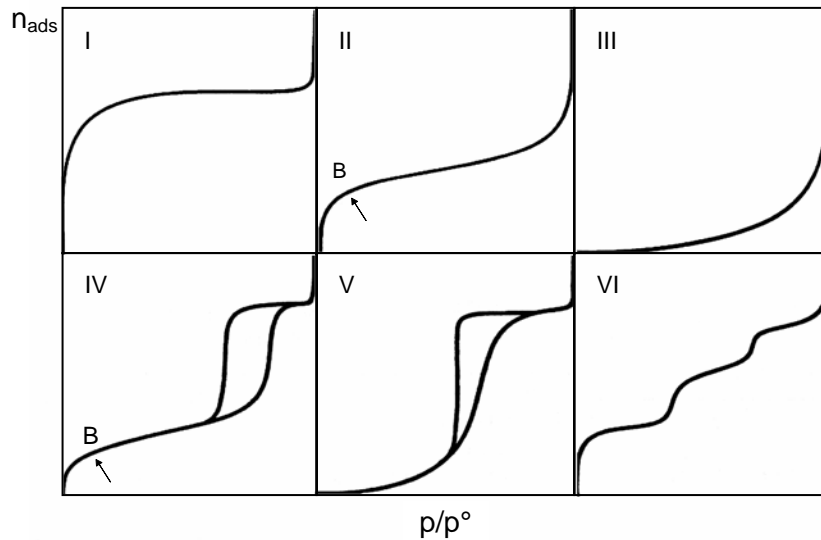


Fig.3.1. Classificação IUPAC dos seis tipos principais de isotérmicas de adsorção física em sistemas gás-sólido [16,18,19].

de um poro cilíndrico ou à distância entre as paredes de um poro em forma de fenda. No entanto, estes limites são em certa medida arbitrários dado que o mecanismo de preenchimento de poros depende da forma do poro e das propriedades do adsorvido, nomeadamente do tamanho e da polarizabilidade da molécula [146].

A isotérmica do tipo I é identificada por uma elevada quantidade adsorvida a valores baixos de pressão relativa seguida de um patamar que se prolonga até cerca de $p/p^0 = 1$ e resulta da adsorção em microporos por um processo de preenchimento de poros.

A isotérmica reversível do tipo II é a forma usual das isotérmicas obtidas em sólidos não porosos ou macroporosos. Este tipo de isotérmica representa a adsorção em mono-multicamada. O ponto B, correspondente ao início da secção intermédia quase linear da isotérmica, é considerado como indicativo do preenchimento completo da monocamada e o início da adsorção em multicamada. Se estão presentes mesoporos pode obter-se uma isotérmica do tipo IV. As isotérmicas do tipo IV são relativamente comuns, mas a forma exacta do ciclo de histerese varia consoante o sistema em causa.

A isotérmica reversível do tipo III é obtida em sólidos não porosos ou macroporosos quando a interacção adsorvato-adsorvente é fraca. Resulta de um mecanismo de adsorção associado a um processo cooperativo sem formação definida de monocamada. A isotérmica do tipo V, cuja interpretação é análoga à anterior, é obtida em sólidos micro e mesoporosos.

A isotérmica do tipo VI resulta da adsorção em multicamada numa superfície não porosa energeticamente uniforme.

Refira-se que as isotérmicas do tipo III, V e VI são relativamente pouco comuns.

A irreversibilidade das isotérmicas de adsorção verificada na região da multicamada, gama de valores de p/p^0 elevada, é, geralmente, associada à condensação capilar em estruturas mesoporosas [19,147]. Os ciclos de histerese podem exibir diversas formas consistindo a classificação da IUPAC [16] nos quatro tipos representados na figura 3.2. Apesar do efeito dos vários factores na histerese da adsorção não estar totalmente compreendido é possível, em certos casos, relacionar a forma do ciclo de histerese com a estrutura porosa específica do adsorvente [16]. Assim o ciclo de histerese do tipo H1 está geralmente associado a materiais porosos constituídos por poros de tamanho uniforme. O ciclo de histerese do tipo H2 é particularmente difícil de interpretar. Contudo pode ser associado, de forma simplista, a diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros em forma de tinteiro. Nestes casos, a distribuição de tamanho e a forma dos poros não é bem definida. O ciclo de histerese do tipo H3 é geralmente observado em agregados não rígidos de partículas lamelares ou em sólidos com poros em forma de fenda. Analogamente o ciclo de histerese do tipo H4 é frequentemente associado a poros estreitos em forma de fenda, mas, no presente caso, a isotérmica é indicativa de microporosidade [16,18,19].

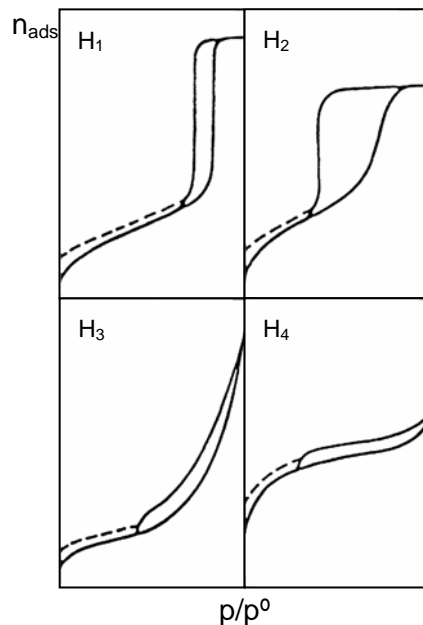


Fig. 3.2. Classificação IUPAC dos quatro tipos de ciclos de histerese [16,18,19].

3.1.2. Método BET

O método BET é o mais usado para a determinação de áreas superficiais específicas de sólidos. Baseado no modelo proposto por Brunauer, Emmett e Teller em 1938 fornece, apesar das suas limitações, uma descrição quantitativa do processo de adsorção física. Este modelo consiste numa extensão do modelo cinético de Langmuir de adsorção em monocamada para a adsorção em multicamada e considera que:

- . A superfície não porosa do sólido consiste num conjunto de centros energeticamente uniformes onde ocorre a adsorção de moléculas da primeira camada;
- . As moléculas da primeira camada actuam como centros de adsorção da multicamada que se pode iniciar antes da primeira estar completa;
- . Existe um equilíbrio dinâmico entre cada camada, ou seja, a velocidade de condensação (adsorção) das moléculas sobre uma determinada camada é igual velocidade de evaporação (desadsorção);
- . Em todas as camadas, excepto na primeira, a energia de adsorção é igual à energia molar de condensação do adsorvato;
- . As interações laterais adsorvato – adsorvato são desprezáveis;
- . Quando a pressão de equilíbrio atinge o valor da pressão de vapor do adsorvato, $p = p^0$, ocorre condensação do adsorvato na superfície do sólido e o número de camadas adsorvidas torna-se infinito.

De acordo com os pressupostos anteriormente referidos foi deduzida a equação BET cuja forma linear é traduzida pela expressão (3.2).

$$\frac{p/p^0}{n_{\text{ads}}(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m^a C_{\text{BET}}} + \frac{C_{\text{BET}} - 1}{n_m^a C_{\text{BET}}} \times \frac{p}{p^0} \quad (3.2)$$

onde n_{ads} é a quantidade adsorvida por unidade de massa de sólido à pressão relativa p/p^0 , n_m^a é a capacidade da monocamada definida como a quantidade de adsorvato que pode ser acomodada numa única camada molecular completamente preenchida, adsorvida na superfície de 1g de sólido, e $C_{\text{BET}} \approx e^{(E_1 - E_L)/RT}$, em que E_1 e E_L correspondem, respectivamente, à energia molar de adsorção na primeira camada e à energia molar de condensação do adsorvato, é a constante BET.

Assim a representação BET, $(p/p^0)/(n_{\text{ads}}(1-p/p^0))$ em função de p/p^0 , permite obter n_m^a . Por sua vez, conhecendo o valor da área efectiva de uma molécula de adsorvato na monocamada, σ^1 , é possível determinar o valor da área específica BET do adsorvente, A_{BET} , de acordo com a expressão (3.3).

¹ Para o azoto a 77K, o valor σ usualmente assumido é de 0,162 nm² e é obtido a partir da densidade do líquido, assumindo um empacotamento hexagonal de moléculas na monocamada.

$$A_{\text{BET}} = n_m^a \sigma N \quad (3.3)$$

em que N é o número de Avogadro.

Apesar da sua extensa utilização a aplicabilidade da equação BET tem sido questionada devido aos pressupostos e simplificações inerentes ao modelo BET e que incluem a consideração da superfície ser energeticamente uniforme e o facto de não serem consideradas interações laterais adsorvato – adsorvato. Não obstante a referida equação pode ser aplicada com bastante sucesso a isotérmicas do tipo II ou IV, permitindo a determinação de valores de área específica do sólido relativamente rigorosos.

Segundo a IUPAC [17,100] a utilização da equação BET para a determinação de áreas superficiais deve ser limitada à adsorção de azoto a 77K e a valores de pressão relativa compreendidos entre 0,05 e 0,3, excepto no caso de sólidos com áreas específicas menores do que $2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. No entanto, verifica-se frequentemente que a gama de pressão relativa em que esta equação é aplicável (zona linear da representação $(p/p^0)/(n_{\text{ads}}(1-p/p^0))$ em função de p/p^0) é inferior à proposta. Para os materiais MCM-41 a equação de BET apenas é válida, geralmente, para valores de pressão relativa inferiores a 0,12.

3.1.3. Método α_s

O método α_s foi desenvolvido por Kenneth Sing [18] e consiste numa variante do método t proposto por Lippens e de Boer. Os métodos empíricos de análise de isotérmicas, nos quais se inclui o método α_s , permitem obter informação sobre as propriedades estruturais de materiais porosos por comparação da isotérmica experimental determinada na amostra a analisar com uma isotérmica padrão, ou seja, uma isotérmica do mesmo adsorvato, na forma reduzida, obtida num material de referência não poroso e quimicamente similar à amostra em análise [18,19].

No método em causa o processo de comparação é efectuado representando, para o mesmo valor de p/p^0 , a quantidade adsorvida na amostra em estudo, n_{ads} , em função da adsorção na referência, expressa como uma quantidade reduzida, a qual é designada por α_s e definida como a razão entre a quantidade adsorvida a uma dada pressão e a quantidade adsorvida a $0,4p^0$, conforme o apresentado na expressão (3.4).

$$\alpha_s(p/p^0) = \frac{n_{\text{ref}}(p/p^0)}{n_{\text{ref}}(0,4)} \quad (3.4)$$

Se a amostra a analisar for não porosa e apresentar propriedades químicas análogas às do material de referência, ou seja, se apenas diferir no valor de área

superficial, a representação n_{ads} em função de α_s para o mesmo valor de p/p^0 , será linear com declive S_s e ordenada na origem nula. A área superficial específica total do sólido, A_s , é determinada com base na expressão (3.5) [19].

$$A_s = \frac{A_{ref}}{n_{ref}(0,4)} \cdot S_s \quad (3.5)$$

Na generalidade as representações α_s obtidas para a maioria dos materiais evidenciam desvios à linearidade devido à existência de porosidade, figura 3.3.

No caso dos materiais mesoporosos verifica-se, para valores elevados de p/p^0 , desvios positivos à linearidade em consequência do processo de condensação capilar nos mesoporos do material em estudo. A parte linear desta representação pode ser extrapolada para o eixo das ordenadas e o volume correspondente ao sistema de mesoporos, V_p , pode ser determinado por conversão da quantidade adsorvida correspondente à ordenada na origem, n_{ads} , e admitindo que a densidade do adsorvato é igual à densidade do adsorvato líquido à mesma temperatura, ρ_L , expressão (3.6). O declive da referida região linear permite ainda calcular a área específica correspondente à superfície externa, A_{ext} , a partir da expressão (3.5). Para valores baixos de p/p^0 a parte inicial da representação α_s é uma recta com ordenada na origem nula e, por conseguinte, a área superficial específica total do sólido, A_s , correspondente aos mesoporos e à superfície externa, é determinada de acordo com expressão (3.5) [18,19].

$$V_p = \frac{n_{ads} \cdot M}{\rho_L} \quad (3.6)$$

Para os materiais microporosos ocorrem desvios negativos à linearidade, a valores baixos de p/p^0 , devido ao preenchimento dos microporos. A valores mais elevados de p/p^0 a representação α_s é linear e apresenta ordenada na origem. A parte linear desta representação permite obter o volume dos microporos, por conversão da quantidade adsorvida correspondente à ordenada na origem, e a área superficial específica externa a partir do declive.

É de referir que uma estimativa do volume específico total, definido como a soma dos volumes correspondentes aos microporos e mesoporos por unidade de massa, pode ser obtida a partir da quantidade adsorvida a um valor fixo de pressão relativa, 0,9 ou 0,95 p^0 , admitindo que a densidade do adsorvato é igual à densidade do adsorvato líquido. Este procedimento baseia-se na regra de Gurvitsch e é de extrema utilidade dado que permite comparar isotérmicas obtidas em diferentes sistemas adsorvente-adsorvato, para os quais não existem isotérmicas padrão, o que impossibilita a aplicação dos métodos

comparativos. No entanto, o volume total poroso obtido por este método não é rigoroso uma vez que também inclui a quantidade adsorvida na superfície externa obtendo-se, por isso, valores superiores aos determinados pelo método α_s [17,19].

Saliente-se que o método α_s não é restrito à adsorção de azoto a 77K e pode, em princípio, ser aplicado a qualquer sistema de adsorção física gás-sólido independentemente do tipo de isotérmica [18].

Apresenta como principais vantagens, em relação a outros métodos empíricos de comparação como o método t, o facto de permitir obter directamente a partir dos dados de adsorção o volume específico poroso e a área específica superficial total da amostra a analisar sem ser necessário determinar a capacidade da monocamada da referência e o valor de σ do adsorvato em questão. É suficiente conhecer a área específica do material referência que pode ser obtida por outra via como, por exemplo, a partir da isotérmica de adsorção de azoto a 77K. Adicionalmente pode ser usado para verificar a validade da área específica superficial BET [19,146].

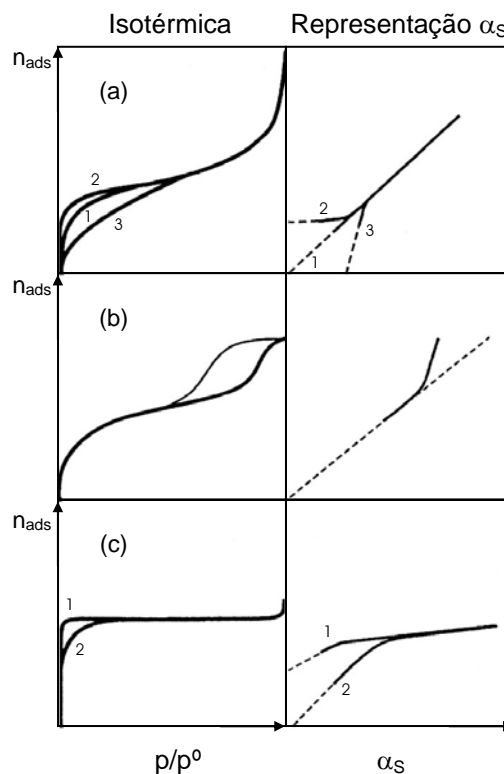


Fig.3.3. Efeito da porosidade em hipotéticas isotérmicas de adsorção e correspondentes representações α_s : (a) sólido não poroso; (b) sólido mesoporoso; (c) sólido microporoso: (1) ultramicroporoso e (2) supermicroporoso [18].

3.2. Determinação de d_{hkl} e de a_0

A difracção de raios X constitui um poderoso meio de investigação de substâncias cristalinas. Pode dizer-se que a sua descoberta, em 1912 por Max von Laue [148], desempenhou um papel fundamental no esclarecimento da estrutura interna da matéria. Como técnica analítica, a difracção de raios X permite uma larga gama de aplicações, das quais se destacam a análise de fases (identificação e determinação quantitativa das fases constituintes de um material, avaliação do grau de cristalinidade e avaliação do tamanho de cristais de um metal policristalino), a análise de texturas (análise qualitativa e quantitativa da distribuição das orientações das cristalites dentro de uma fase) e a análise de tensões internas em metais [149].

Numa substância cristalina os iões, átomos ou moléculas, dispõem-se numa rede tridimensional. Dado que as distâncias reticulares são da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda da radiação X, um cristal actua como uma rede de difracção dos raios X. Em determinadas condições, os electrões de cada átomo difundem a radiação de modo coerente o que dá origem a que, em certas direcções, as ondas difundidas estejam em fase simultaneamente. Este fenómeno complexo foi formulado por Sir William Bragg numa relação geométrica simples, pouco tempo depois da descoberta da difracção de raios X, considerando que a difracção de raios X pode ser representada como a reflexão por um conjunto de planos atómicos paralelos. Esta relação, denominada por Lei de Bragg, é traduzida pela equação (3.7).

$$\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (3.7)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} a distância interplanar ou distância reticular entre planos de índices de Miller hkl e θ o ângulo formado pela direcção do feixe incidente e os planos.

No método de pós, idealizado independentemente na Alemanha por Debye e Scherrer em 1916 e nos Estados Unidos por Hull em 1917, usado no presente trabalho, o feixe de raios X atinge uma amostra na forma de pó finamente dividido com cristais arranjados ao acaso em todas as orientações possíveis e, conseqüentemente, os vários planos de rede estão também presentes em todas as orientações possíveis.

A equação de Bragg mostra como por medidas de ângulos de difracção se podem calcular as distâncias interplanares quando se conhece o comprimento de onda dos raios X utilizados [149].

Apesar das paredes dos materiais M41S serem amorfas o facto de possuírem poros em arranjos regulares possibilita a sua identificação e caracterização por difracção de raios X.

No caso dos materiais do tipo MCM-41 as distâncias entre planos, d_{hkl} , obtidos a partir dos difractogramas de raios X, permitem determinar o parâmetro da célula unitária, a_0 , recorrendo à relação estabelecida para uma célula unitária hexagonal [54]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a_0^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.8)$$

Onde h, k e l são os índices de Miller e tendo em consideração que apenas são observadas reflexões correspondentes a planos de índices de Miller hk0.

Se os materiais do tipo MCM-41 forem bem estruturados os valores obtidos de a_0 deverão ser iguais para qualquer d_{hkl} .

3.3. Determinação de raio de poro

3.3.1. Método “hidráulico”

O método “hidráulico” permite determinar o denominado raio de poro hidráulico, $r_p(H)$, com base em considerações geométricas entre área e volume de um poro. Considerando que a estrutura dos materiais MCM-41 é constituída por poros cilíndricos de tamanho uniforme e que não se intersectam, e que a área e o volume de um poro são, respectivamente, iguais a $2\pi r_p L$ e $\pi r_p^2 L$, o raio de hidráulico, $r_p(H)$, pode ser determinado a partir da expressão (3.9) [16,19,45,150-154].

$$r_p(H) = \frac{2V_p}{A_p} \quad (3.9)$$

onde V_p e A_p são, respectivamente, o volume específico poroso e área específica superficial dos poros. Atendendo ao facto da área específica superficial dos poros ser igual à diferença entre a área específica superficial total, A_s , e a área específica externa, A_{ext} , a expressão (3.9) pode ser apresentada na seguinte forma:

$$r_p(H) = \frac{2V_p}{A_s - A_{ext}} \quad (3.10)$$

Os valores de volume específico poroso, área específica superficial total e a área específica externa são usualmente estimados a partir dos resultados do método α_s .

3.3.2. Método geométrico

O método geométrico permite determinar o denominado raio de poro geométrico, $r_p(G)$, dos materiais MCM-41 a partir do modelo hexagonal de arranjo estrutural de poros cilíndricos, figura 3.4, e dos valores de parâmetro de célula unitária e de volume específico poroso obtidos, respectivamente, a partir da análise dos difractogramas de raios X e dos resultados do método α_s .

Com base em considerações geométricas a aplicação do referido modelo conduz à seguinte expressão [1,16,44,45,150-156]:

$$r_p(G) = a_0 \sqrt{\frac{\sqrt{3}}{2\pi} \left(\frac{\rho_{sil} V_p}{1 + \rho_{sil} V_p} \right)} \quad (3.11)$$

onde a_0 é o parâmetro de célula unitária, ρ_{sil} é a densidade da sílica que constitui as paredes dos poros e V_p é o volume específico poroso. O valor normalmente usado para a densidade da sílica é o correspondente à sílica amorfa, $2,2 \text{ gcm}^{-3}$.

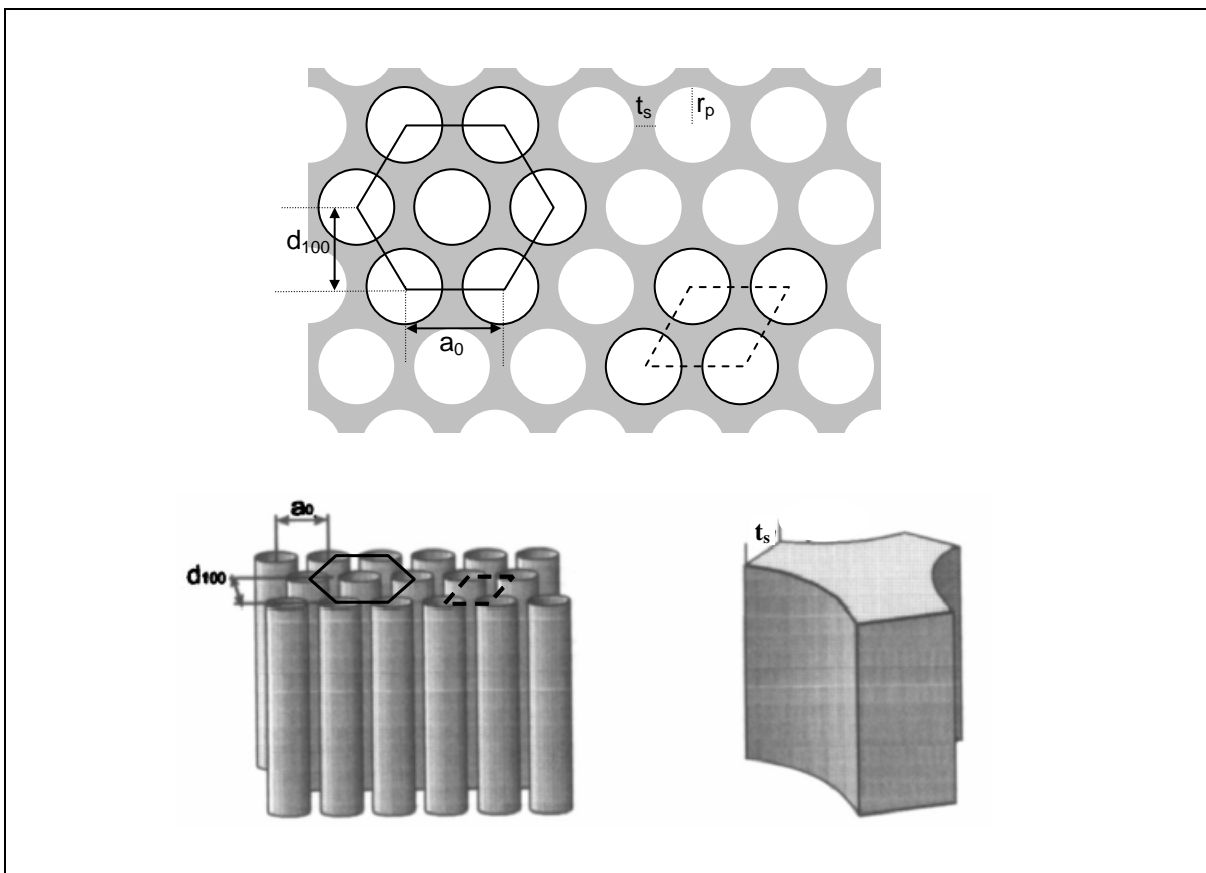


Fig.3.4. Modelo para a estrutura de MCM-41 com definição de célula unitária hexagonal (cheio) e primitiva (tracejado). (a) Bidimensional, plano (001), adaptado de [153,157-159] e (b) Tridimensional, adaptado de [152].

De acordo com o modelo anteriormente apresentado é também possível determinar a espessura das paredes dos poros, t_s , a partir da expressão (3.12).

$$t_s = a_0 - 2r_p \quad (3.12)$$

3.3.3. Método baseado no conceito de condensação capilar: Equação de Kelvin

A equação de Kelvin (3.13) traduz quantitativamente o conceito de condensação capilar associado ao processo de adsorção em mesoporos [16,17,18,19,153,159].

$$\ln \frac{p}{p^0} = - \frac{2\gamma V_L}{RT} \frac{1}{r_m} \quad (3.13)$$

onde γ e V_L são, respectivamente, a tensão superficial e o volume molar do adsorvido líquido e r_m é o raio de curvatura médio do menisco definido como $1/r_m = 1/2(1/r_1+1/r_2)$. Esta equação traduz a relação entre o raio de curvatura do líquido condensado no poro e a pressão de vapor. Contudo, para determinar raios de poro a partir da referida equação, é necessário ter em consideração que o processo de condensação nos mesoporos ocorre após se ter formado nas paredes um filme de moléculas adsorvidas. Assim, o raio efectivo acessível à condensação capilar designado por raio de Kelvin, r_K , ou raio interno do poro é reduzido pela espessura estatística do filme de moléculas adsorvidas na parede do poro, t , conforme o ilustrado na figura 3.5 [18,19].

A aplicação da equação de Kelvin implica ainda a definição da forma do poro e da geometria do menisco [18]. Para um poro cilíndrico e um menisco hemisférico, a relação entre o raio de curvatura do menisco e o raio de Kelvin é traduzida pela expressão (3.14).

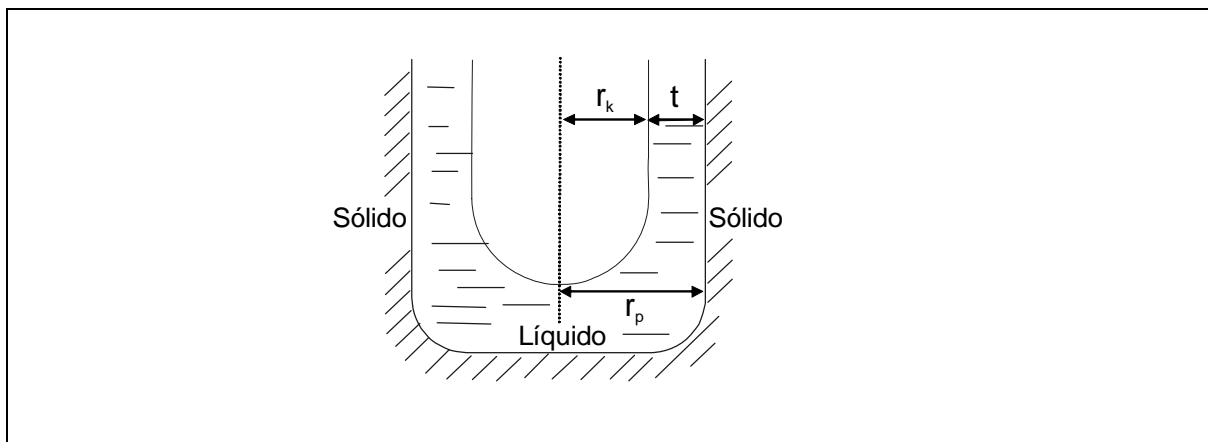


Fig.3.5. Relação entre o raio de Kelvin, r_K , e o raio de poro, r_p , em mesoporos cilíndricos [19].

$$r_K = r_m \cos \theta \quad (3.14)$$

onde θ é o ângulo de contacto entre o filme de moléculas adsorvidas e o adsorvato condensado e pode assumir valores compreendidos entre 0 e 180°, dependendo do sistema em estudo. Na prática o valor do ângulo de contacto é extremamente difícil de determinar e, por questões de simplificação, admite-se que $\theta = 0$. Consequentemente, o raio de Kelvin é igual ao raio de curvatura do menisco e pode ser calculado directamente a partir da equação de Kelvin [18].

O raio do poro de materiais MCM-41 pode assim ser obtido para um determinado valor de pressão relativa, a partir da expressão (3.15), e considerando que, para poros cilíndricos abertos, o menisco é hemicilíndrico durante a condensação e hemisférico durante a evaporação [18].

$$r_p = -\frac{f\gamma V_L}{RT \ln(p/p^0)} + t \quad (3.15)$$

em que f é um factor determinado pela geometria do menisco ($f = 1$ para um menisco hemicilíndrico e $f = 2$ para um menisco hemisférico). Os valores de t são derivados a partir dos dados de adsorção determinados, usando o mesmo adsorvativo, num material de referência não poroso e quimicamente similar à amostra em análise [16,17].

Saliente-se que a equação de Kelvin constitui a base de vários métodos de determinação de raio de poro e distribuições de tamanho de poro para sólidos mesoporosos, designadamente método BJH (Barrett, Joyner e Halenda) e método KJS.

Alguns trabalhos publicados têm demonstrado que dos três métodos anteriormente referidos resultam diferentes estimativas de valores de raio de poro. Por exemplo, Carrott *et al* [45] efectuaram um estudo comparativo de diferentes métodos de análise de isotérmicas de azoto a 77K visando a obtenção de raios de poro em materiais MCM-41. O estudo em causa pretendeu testar e avaliar os diferentes métodos tendo em conta não só o rigor de determinação do parâmetro estrutural em causa mas também a facilidade de cálculo.

Nesse estudo os valores de raio de poro obtidos pelo método geométrico são praticamente coincidentes com os resultados obtidos por NLDFIT que actualmente são considerados, pela comunidade científica internacional, como os mais correctos. Atendendo ao facto dos cálculos de NLDFIT não serem acessíveis para a maioria dos investigadores a utilização do método geométrico perfila-se como uma boa opção desde que se verifiquem alguns requisitos, nomeadamente, os materiais em estudo devem apresentar elevada regularidade estrutural, os resultados de DRX devem apresentar

picos bem definidos e elevada fiabilidade na determinação dos correspondentes ângulos e, conseqüentemente, no valor de a_0 , a fracção amorfa de material deve ser negligenciável e deve ser utilizado o valor adequado para a densidade das paredes dos poros.

Apesar da extrema utilidade do método geométrico é importante ter em consideração que, caso não se verifiquem as condições anteriormente referidas, o mesmo pode levar a valores incorrectos para o raio de poro. Adicionalmente o valor de raio de poro estimado, $r_p(G)$, é um valor médio estatístico não sendo possível obter informação sobre a distribuição de tamanho de poros em redor deste valor. Refira-se que para os materiais MCM-41 com elevada regularidade estrutural este facto não é particularmente relevante dado que apresentam distribuições de tamanho de poro estreitas.

A comparação dos valores de $r_p(H)$ com os obtidos por NLDFIT revelou que os primeiros subestimam o valor de r_p , o que implica a utilização de um valor de área efectiva para a molécula de azoto na monocamada, σ_{N_2} , inferior ao valor normalmente considerado de $0,162 \text{ nm}^2$, calculado a partir do valor de densidade normal do líquido, por forma a obter valores de $r_p(H)$ fidedignos.

O método hidráulico, à semelhança do método geométrico, apenas permite obter um valor de raio de poro médio estatístico. No entanto, este método apresenta algumas vantagens em relação ao método geométrico na medida em que os valores de raio de poro obtidos, $r_p(H)$, não são afectados pela presença de material amorfo, por possíveis erros envolvidos na determinação da massa do sólido nem por incertezas nos valores de a_0 e de densidade das paredes dos poros. Assim, desde que se definam adequadamente os parâmetros utilizados no cálculo das grandezas envolvidas, V_p e A_s , nomeadamente os valores de σ_{N_2} e ρ_{N_2} , o método hidráulico permite obter valores rigorosos de raio de poro médio.

Finalmente é bem sabido que a aplicação da equação de Kelvin subestima consideravelmente os valores de raio de poro inferiores a $7,5 \text{ nm}$ tornando-se menos exacta à medida que diminui o tamanho do poro [160].

3.4. Análise da natureza e da coordenação do titânio na estrutura dos materiais Ti-CM-41 por espectroscopia de ultravioleta-visível de reflectância difusa

A espectroscopia de ultravioleta-visível de reflectância difusa, UV-Vis DR, é uma das técnicas mais frequentemente utilizadas para caracterizar a natureza e a coordenação das espécies de titânio presentes nos peneiros moleculares de titanossilicato [11,78,84,131,132,137,143,161-170]. Refira-se que estes materiais exibem uma complexa absorção na gama dos 200 - 410 nm.

Os iões Ti^{4+} isolados e tetracoordenados na matriz dos peneiros moleculares de titanossilicato apresentam uma banda de absorção indicativa do processo de transferência de carga, nas unidades isoladas de $Ti(OSi)_4$ ou $Ti(OSi)_3(OH)$, do ligando oxigénio, para uma orbital não ocupada do ião metálico central, Ti^{4+} (LMTC). Esta transferência de carga é traduzida pela equação (3.16) [113,165,171].



De acordo com Thomas *et al* [166,168,171] corresponde à primeira transferência de carga de Laporte permitida, para os complexos TiX_4 , e está relacionada com a deslocação electrónica $\pi t_1 \rightarrow de$ e $(\pi + \sigma) t_2 \rightarrow de$ ou $\pi t_1 \rightarrow d_{t_2}$. A atribuição da referida banda de absorção para os materiais Ti-MCM-41 não é consensual como se pode verificar na tabela 3.1, onde se apresenta o resumo dos valores de comprimento de onda atribuídos e as respectivas referências bibliográficas, embora actualmente seja usual considerar o valor de 220 ± 10 nm [140,172].

Saliente-se que os espectros de absorção de UV-Vis DR dos peneiros moleculares de titanossilicato com estrutura mesoporosa, nomeadamente dos Ti-MCM-41 e dos Ti-HMS, são ligeiramente diferentes dos dos peneiros moleculares de titanossilicato com estrutura microporosa, TS-1, TS-2 e Ti- β [78,102,143,163,168,173]. Tal facto é traduzido pelo ligeiro desvio da posição da banda de absorção LMCT anteriormente referida, a qual ocorre a 210 nm para TS-1 e TS-2 e na gama de 205-220 nm para Ti- β (F), e ainda pelo carácter mais largo da referida banda e da banda situada na região de 260 a 270 nm. Estes parâmetros podem ser indicativos da presença de titânio isolado em coordenação tetraédrica distorcida ou em coordenação octaédrica distorcida devida à ligação de duas moléculas de água [79,84,98,102,108,113,120,121,161,163,166,168,170-172,174-178] verificando-se também com outros adsorvatos como, por exemplo, NH_3 [108,120,170,171]. Zhang *et al* [102] observaram um desvio pouco significativo, para valores de comprimento de onda inferiores, por desidratação térmica, sendo plausível que a maioria das espécies de titânio nos Ti-MCM-41 e nos Ti-HMS esteja isolada e em coordenação tetraédrica distorcida. Este ambiente distorcido é consequência directa do

carácter amorfo das paredes porosas as quais contêm uma variedade de ângulos de ligação Ti-O-Si [102,143,163].

Adicionalmente, a presença de uma fracção significativa de titânio com número de coordenação superior a quatro nos peneiros moleculares de titanossilicato mesoporosos pode ser associada a características texturais e químicas dos referidos materiais, tais como, elevada área superficial, diâmetro de poro na gama meso, diminuta ordem cristalográfica das paredes dos poros e carácter hidrofílico das mesmas. Estes factores conduzem a uma maior capacidade de adsorção de água e são, provavelmente, responsáveis pelo aumento da hidratação observada nos centros de titânio dos Ti-MCM-41 e dos Ti-HMS quando comparados com os peneiros moleculares de titanossilicato microporosos [102,163]. Tal facto constitui mais uma diferença que também se reflecte no espectro de absorção de UV-Vis DR.

O Ti-MCM-41, tal como os restantes peneiros moleculares de titanossilicato, contêm frequentemente titânio penta e hexacoordenado e em localização extra-rede originando bandas de absorção, compreendidas entre 240 e 300 nm. Assim, a gama intermédia do espectro de UV-Vis DR é composta por uma sobreposição de sinais cuja atribuição é extremamente complexa e algo controversa. De facto, nesta região, o máximo de absorção depende não só do estado de coordenação do titânio, o qual pode ser facilmente alterado pela presença de moléculas de água, como se ilustra na figura 3.6, ou de outro adsorvato, mas também do tamanho e da dispersão das partículas de TiO₂ [24,84,98,102,113,120,121,163,166,168,171,172,176,177].

Na tabela 3.2 ilustram-se as possíveis atribuições das bandas de absorção situadas na gama “intermédia” do espectro de UV-Vis DR para os materiais Ti-MCM-41. Repare-se na grande disparidade dos valores de comprimento de onda imputados ao mesmo factor, como, por exemplo, a atribuição das bandas a 215, 230 e 300 nm ao titânio coordenado octaedricamente, e ainda na atribuição do mesmo valor de comprimento de onda a distintas causas havendo, por vezes, intersecção com a banda referente ao titânio isolado e tetraordenado, anteriormente discutida.

No entanto, é permissível discernir uma banda muito ténue, frequentemente classificada como ombro, situada a 260-280 nm, e a qual pode ser atribuída a titânio coordenado octaedricamente devido à inserção de duas moléculas de água, às espécies de titânio penta e hexacoordenadas parcialmente polimerizadas, isto é, dímeros e oligómeros contendo ligações Ti-O-Ti e pertencentes à fase amorfa TiO₂-SiO₂ [15,24,84,102,110,121,128,131,140,163,166,171,185], e ainda à existência de nanodomínios de TiO₂ [78,84,121,166,174]. De acordo com T. Maschmeyer *et al* [166], e tal como já foi referido, esta banda de absorção depende fortemente do tamanho dos nanodomínios de TiO₂ presentes nos peneiros moleculares de titanossilicato, para nanodomínios com diâmetros inferiores a 10 nm. Esta dependência é atribuída ao efeito

Tabela 3.1. Valores de comprimento de onda atribuídos à banda de absorção correspondente LMCT, de titânio isolado e tetracoordenado na matriz do silicato, no espectro de UV-Vis DR de materiais Ti-MCM-41 e respectivas referências bibliográficas.

$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	Referência
200	[174,179]
205	[99,176]
210	[11,75,78,114,167]
190-210	[117]
213	[140]
215	[143]
218	[176]
220	[15,24,78,79,87,102,115,120,127,128,133,139,172,177,180-186]
210-220	[84,98]
210-240	[121]
220-230	[122,187]
< 230	[105,110,113,137,166]
230	[163,171,188]
< 240	[121]
< 250	[161]
265	[169]
< 280	[118]

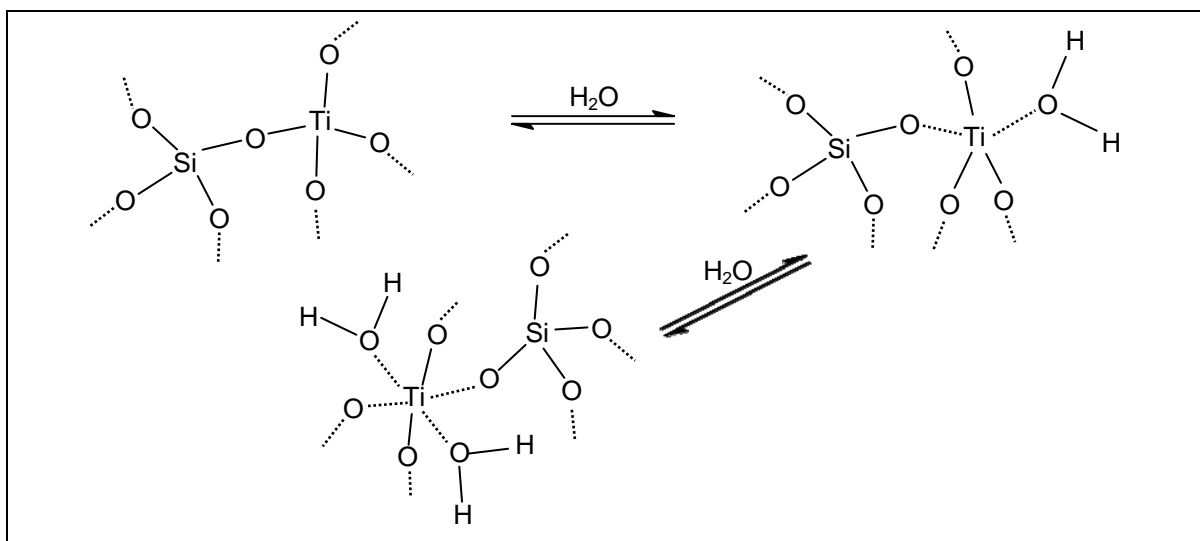


Fig.3.6. Expansão da esfera de coordenação do titânio, de tetra- para octaédrica distorcida, por hidratação nos materiais Ti-MCM-41 [171].

Tabela 3.2. Possíveis atribuições para as bandas de absorção situadas na gama “intermédia” do espectro de UV-Vis DR dos materiais Ti-MCM-41 e respectivas referências bibliográficas.

λ_{max} / nm	Atribuição / Referência
215±5	Titânio em coordenação octaédrica [98]
230	Idem [75,143]
225-235	Ibidem [176]
235	Titânio extra-rede [176]
> 240	Titânio penta- e hexacoordenado devido a hidratação [121,171]
≥ 250	Espécies de titânio hexacoordenadas parcialmente polimerizadas contendo ligações Ti-O-Ti e/ou nanopartículas de TiO ₂ [113]
250-260	Titânio em coordenação octaédrica [87]
250-300	Titânio em coordenação octaédrica [174]
260	Espécies de titânio hexacoordenadas parcialmente polimerizadas contendo ligações Ti-O-Ti [133,137]
260-270	Titânio penta- e hexacoordenado devido a hidratação [120,167,177,184]
260-270	Espécies de titânio penta- e hexacoordenadas parcialmente polimerizadas contendo ligações Ti-O-Ti [128]
260	Nanopartículas de TiO ₂ altamente dispersas [167,182]
265	Idem [84]
270	Espécies de titânio hexacoordenadas parcialmente polimerizadas contendo ligações Ti-O-Ti [24,48,127,128,131]
270	Titânio extra-rede [15,183]
270	Espécies de titânio hexacoordenadas parcialmente polimerizadas contendo ligações Ti-O-Ti e/ou nanopartículas de TiO ₂ [11,78,114,115,139,185]
270	Nanopartículas de TiO ₂ altamente dispersas [131]
280	Espécies de titânio hexacoordenadas parcialmente polimerizadas contendo ligações Ti-O-Ti [99, 114,140]
280-300	Titânio hexacoordenado devido a hidratação [108]
280-300	Nanopartículas de TiO ₂ altamente dispersas com dimensão inferior a 5 nm [108,121]
300	Titânio em coordenação octaédrica [191]
330	Nanopartículas de TiO ₂ altamente dispersas [179]
238-380	Titânio extra-rede [179]
310	Titânio isolado em coordenação octaédrica ou nanopartículas de TiO ₂ [161]

quântico do tamanho para semicondutores [77,166,170,189,190]. Em materiais com menores conteúdos de TiO₂, isto é, com nanodomínios de menores dimensões, a referida banda desloca-se progressivamente para valores de energia mais elevados (valores de comprimento de onda inferiores). Adicionalmente, um comportamento largo desta banda é indicativo de uma variada gama de partículas de TiO₂ com diferentes tamanhos [182].

Note-se que os nanodomínios de TiO₂ localizam-se preferencialmente nas paredes de sílica [78,163], contudo, a sua presença no interior dos poros não pode ser excluída especialmente em materiais com elevados teores de titânio [84]. Um bom indicador da não formação de partículas de TiO₂ com maiores dimensões, durante a preparação dos peneiros moleculares de titanossilicato, é a inexistência de absorção significativa a valores de comprimento de onda superiores a 300 nm [84].

A banda de absorção, localizada a aproximadamente 330 nm, nos espectros de UV-Vis DR é indicativa da fase de anatase. Esta banda de absorção, larga, é típica da transferência de carga do ligando para o metal na referida fase de TiO₂ e a sua atribuição reúne consenso por parte da comunidade científica [11,15,24,75,78,98,99,102,106,108,110,114,115,120,121,127,128,131-133,137,139,140,143,161,163-167,169,170,172,174,176,177,180,183,185,186]. Finalmente, alguns autores ainda referem a existência de uma possível banda de absorção na região 400 - 410 nm, característica da fase de rutilo do TiO₂ (óxido semiconductor), e a qual corresponde à energia de *band gap* [166,170,172]. Assim, a ausência das bandas de absorção anteriormente referidas é indicativa da inexistência das estruturas cristalinas do TiO₂, isto é, de espécies de titânio localizadas extra-rede [170]. Saliente-se que o titânio apresenta coordenação octaédrica distorcida em ambas as estruturas cristalinas do TiO₂.

A espectroscopia de ultravioleta-visível de reflectância difusa (UV-Vis DR) não é uma técnica de análise quantitativa dado que não permite estimar a quantidade relativa de titânio presentes em diferentes estados de coordenação ou determinar o diâmetro efectivo das nanopartículas de TiO₂ [84,165]. No entanto, e de acordo com [60,78,113,120,128,132,165,166,169,174,175,177,178,183,190,191] a intensidade das bandas de absorção dos espectros de UV-Vis DR dos peneiros moleculares de titanossilicato aumenta em função do teor de titânio dos referidos materiais.

P. Ratnasamy, D. Srinivas e H. Knözinger resumem, no seu artigo de revisão de 2004 [172] a utilidade dos dados obtidos por espectroscopia de UV-Vis DR na caracterização da natureza das espécies de titânio presentes nos peneiros moleculares de titanossilicato. Segundo os referidos autores a desconvolução do espectro de UV-Vis DR obtido na gama de 200 a 400 nm, para cinco amostras de peneiros moleculares de titanossilicato micro e mesoporosos, permite discernir pelo menos cinco bandas localizadas a aproximadamente 205, 228, 258, 290 e 330 nm (valores de referência para TS-1) e apresentadas na tabela 3.3. A banda (1) a 205 nm é atribuída a

3. Métodos de avaliação de parâmetros de caracterização estrutural

titânio isolado em coordenação quatro e na forma tetrapodal, predominante nos TS-1, TS-2 e Ti- β . A banda (5) a 330 nm é devida a uma fase do tipo anatase. A banda (2) a 228 nm, apesar de estar presente em todas as amostras exibe maior intensidade relativa na amostra de Ti-MCM-41, é provavelmente atribuída a titânio em coordenação tetraédrica e na forma tripodal. E finalmente as bandas (3) e (4) são possivelmente devidas a estruturas nas quais o titânio se encontra penta e hexacoordenado por inserção de moléculas de H₂O na sua esfera de coordenação.

Tabela 3.3. Resultados obtidos por espectroscopia de UV-Vis DR para diferentes amostras de peneiros moleculares de titanossilicato [172].

Titanossilicato	Desconvolução de bandas e atribuição: λ_{\max} / nm (intensidade relativa / %)				
	Banda (1) Ti(OSi) ₄	Banda (2) Ti(OH)(OSi) ₃	Banda (3) Ti(OH)(H ₂ O)(OSi) ₃	Banda (4) Ti(OH) ₂ (H ₂ O) ₂ (OSi) ₂	Banda (5) Anatase
TS-1 Si/Ti = 33	206 (85)	228 (8)	258 (6)	293 (1)	-
TS-1 Si/Ti = 30	203 (72)	228 (10)	255 (8)	288 (5)	328 (5)
TS-1 [#]	206 (78)	229 (11)	260 (7)	293 (4)	-
TS-2 Si/Ti = 30	201 (58)	229 (13)	255 (24)	288 (5)	-
Ti-MCM-41 Si/Ti = 35	207 (27)	227 (49)	263 (8)	290 (16)	-

[#] Sintetizado pelo método de pré-hidrólise.

4. Técnicas de caracterização, equipamento e condições operacionais

4.1. Volumetria de adsorção - Adsorção de azoto a 77K

4.1.1. Equipamento e condições operacionais

. Aparelho de adsorção volumétrico de azoto a 77K da marca CE Instruments, modelo Sorptomatic 1990.

As isotérmicas de adsorção de azoto a 77K foram realizadas num aparelho de adsorção volumétrico da marca CE Instruments, modelo Sorptomatic 1990. Este aparelho está equipado com sensores de pressão Baratron da marca MKS de 100 e 1000 torr e com sistema de produção de vácuo composto por uma bomba rotatória da marca Edwards, modelo E2M1.5, e uma bomba turbomolecular da mesma marca, modelo EXT70 com controlador modelo EXC120. O vácuo produzido é controlado por um sensor de pressão Pirani da marca Fisons VMT750 e um sensor de pressão Penning da marca Edwards CP25-K [192].

No referido equipamento podem ser identificadas duas zonas exteriores distintas, nomeadamente zona de desgaseificação e de análise. A zona de desgaseificação é constituída por um forno cerâmico (gama de temperatura 313 - 723K) o qual permitiu o aquecimento da célula de *pyrex* que contém a amostra de adsorvente e, que por sua vez se encontrava ligada, em simultâneo, ao sistema de produção de vácuo anteriormente descrito. A acção conjunta do aquecimento e do vácuo conduziu à desgaseificação da amostra a analisar. A zona de análise é constituída por uma câmara calibrada contendo um êmbolo que permitiu a introdução de quantidades definidas de azoto (adsortivo) na célula de *pyrex*. Durante a realização da isotérmica a referida célula encontrava-se imersa em azoto líquido, contido num *Dewar*, à temperatura de 77K. O nível de azoto líquido e a temperatura foram controlados, respectivamente, por uma sonda de nível e uma sonda de temperatura Pt100.

A utilização de *software* específico, programa Sorptomatic 1990 v.1.00, possibilitou o controle do aparelho, a definição das condições operacionais para o traçado das isotérmicas dos materiais Si-MCM-41 e Ti-MCM-41 e para a determinação do volume “morto”, expressas na tabela 4.1, a aquisição de dados e o tratamento parcial de resultados.

Os resultados obtidos, volume de azoto adsorvido por unidade de massa de adsorvente, expresso em cm^3 (PTN), em função dos diferentes valores de pressão relativa constituem a isotérmica de adsorção de azoto a 77K.

4. Técnicas de caracterização, equipamento e condições operacionais

Tabela 4.1. Condições operacionais usadas na realização de isotérmicas de adsorção de azoto a 77K dos materiais Si-MCM-41 e Ti-MCM-41 e na determinação do volume morto.

↓ Parâmetro	Adsorção				Desadsorção
	Segmento →	1º	2º	3º	
Determinação de isotérmicas de adsorção de azoto a 77K					
Nº de pontos	- 1*	25	15	25	
Desvio máximo	0,05	0,1	0,25	0,25	
Tempo de equilíbrio / min.	2	2	2	2	
Gama de p/pº	0,25	0,5	sat.	-	
Determinação do volume “morto”					
Nº de pontos	5	5	5	15	
Desvio máximo	0,3	0,3	0,3	0,3	
Tempo de equilíbrio / min.	2	2	2	2	
Gama de p/pº	0,25	0,5	sat.	-	
Pressão de admissão inicial de gás / torr	150				

* A designação “-1” significa que o aparelho, em cada admissão, introduz sempre uma quantidade de gás constante e igual à pressão de admissão inicial [192,193].

A aferição do rigor das análises realizadas no Sorptomatic foi efectuada por comparação dos resultados da análise da isotérmica de adsorção de azoto a 77K de uma amostra de referência de sílica não porosa, TK800, com os resultados obtidos anteriormente no mesmo sistema. Saliente-se que, em estudos prévios, esta avaliação foi efectuada por comparação com os resultados obtidos da análise da isotérmica de adsorção de azoto a 77K, para a mesma amostra, realizada numa instalação volumétrica manual.

A determinação do volume “morto”, volume interno da célula que contém a amostra excluindo o volume ocupado pela amostra, foi efectuada com hélio a 77K antes ou após a determinação da isotérmica de azoto a 77K.

4.1.2. Preparação da amostra

O processo prévio de preparação da amostra a analisar, indispensável para a obtenção das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, consistiu na pesagem rigorosa e precisa de uma quantidade de amostra compreendida entre 0,0950 e 0,1250 g. Seguidamente a amostra foi desgaseificada durante um período de oito horas à temperatura final de 453K e a qual foi atingida utilizando uma velocidade de aquecimento de 1 Kmin⁻¹. Após arrefecimento, até à temperatura ambiente, a amostra foi novamente pesada. Imediatamente antes do início da realização da isotérmica ou da determinação do volume morto a pressão residual era da ordem de 10⁻⁶ mbar.

4.2. Gravimetria de adsorção - Adsorção de vapor de n-pentano, n-hexano e água a 298K

4.2.1. Equipamento e condições operacionais

- . Microbalança da marca CI Electronics, modelo MK2, acoplada a um sistema de controlo/leitura CI Robal e a um registador gráfico da marca Knauer.
- . Sistema de vácuo composto por uma bomba rotatória da marca Edwards, modelo E2V5, e uma bomba difusora da marca Alcatel, modelo PDR250.
- . Manómetro de capacitância da marca Edwards, modelo Barocel 600AB (1000 torr) associado a um medidor/controlador AGS da mesma marca.
- . Medidor de pressão Pirani da marca Edwards, modelo PRE10K (para valores de pressão até 10^{-3} mbar).
- . Unidade de leitura Pirani Edwards 502.
- . Medidor de pressão Penning da marca Edwards, modelo CP25-EK (para valores de pressão entre 10^{-2} a 10^{-7} mbar).
- . Unidade de leitura Penning Edwards 505.
- . Banho com sistema de termostatização da marca Grant, modelo LTD20G (243 a 373K \pm 0,02).
- . Bomba peristáltica Masterflex, modelo 7518-00.
- . Forno eléctrico tubular vertical acoplado a um controlador de temperatura Eurotherm, modelo 2116.
- . Termopar externo de controlo do tipo K da marca Digitron, modelo T200K.

As isotérmicas de adsorção de vapor de n-pentano, n-hexano e água a 298K foram realizadas numa instalação de vácuo gravimétrica a qual está representada, sob forma esquemática, na figura 4.1.

Esta instalação, em *pyrex* e com torneiras J. Young, está equipada com uma microbalança da marca CI Electronics, modelo MK2, acoplada a um sistema de controlo/leitura CI Robal e a um registador gráfico da marca Knauer. Este sistema apresenta uma capacidade máxima de massa de 1000 mg permitindo leituras até 500 mg com uma sensibilidade de 0,01 mg.

O vácuo necessário para a execução das operações prévias de desgaseificação e para a realização das isotérmicas de adsorção de vapor de n-pentano, n-hexano e água a 298K, foi obtido por um sistema composto por uma bomba rotatória da marca Edwards, modelo E2V5, e uma bomba difusora da marca Alcatel, modelo PDR250 e controlado por um medidor de pressão Penning Edwards CP25-EK, acoplado a uma unidade de leitura Penning Edwards 505, e por um medidor de pressão Pirani Edwards PRE10K, acoplado a uma unidade de leitura Pirani Edwards 502.

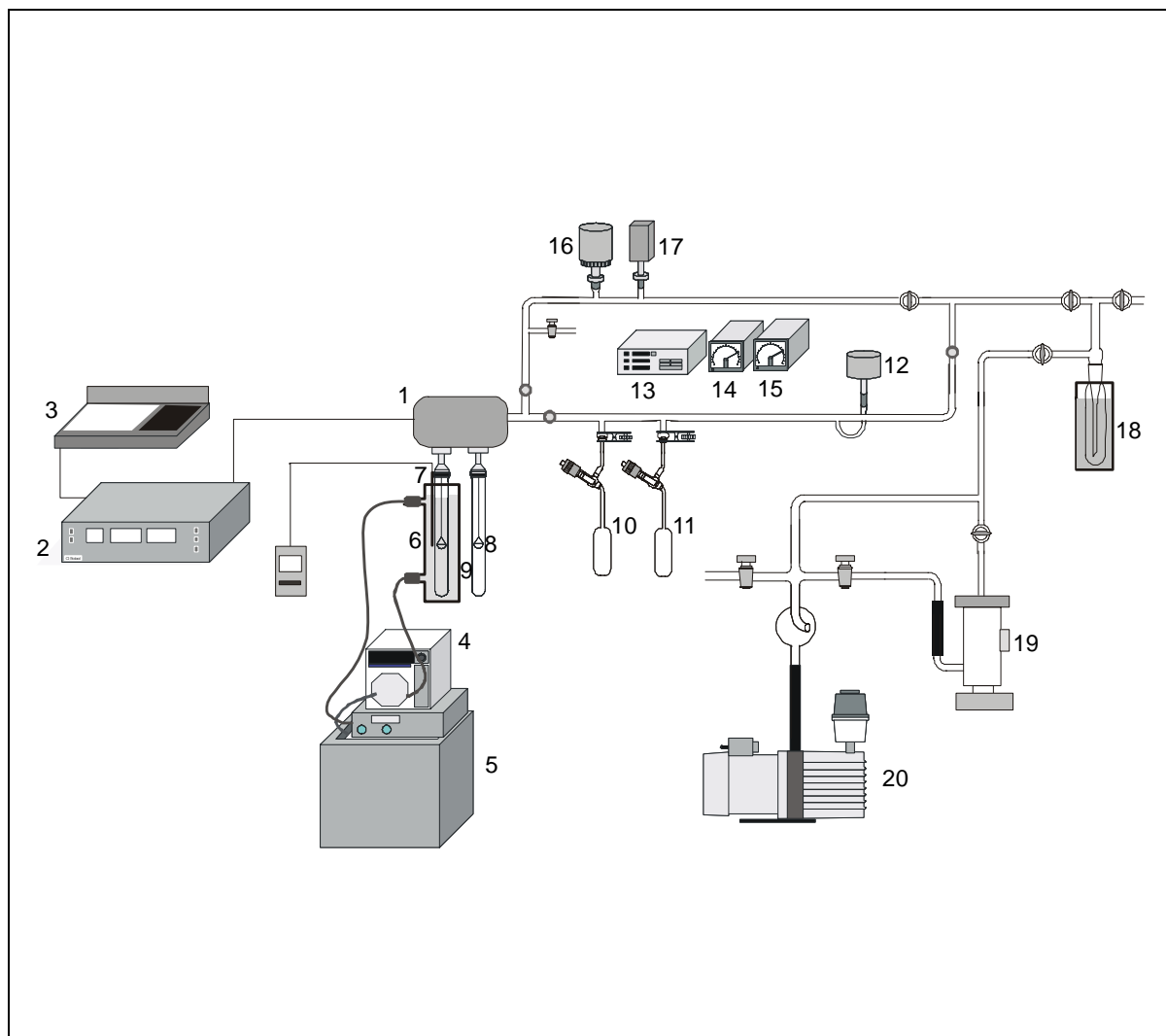


Fig.4.1. Representação esquemática da instalação de vácuo. Adaptado de [194].

1. Microbalança CI Electronics MK2;
2. Unidade de controlo/leitura CI Robal;
3. Registador gráfico Knauer;
4. Bomba peristáltica Masterflex 7518-00;
5. Banho com sistema de termostatização Grant LTD20G;
6. Recipiente térmico;
7. Termopar externo de controlo do tipo K, Digitron T200KC;
8. Porta amostras da microbalança;
9. Tubos em *pyrex*;
10. Ampola contendo n-pentano ou n-hexano;
11. Ampola contendo água;
12. Manómetro de capacitância Edwards, modelo Barocel 600AB (1000 torr);
13. Medidor/controlador AGS Edwards;
14. Unidade de leitura Penning Edwards 505;
15. Unidade de leitura Pirani Edwards 502;
16. Medidor de pressão Penning Edwards CP25-EK;
17. Medidor de pressão Pirani Edwards PRE10K;
18. Armadilha de frio;
19. Bomba difusora Alcatel PDR250;
20. Bomba rotatória Edwards E2V5.

A admissão do adsorvivo para a zona de análise foi controlada pela torneira J. Young da ampola onde este estava contido e os valores de pressão, instantânea e de equilíbrio, foram lidos num medidor/controlador AGS da marca Edwards ligado a um manómetro de capacitância Edwards, Barocel 600AB.

Por sua vez, o valor de temperatura estipulado para a realização das isotérmicas, 298K, foi conseguido por acção de uma mistura líquida de água e etilenoglicol, contida num recipiente térmico, e cuja temperatura e nível foram atingidos e mantidos, aproximadamente constantes, por acção de uma bomba peristáltica da marca Masterflex modelo 7518-00, a qual constitui o elo de a ligação com o banho de termostatização da marca Grant modelo LTD20G. Adicionalmente efectuou-se a monitorização do valor da temperatura de realização da isotérmica colocando um termopar externo, do tipo K, ao nível do porta-amostras da balança.

O sistema anteriormente descrito permitiu a obtenção simultânea dos valores de massa conjunta de adsorvente e de adsorvato, e de pressão correspondentes aos diferentes estados de equilíbrio atingidos a temperatura constante, os quais possibilitaram a posterior determinação das quantidades adsorvidas, expressas em mmol ou cm³ por unidade de massa de adsorvente desgaseificado e dos valores de pressão de equilíbrio, isto é, obtenção das isotérmicas de adsorção de vapor de n-pentano, n-hexano e água a 298K, tendo por base a gravimetria de adsorção.

A aferição do rigor das isotérmicas realizadas nesta instalação de vácuo gravimétrica foi efectuada por comparação dos resultados da análise da isotérmica de adsorção de n-pentano, a 298K, de uma amostra de referência de sílica não porosa, TK800, com os resultados obtidos para o mesmo sistema em instalação análoga [194].

A obtenção das isotérmicas de adsorção dos vapores orgânicos e do vapor de água a 298K implicou a realização de operações prévias, tais como, preparação da amostra e purificação e desgaseificação dos adsorvivos, as quais se descrevem em seguida.

4.2.3. Preparação da amostra

Uma quantidade de amostra (adsorvente) compreendida entre 35 e 60 mg foi introduzida no porta amostras da microbalança. Após desgaseificação à temperatura ambiente, por acção do sistema de vácuo, a amostra foi aquecida, num forno tubular vertical equipado com um controlador de temperatura Eurotherm modelo 2116, e controlado por um termopar externo, à velocidade de 3 Kmin⁻¹ até à temperatura final de 473K. Considerou-se que a amostra estava desgaseificada quando a massa se mantinha constante e o sistema apresentava, à temperatura máxima de desgaseificação, uma pressão residual inferior a 4x10⁻⁴ mbar. Após arrefecimento até à temperatura de

realização da isotérmica, 298K, registaram-se os valores de massa e de pressão (geralmente inferior a 3×10^{-4} mbar) correspondentes à amostra desgaseificada.

Refira-se que o porta amostras da microbalança foi submetido a um processo prévio de desgaseificação análogo ao efectuado nas amostras em estudo.

4.2.3. Purificação e desgaseificação dos adsortivos

Os adsortivos utilizados, n-pentano, n-hexano, de grau de pureza superior a 99% (ver anexo 1) e a água foram purificados por bidestilação fraccionada. Aos adsortivos orgânicos foram ainda adicionados peneiros moleculares activados 3A visando a remoção total de água. Posteriormente avaliou-se a sua pureza recorrendo à cromatografia gás-líquido e verificou-se a inexistência de impurezas voláteis.

Após a introdução dos adsortivos purificados em ampolas de *pyrex* procedeu-se à sua desgaseificação em vácuo visando a eliminação de substâncias gasosas dissolvidas como, por exemplo, O₂, N₂ e CO₂ atmosférico. A desgaseificação foi conseguida efectuando ciclos sucessivos de solidificação/liquefacção. O processo de solidificação do adsortivo, por imersão da ampola que contém o adsortivo num recipiente com azoto líquido, permite a sua exposição ao vácuo e conseqüente remoção das impurezas gasosas não solidificadas. Seguidamente efectua-se o processo de liquefacção, por aquecimento lento até à temperatura ambiente, e durante o qual impurezas gasosas que se encontravam retidas no seu interior emergem à superfície sendo removidas no ciclo seguinte. Estes ciclos solidificação/liquefacção são repetidos até não se verificar a libertação de bolhas gasosas, aquando da liquefacção do sólido, o que por vezes é difícil detecção devido à volatilização de pequenas quantidades de adsortivo. Assim, e para cada adsortivo, foram efectuados pelo menos três ciclos sucessivos de solidificação/liquefacção.

4.3. Difracção de raios X (DRX)

4.3.1. Equipamento

. Difractómetro de raios X para análise de pós a partir de baixos ângulos da marca Bruker-AXS, modelo D8 Advance.

4.3.2. Condições operacionais

- . Gerador de raios X: 40 kV e 40 mA.
- . Fonte de raios X: ânodo de cobre (radiação CuK α_1 de $\lambda = 1,540600$ nm).
- . Detector: cintilação dinâmica de NaI(Tl).

. Fendas: variáveis V20 óptica secundária da fonte de raios X e detector e fixas de 0,1 e 0,6 mm no detector.

. Geometria do goniómetro: θ / θ .

Os difractogramas determinados no intervalo de 2θ compreendido entre $0,5^\circ$ e 9° foram obtidos com um incremento angular de $0,01^\circ$ e um intervalo de tempo por incremento de 5 segundos. Estes parâmetros correspondem a um tempo de aquisição de aproximadamente de 70 minutos. Os difractogramas correspondentes ao intervalo de 2θ situado entre $0,5^\circ$ e 39° foram adquiridos com incremento angular de $0,02^\circ$ graus e igual intervalo de tempo por incremento implicando um tempo total de aquisição de aproximadamente de 160 minutos.

A calibração do difractómetro de raios X foi aferida periodicamente utilizando para o efeito um padrão específico de quartzo.

4.3.3. Preparação da amostra

As amostras após serem trituradas num almofariz de ágata foram colocadas em porta amostras de PVC (quantidade mínima de amostra 100-200 mg) ou de silício mono-cristalino (quantidade mínima de amostra 20-50 mg, diâmetro 20 mm x 0,5 mm) sendo compactadas com auxílio de uma lâmina de vidro permitindo a obtenção de uma superfície de análise regular e horizontal.

4.4. Espectroscopia de ultra violeta - visível de reflectância difusa (UV-Vis DR)

4.4.1. Equipamento

. Espectrofotómetro UV-Vis-NIR da marca Varian Cary, modelo 5-E, dotado do dispositivo Praying Mantis para medidas de reflectância difusa.

4.4.2. Condições operacionais e preparação da amostra

Os espectros de absorção de UV-Vis DR foram traçados utilizando como padrão o PTFE (politetrafluoretileno).

Todos os espectros de absorção de UV-Vis DR das amostras de Si-MCM-41, Ti-MCM-41 e Anatase foram realizados no Centro de Instrumentación Científica da Universidade de Granada, Espanha, devido à inexistência da referida técnica espectroscópica na Universidade de Évora.

As amostras analisadas não foram submetidas a qualquer tipo de preparação prévia contrariamente ao efectuado aquando da determinação das isotérmicas de

adsorção de azoto a 77K e de vapores de n-pentano, n-hexano e água a 298K, e da realização dos ensaios de avaliação da *performance* catalítica. A preparação prévia das amostras, isto é, a sua desgaseificação por acção conjunta da temperatura e do vácuo, teria sido relativamente importante dado que permitiria a remoção da água adsorvida conduzindo a uma melhor definição das bandas de absorção do espectro de UV-Vis DR e consequentemente a uma determinação mais correcta do estado de coordenação do titânio. No entanto, devido a dificuldades operacionais, nomeadamente, conservação e transporte das amostras em vazio até à realização dos referidos ensaios, todo o processo se tornaria inconsequente não tendo, por isso, sido efectuado.

Por questões económicas apenas foram caracterizadas as amostras utilizadas nos estudos de adsorção de vapor de n-pentano, n-hexano e água a 298K, de influência dos parâmetros de calcinação e da ordem de adição dos precursores moleculares nas propriedades estruturais dos materiais Ti-MCM-41 e/ou cuja *performance* catalítica foi avaliada.

4.5. Análise química (AQ)

A análise química dos materiais Ti-MCM-41, isto é, a determinação do teor de silício e de titânio nos referidos materiais foi realizada no laboratório de análises do Instituto Superior Técnico, IST, Lisboa, e nos laboratórios Actalabs, Ontario – Canadá.

No laboratório de análises do IST a análise química dos referidos materiais foi realizada recorrendo às técnicas de AAC (espectrometria de Absorção Atómica com Chama) e de ICP (espectrometria de emissão com plasma, do inglês, *Inductively Coupled Plasma*), respectivamente, para a determinação do teor de silício, Si, e de titânio, Ti. As amostras foram preparadas recorrendo à técnica de digestão ácida e os resultados foram expressos em percentagem de Si e de Ti.

Nos laboratórios Actalabs a determinação do teor de silício e titânio dos materiais foi efectuada por ICP-MS (espectrometria de emissão com plasma – espectrometria de massa). As amostras foram preparadas recorrendo à técnica de fusão e os resultados foram expressos em percentagem de dióxido de silício, SiO₂, e de dióxido de titânio TiO₂. A técnica utilizada permitiu a determinação do teor de SiO₂ e de TiO₂ com uma sensibilidade, respectivamente, de 0,01 e 0,001% [195].

Refira-se que a análise química de uma primeira série de amostras foi efectuada no laboratório do IST. Posteriormente, após ter sido comprovada a equivalência de resultados fornecidos pelos laboratórios em causa, as restantes análises foram realizadas nos laboratórios Actalabs por questões de celeridade e económicas. Mais uma vez, e à semelhança do verificado na caracterização por espectroscopia de Ultravioleta-Visível de

reflectância difusa, apenas foi determinado o teor de silício e de titânio em amostras seleccionadas de Ti-MCM-41.

4.6. Cromatografia gás-líquido (CGL)

4.6.1. Equipamento

. Cromatógrafo de fase gasosa da marca Hewlett-Packard, modelo HP 6890 GS Series, equipado com coluna capilar HP-5.

4.6.2. Condições operacionais

A utilização de uma micro - seringa, marca SGE, modelo 10F, permitiu a medição e introdução de um volume de 1,0 μL de solução de amostra, o qual é injectado recorrendo à técnica de injeção *split* e sujeito ao programa multilinear de temperatura $T = 323\text{K}$ (2 minutos), $323 - 353\text{K}$ (10 Kmin^{-1}) e $353 - 453\text{K}$ (30 Kmin^{-1}). Estes parâmetros correspondem a um tempo total de análise de aproximadamente 18 minutos. Para cada amostra foram efectuados, pelo menos, cinco ensaios cromatográficos. Seguidamente resumem-se as condições cromatográficas utilizadas.

- . Volume de amostra: 1,0 μL ;
- . Técnica de injeção: *Split*, Razão = 1:100;
- . Temperatura do injector: 523K;
- . Temperatura do detector, FID: 523K;
- . Fluxo de Hélio (gás de arraste): $45 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$;
- . Fluxo de Hidrogénio: $40 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$;
- . Fluxo de Ar reconstituído: $450,0 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$.

4.6.3. Preparação da amostra e das soluções padrão

A solução de amostra a injectar, 1,0 μL , foi preparada por pesagem rigorosa de 100 μL de extracto e de 20 μL de padrão interno (tolueno) diluídos em etanol até perfazer um volume total de 10,0 cm^3 .

As soluções padrão foram preparadas de forma análoga às soluções de amostra, isto é, por pesagem rigorosa de volumes de padrão e de padrão interno diluídos em etanol. Para o traçado das diferentes curvas de calibração, apresentadas em anexo 5, utilizaram-se as condições cromatográficas anteriormente referidas.

4.7 Processo de calcinação

4.7.1. Equipamento

. Mufla da marca Carbolite, modelo EFL11/6 com controlador de temperatura da marca Eurotherm, modelo 91.

4.7.2. Condições operacionais e preparação da amostra

Com o objectivo de uniformizar as condições operacionais do processo de calcinação procedeu-se à pesagem rigorosa de 2 g de amostra triturada, em almofariz de ágata, e fixaram-se os parâmetros característicos do referido processo, nomeadamente, velocidade de aquecimento, 3 Kmin^{-1} , temperatura final, 823K, e tempo total de calcinação à temperatura final, 15 horas. Após arrefecimento em exsiccador procedeu-se à pesagem das amostras calcinadas e verificou-se que a diminuição de massa das mesmas era aproximadamente constante e que correspondia a 52,5 - 60,0% da massa de amostra inicial não calcinada. Adicionalmente, no final do processo, todas as amostras apresentaram cor branca.

Refira-se que o tempo de calcinação foi seleccionado tendo como base a obtenção de amostras calcinadas integralmente brancas e que a temperatura de calcinação foi escolhida em função dos resultados publicados na bibliografia [196] e corroborada pelas análises termogravimétricas efectuadas cujos resultados se apresentam em anexo 2.

As características finais da amostra calcinada acima referidas, diminuição de massa aproximadamente constante e cor, serviram como critério de aceitação da amostra calcinada, isto é, a adulteração das mesmas traduziria uma alteração dos parâmetros de calcinação previamente definidos devida à acção de causas externas como, por exemplo, uma eventual falha de energia eléctrica.

Este procedimento pretendeu garantir que todas as amostras tivessem sido calcinadas em iguais condições operacionais.

4.8. Equipamento de uso geral

- . Balança analítica da marca Mettler, modelo Toledo AG245 ($\pm 0,1 \text{ mg}$).
- . Estufa de secagem da marca WTA-Binder e Memmert.
- . Agitador magnético com aquecimento da marca Heidolph-Elektro, modelo MR 3001K, com controlador e sensor externo de temperatura, modelo EKT3001.
- . Placas de aquecimento e de agitação Heidolph, modelo MR 3001.
- . Manta de aquecimento da marca Electromantle.

5. Síntese e caracterização estrutural de materiais Si-MCM-41

5.1. Introdução

De acordo com o referido no capítulo 2 os materiais mesoestruturados constituídos unicamente por sílica do tipo MCM-41 e designados de forma genérica, neste trabalho, por Si-MCM-41 são cataliticamente inactivos sendo imperioso a introdução de heteroelementos na estrutura de forma a potencializar as suas aplicações como catalisadores ácidos e redox. A modificação da composição da estrutura siliciosa é efectuada por duas vias principais: síntese directa, isto é, incorporação conjunta do heteroelemento e do silício a partir de uma mistura reaccional contendo ambos os precursores e modificação pós-síntese, isto é, deposição do heteroelemento na superfície de uma amostra de Si-MCM-41 previamente preparada, através de ligações Si-O-Ti [2,13,77,78]. Geralmente, esta modificação é acompanhada de uma perda de qualidade dos materiais substituídos, em relação às amostras constituídas unicamente por sílica, traduzida pela diminuição da regularidade estrutural, do volume poroso e da área superficial [94,191].

Adicionalmente, verifica-se que as propriedades estruturais dos materiais mesoestruturados podem depender grandemente das condições exactas de síntese. Assim, e no âmbito do presente trabalho, a preparação de sílicas mesoestruturadas, em condições de síntese que se pretenderam reproduzir o mais rigorosamente possível na preparação dos materiais Ti-MCM-41, e, a sua consequente caracterização, é justificada com base nos seguintes aspectos:

- . Avaliação preliminar da qualidade da estrutura porosa de amostras de Si-MCM-41, obtidas por utilização de surfactantes de brometo de alquiltrimetilamónio com diferente dimensão da cadeia alifática, visando a selecção dos agentes estruturantes mais indicados para a introdução de titânio;

- . Preparação de amostras precursoras para obtenção, por deposição pós-síntese, dos materiais Ti-MCM-41;

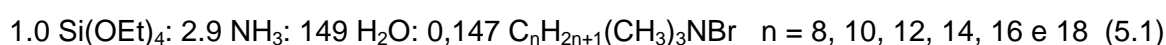
- . Obtenção de sólidos base perspectivando a avaliação do grau de alteração das propriedades estruturais dos correspondentes materiais substituídos com titânio;

- . Existência de amostras para a utilização em ensaios em branco, nomeadamente em técnicas de caracterização espectroscópicas como UV-Vis DR e FTIR, e em ensaios de avaliação das propriedades catalíticas oxidativas e ácidas permitindo, neste caso, o estudo do efeito de matriz.

5.2. Síntese dos materiais Si-MCM-41

Os materiais constituídos unicamente por sílica foram preparados de acordo com um método de síntese desenvolvido na Universidade de Mainz [196] e adoptado, como método de preparação de amostras à temperatura ambiente, no grupo de Química de Superfícies da Universidade de Évora [45,135,157].

Procedeu-se à síntese de diversas amostras de Si-MCM-41 com tetraetoxissilano, $\text{Si}(\text{OEt})_4$, amónia, e utilizando, como agentes estruturantes, os brometos de octil, decil, dodecil, tetradecil, hexadecil, e octadeciltrimetilamónio¹, e de acordo com as razões molares expressas em (5.1).



A utilização de surfactantes de brometo de alquiltrimetilamónio, fórmula geral $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ e designação abreviada C_nTMABr , com maior número de átomos de carbono na cadeia alifática, nomeadamente $n = 20$ e 22 , teria sido à *priori* uma hipótese bastante interessante, sob o ponto de vista catalítico, em virtude de proporcionar materiais com maior dimensão de poro. No entanto, os referidos surfactantes não se encontram comercialmente disponíveis e de acordo com a bibliografia [10,25,33,197] apresentam solubilidade reduzida em água, pelo que a sua utilização não conduz necessariamente à formação de mesoestruturas do tipo MCM-41. Adicionalmente a utilização de elevadas quantidades de agente estruturante não é razoável do ponto de vista económico e ambiental [25]. Face ao exposto optou-se, apenas, pelo uso de agentes estruturantes com $8 \leq n \leq 18$.

As amostras obtidas por este procedimento constituíram a série denominada Si.

A incorporação de titânio nos materiais mesoporosos, por via directa, é normalmente efectuada por preparação de uma solução alcoólica do alcóxido metálico [2]. Como tal, foram preparadas amostras de Si-MCM-41 em presença de álcoois, nomeadamente, etanol (EtOH), 2-propanol (2-PrOH) e 1-butanol (BuOH). As amostras obtidas constituíram as séries denominadas SiEtOH, SiPrOH e SiBuOH e designaram-se de forma individual por Si_nROH onde n representa o número de átomos de carbono da cadeia alifática do agente estruturante e que, nesta variante de síntese, assumiu os valores de 14, 16 ou 18 e $\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}$ ou Bu corresponde ao álcool utilizado, respectivamente, EtOH, 2-PrOH ou 1-BuOH. Refira-se que a não utilização de álcool implicou a supressão da respectiva sigla. Por exemplo, as designações Si16 e Si16EtOH

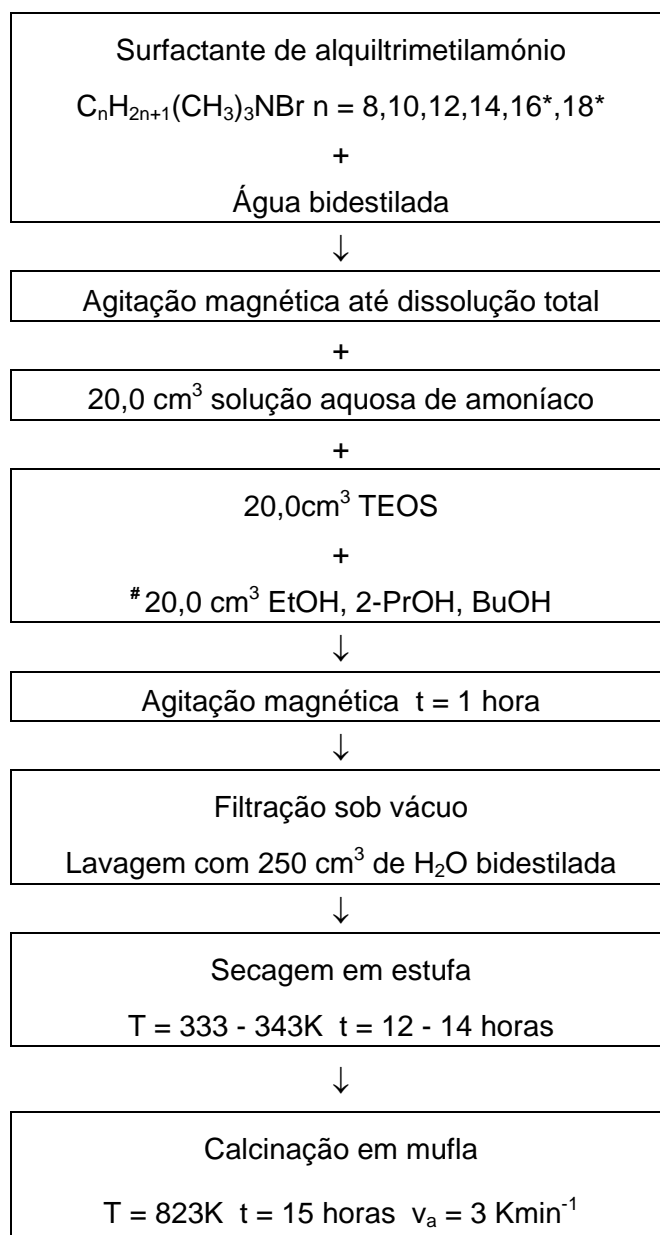
¹ As principais características dos reagentes utilizados no procedimento de síntese dos materiais Si-MCM-41 figuram em anexo 1.

dizem respeito a amostras que foram preparadas usando o C16TMABr como agente estruturante, respectivamente, na ausência e na presença de EtOH. A designação de todas as amostras de Si-MCM-41 preparadas figura na tabela 5.1.

Na figura 5.1 apresenta-se, de forma esquemática, o procedimento experimental para a síntese dos referidos materiais. É de referir que não houve controle da temperatura de síntese tendo sido as amostras preparadas à temperatura ambiente ($296 \pm 5\text{K}$). O processo de calcinação foi realizado de acordo com o descrito no capítulo 4.

Tabela 5.1. Designação das amostras de Si-MCM-41.

Amostra	Surfactante	Álcool
Si08	C08TMABr	-
Si10	C10TMABr	-
Si12	C12TMABr	-
Si14		-
Si14EtOH	C14TMABr	EtOH
Si14PrOH		2-PrOH
Si14BuOH		1-BuOH
Si16		-
Si16EtOH	C16TMABr	EtOH
Si16PrOH		2-PrOH
Si16BuOH		1-BuOH
Si18		-
Si18EtOH	C18TMABr	EtOH
Si18PrOH		2-PrOH
Si18BuOH		1-BuOH



*Aquecimento ligeiro até dissolução completa.

Arrefecimento até à temperatura ambiente.

Efectuado unicamente na síntese em meio alcoólico.

Fig.5.1. Representação esquemática do procedimento experimental para a síntese à temperatura ambiente dos materiais Si-MCM-41 e Si-MCM-41 em meio alcoólico.

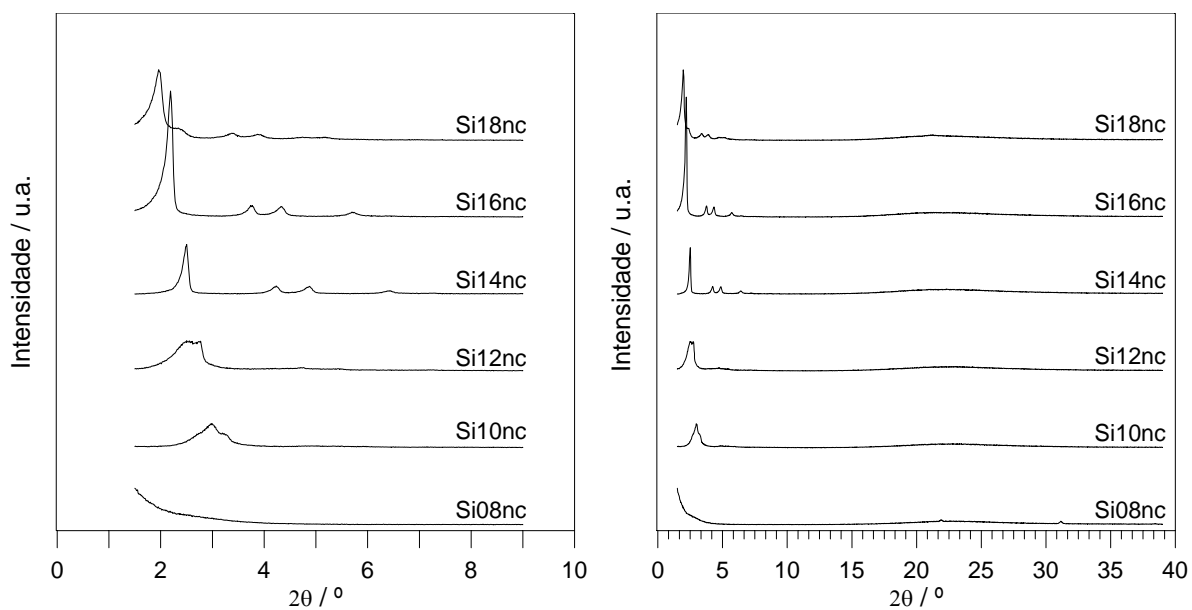
5.3. Caracterização estrutural dos materiais Si-MCM-41

5.3.1. Resultados de difracção de raios X e adsorção de azoto a 77K

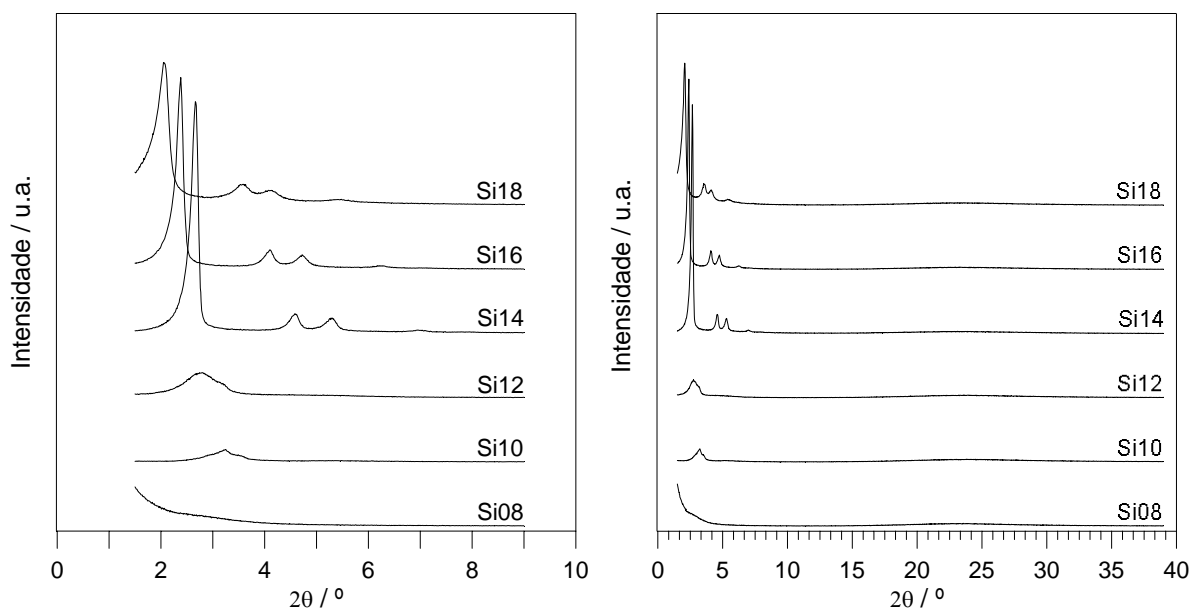
O estudo do efeito das condições de síntese nas propriedades estruturais dos materiais mesoestruturados puramente siliciosos do tipo MCM-41, nomeadamente, dimensão da cadeia alifática do agente estruturante e/ou natureza do álcool utilizado, foi efectuado recorrendo às técnicas de adsorção de azoto a 77K e de difracção de raios X.

Na figura 5.2 (a) e (b) apresentam-se, os difractogramas obtidos entre $1,0^\circ < 2\theta < 9,0^\circ$ e $1,0^\circ < 2\theta < 39,0^\circ$, respectivamente, para as amostras da série Si não calcinadas e calcinadas. Os difractogramas das amostras preparadas com os agentes estruturantes C14TMABr, C16TMABr e C18TMABr, não calcinadas e calcinadas, são característicos deste tipo de materiais [5,6,10,33,37,198] e, na generalidade, apresentam quatro picos a baixos ângulos ($2^\circ \leq 2\theta \leq 7^\circ$), os quais podem atribuídos aos planos (100), (110) (200) e (210) num arranjo hexagonal de mesoporos cilíndricos e uniformes, indicativos de uma boa regularidade do sistema mesoporoso e confirmando a presença de materiais com elevada ordem da estrutura porosa. Em algumas amostras, nomeadamente, Si14nc e Si16nc, foi ainda possível identificar a presença de um quinto pico, indexado ao plano (300), autenticando a elevada qualidade do sistema mesoporoso dos sólidos sintetizados.

Por outro lado, os difractogramas das amostras preparadas com os surfactantes de brometo de alquiltrimetilamónio cuja cadeia alifática apresenta dimensão igual ou inferior a 12 átomos de carbono são de qualidade inferior, denotando um deficiente arranjo do sistema poroso nas amostras Si12 e Si10 e a ausência do mesmo em Si08. Nas figuras 5.3, 5.4 e 5.5 apresentam-se os difractogramas, obtidos em intervalos idênticos de 2θ , respectivamente, para as amostras das séries SiEtOH, SiPrOH e SiBuOH. É evidente que também as amostras preparadas na presença de EtOH e 2-PrOH, não calcinadas e calcinadas, apresentam difractogramas característicos deste tipo de materiais e resolução análoga aos da série Si. No entanto, os difractogramas das amostras sintetizadas na presença de BuOH são distintos dos das correspondentes séries obtidas com álcoois de menor dimensão da cadeia alifática. Adicionalmente é também possível constatar as dessemelhanças existentes entre os difractogramas das amostras SiBuOH não calcinadas e calcinadas. Nos difractogramas determinados nas amostras não calcinadas pode observar-se a presença de dois picos atribuídos aos planos (100) e (200). Nos difractogramas obtidos para as amostras calcinadas é visível a presença do pico indexado aos planos (100), o qual regista uma perda gradual de definição com o aumento do número de átomos de carbono da cadeia alifática do agente estruturante. O pico atribuído a (200) aparece apenas nos difractogramas das amostras



(a)

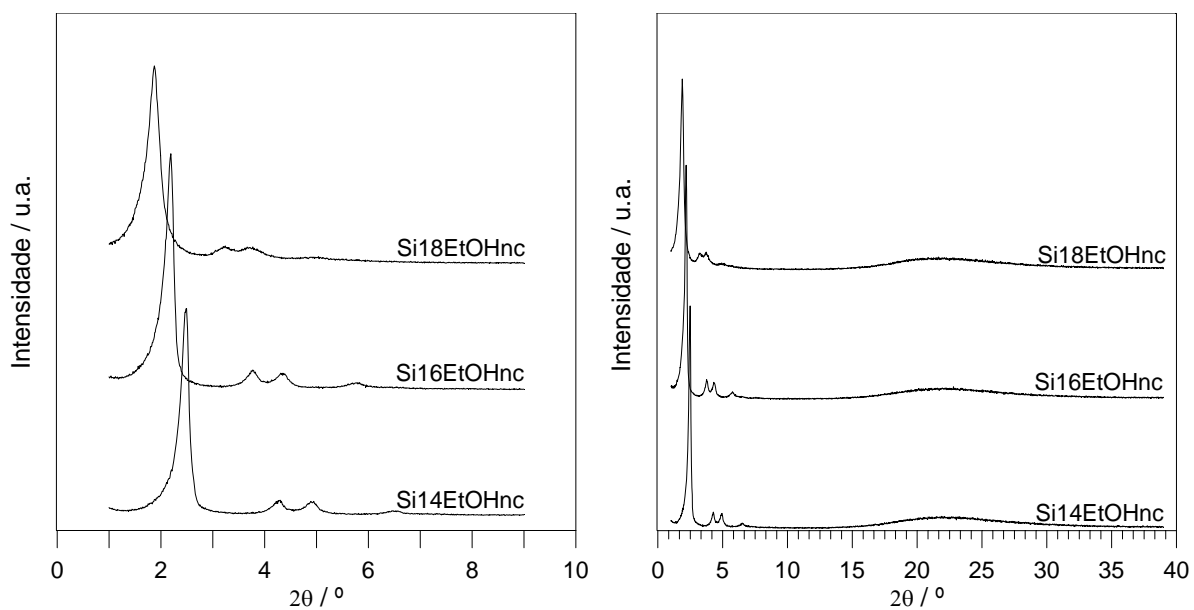


(b)

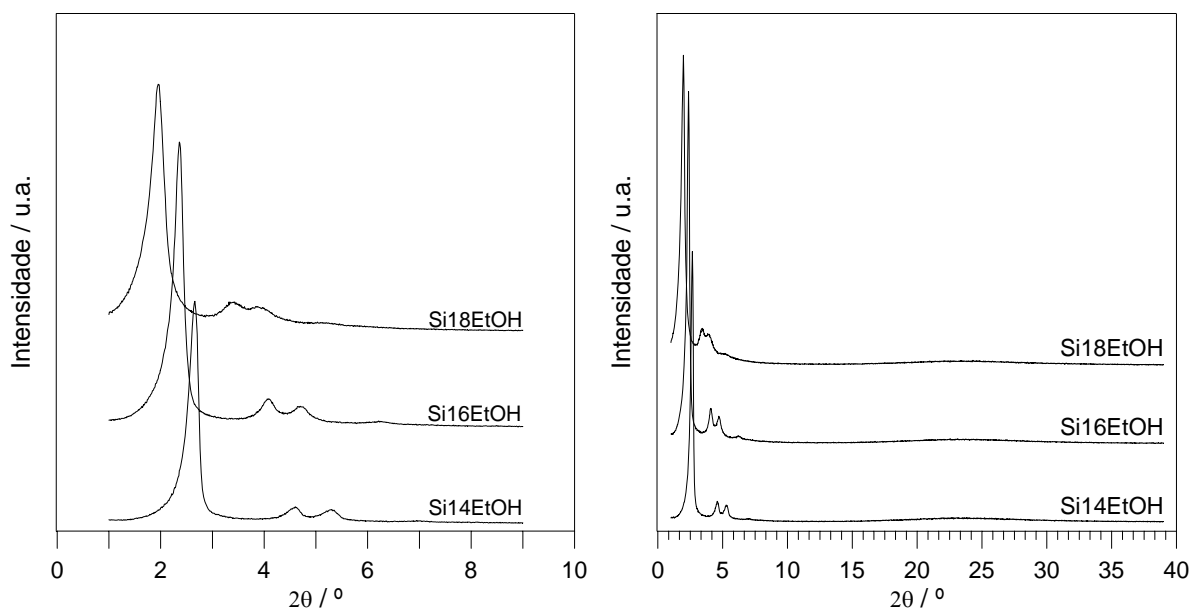
Fig.5.2. Diffractogramas de raios X, obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$ e $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 39,0^\circ$, das amostras Si08, Si10, Si12, Si14, Si16 e Si18.

(a) Não calcinadas.

(b) Calcinadas.



(a)

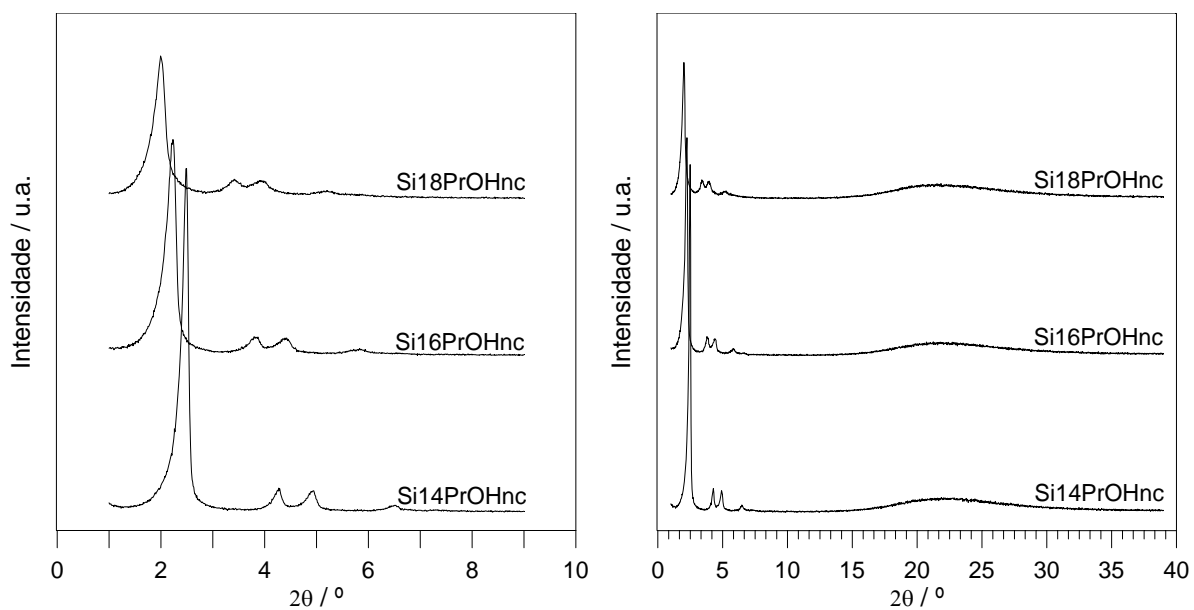


(b)

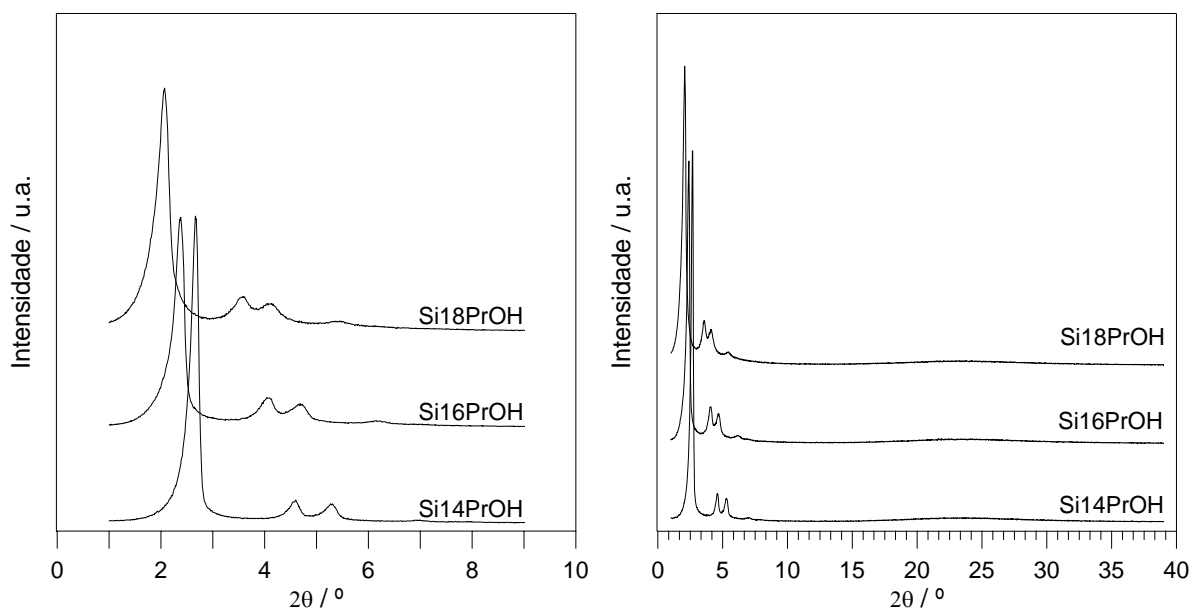
Fig.5.3. Diffractogramas de raios X, obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$ e $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 39,0^\circ$, das amostras SiEtOH.

(a) Não calcinadas.

(b) Calcinadas.



(a)

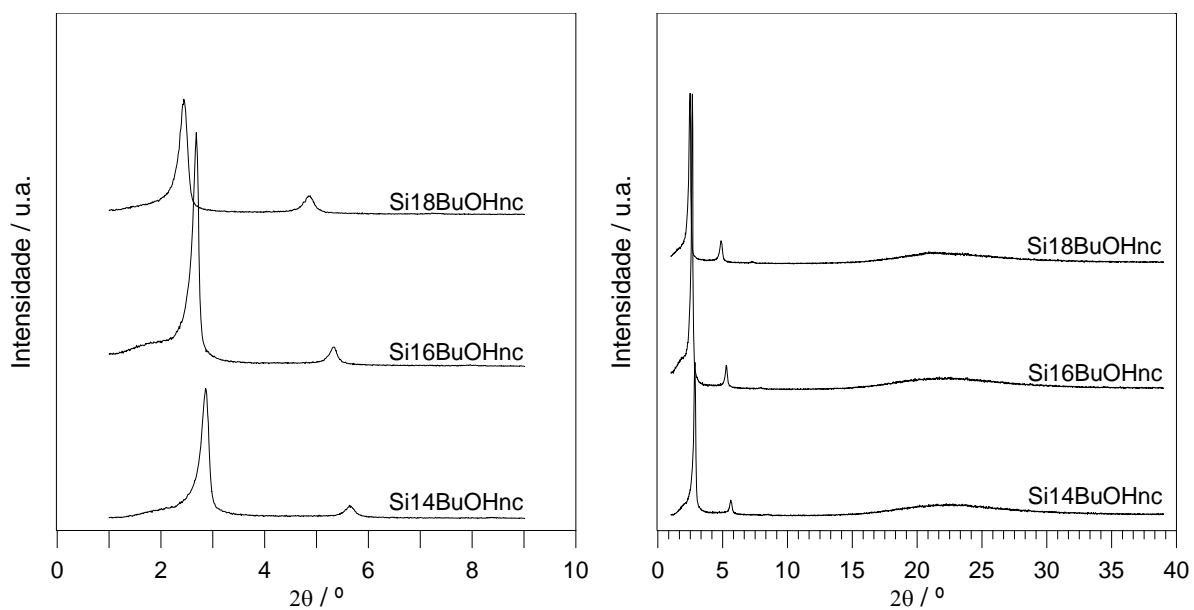


(b)

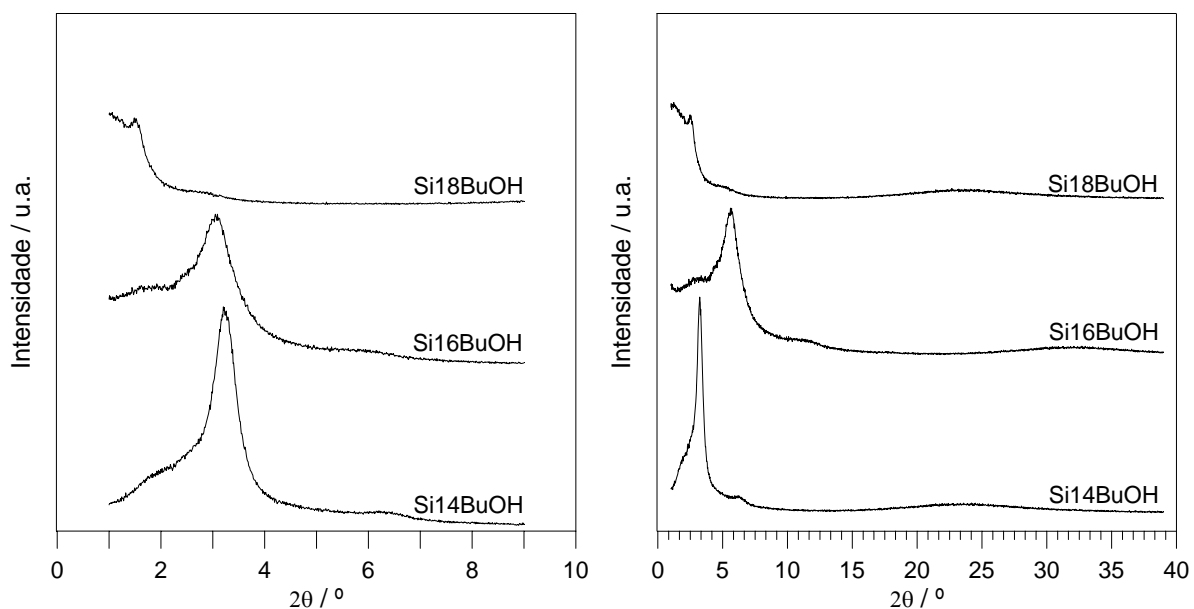
Fig.5.4. Difractogramas de raios X, obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$ e $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 39,0^\circ$, das amostras SiPrOH.

(a) Não calcinadas.

(b) Calcinadas.



(a)



(b)

Fig.5.5. Difractogramas de raios X, obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$ e $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 39,0^\circ$, das amostras SiBuOH.

(a) Não calcinadas.

(b) Calcinadas.

Si₁₄BuOH e Si₁₆BuOH e com fraca definição. Esta diminuta qualidade dos difractogramas das amostras calcinadas é indicativa do colapso parcial da estrutura porosa devida ao processo de remoção do agente estruturante, por calcinação.

Atendendo aos difractogramas das amostras não calcinadas da série SiBuOH seria lícito afirmar que as amostras em causa são exclusivamente mesofases de sílica lamelar, MCM-50 [6,7,9,33,41,48,199,200,201]. De igual modo seria expectável o colapso total da estrutura porosa, após calcinação, em virtude destas mesofases serem, tal como já foi anteriormente referido, termicamente instáveis o que implicaria a inexistência de picos de reflexão nos correspondentes difractogramas. No entanto, a presença do pico, nos difractogramas das amostras calcinadas, indexado ao plano (100) permite conjecturar a coexistência de uma fase hexagonal de sílica com diminuta ordem estrutural [200] ou a presença de uma fase de transição hexagonal – lamelar [202]. Pode então constatar-se que a utilização do BuOH não conduziu à formação de materiais siliciosos exclusivamente do tipo MCM-41.

Em todos os materiais Si-MCM-41 preparados são notórias as similaridades existentes entre os difractogramas das amostras não calcinadas e calcinadas. A principal diferença reside na localização relativa dos picos característicos deste tipo de materiais os quais aparecem invariavelmente a valores de 2θ superiores para as amostras calcinadas em relação aos das amostras não calcinadas. Tal facto é consequência directa da contracção da estrutura mesoporosa, diminuição do parâmetro da célula unitária, a_0 , devida à remoção do agente estruturante por calcinação e está de acordo com o observado em estudos anteriores [6,42,46,95,203-206]. Segundo Davis *et al* [203] dependendo das condições de síntese a referida contracção da estrutura dos materiais Si-MCM-41 pode atingir o valor máximo de 25%. Edler e White [204] reportam, em materiais preparados por via hidrotérmica, uma diminuição de valores de a_0 de 23,5% e de 6% correspondendo este último valor a amostras obtidas por ajuste rigoroso do valor de pH a 11, recorrendo à adição de ácidos, durante o processo de síntese. Jaroniec e colaboradores [206], em amostras preparadas de forma similar, também referem um valor de aproximadamente 6%. Nos materiais Si-MCM-41 preparados verificou-se um decréscimo de a_0 compreendido entre 4,6 e 7,7%.

Este assunto será discutido, de forma mais pormenorizada, na secção 7.3.1..

A observação dos difractogramas obtidos entre $1,0^\circ < 2\theta < 39,0^\circ$ e apresentados nas figuras 5.2 a 5.5 permite inferir que todos os materiais mesoestruturados constituídos unicamente por sílica preparados à temperatura ambiente e segundo o procedimento descrito não apresentam cristalinidade ao nível atómico dado que não são observadas reflexões a valores elevados de 2θ . Adicionalmente a posição quase horizontal da “banda larga” localizada em intervalos de 2θ compreendidos entre 15 e 30° , é característica da sílica amorfa [4,13,37,207,208].

Nas figuras 5.6 a 5.9, apresentam-se as isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e correspondentes representações α_s obtidas, respectivamente, nas amostras calcinadas das séries Si e SiROH. Adicionalmente, na figura 5.6 inclui-se, a título exemplificativo, a isotérmica de adsorção de azoto a 77K obtida na amostra Si16 não calcinada.

Por uma questão de simplificação e facilidade de interpretação apenas se inclui o ramo de adsorção nas isotérmicas apresentadas nas referidas figuras. As isotérmicas que não são completamente reversíveis e que correspondem às amostras Si14BuOH, Si16BuOH, Si18BuOH, Si18, Si18EtOH e Si18PrOH apresentam-se em anexo 3.

As isotérmicas apresentadas, relativas às amostras calcinadas, são representativas deste tipo de materiais [5,6] e podem ser consideradas como do tipo IV reversível, segundo a classificação da IUPAC [16,17], ou do tipo IVc de acordo com o proposto, mais recentemente, por Sing *et al* [19]. A característica mais distinta das isotérmicas de adsorção – desadsorção de azoto a 77K dos materiais MCM-41 é a presença de um degrau a valores de pressão relativa, p/p^0 , inferiores a aproximadamente 0,4 e o qual corresponde ao aumento abrupto da quantidade adsorvida numa gama estreita de valores de p/p^0 [4,9,10,13]. Neste tipo de isotérmicas é possível identificar três etapas correspondentes a processos de adsorção distintos: para valores de p/p^0 baixos ocorre um processo de adsorção em mono-multicamada na superfície interna (paredes dos poros) e externa, a valores intermédios de p/p^0 observa-se o degrau anteriormente referido indicativo da condensação capilar do azoto nos mesoporos, e a valores de p/p^0 elevados verifica-se a presença de um patamar atribuído à adsorção em multicamada na superfície externa [4,10,13,20,93,209].

As representações α_s foram determinadas usando como referência uma isotérmica padrão de adsorção de azoto a 77K obtida numa sílica não porosa parcialmente hidroxilada [18].

A forma das curvas α_s , isto é, a presença de uma região linear a valores de pressão relativa baixos, após ligeiros desvios a valores iniciais de p/p^0 , e a qual pode ser extrapolada para a origem, confirma o processo de adsorção mono-multicamada nas superfícies interna e externa e a ausência detectável do preenchimento de microporos [20,209].

É sabido que a verticalidade do degrau e a sua posição relativa no eixo p/p^0 ($0,25 < p/p^0 < 0,4$) dependem do tamanho do poro, verificando-se, que o aumento da largura do mesmo conduz, respectivamente, ao aumento da verticalidade e ao deslocamento para valores mais elevados de p/p^0 . A presença (ou a ausência) de ciclo de histerese depende do adsorvato, do tamanho do poro e da temperatura [4,10]. Considerando a adsorção - desadsorção de azoto a 77K verifica-se a existência de histerese, ciclo do tipo H1 associado ao degrau, nas isotérmicas de materiais MCM-41

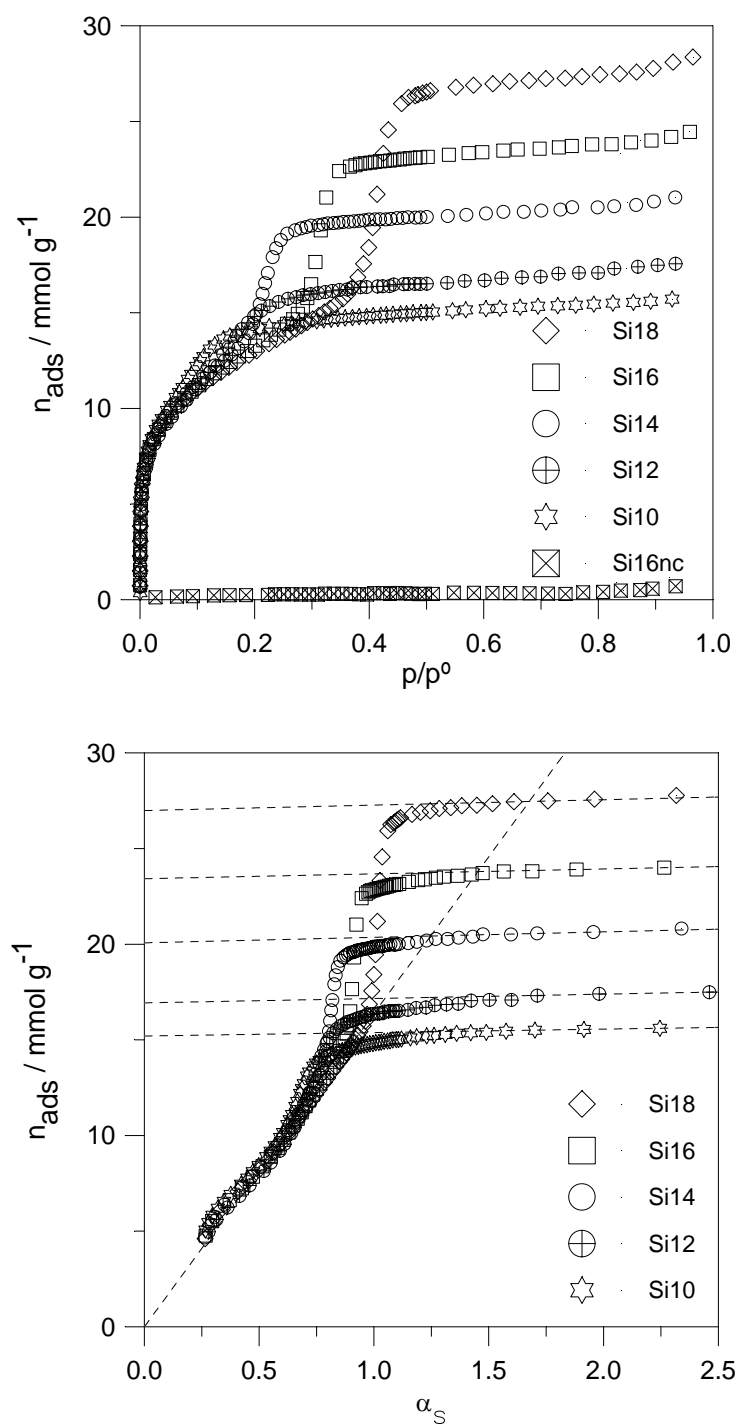


Fig.5.6. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e respectivas representações α_s das amostras da série Si.

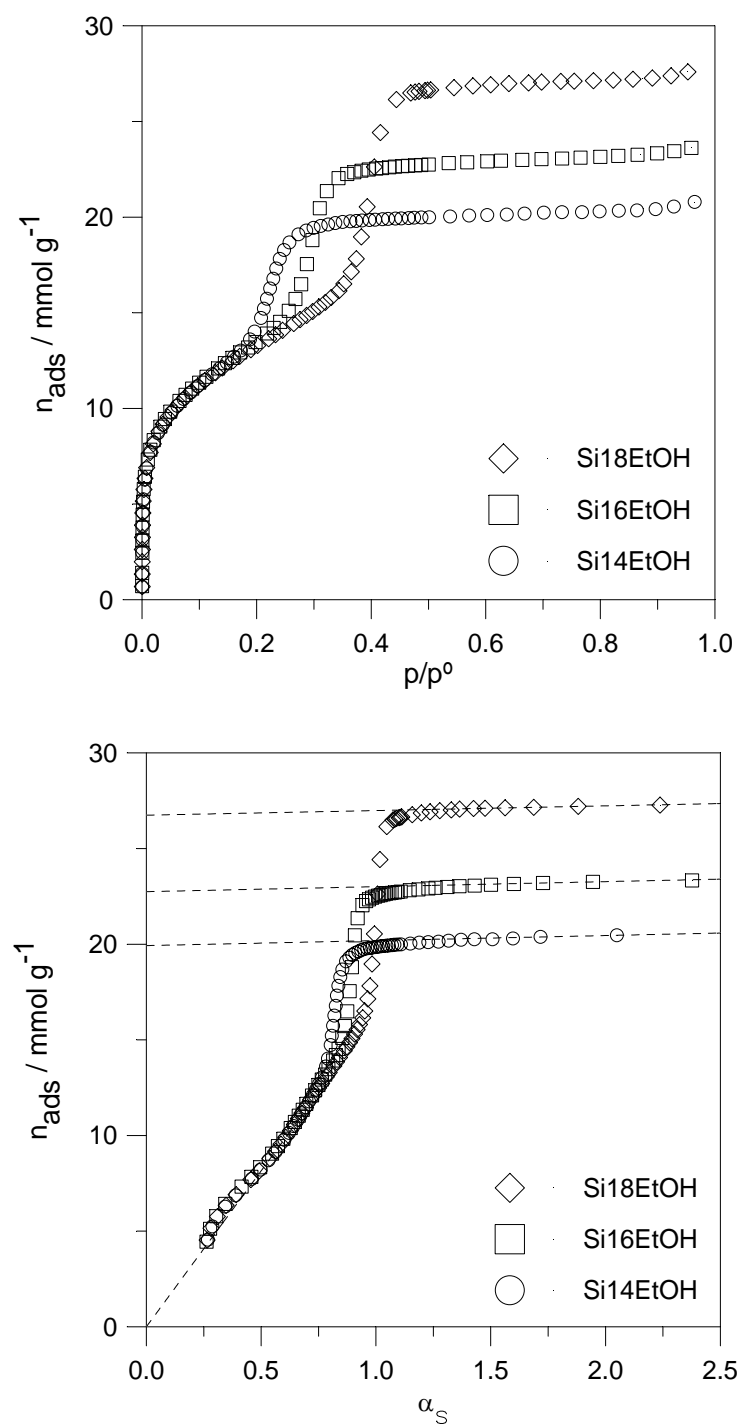


Fig.5.7. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e respectivas representações α_s das amostras da série SiEtOH.

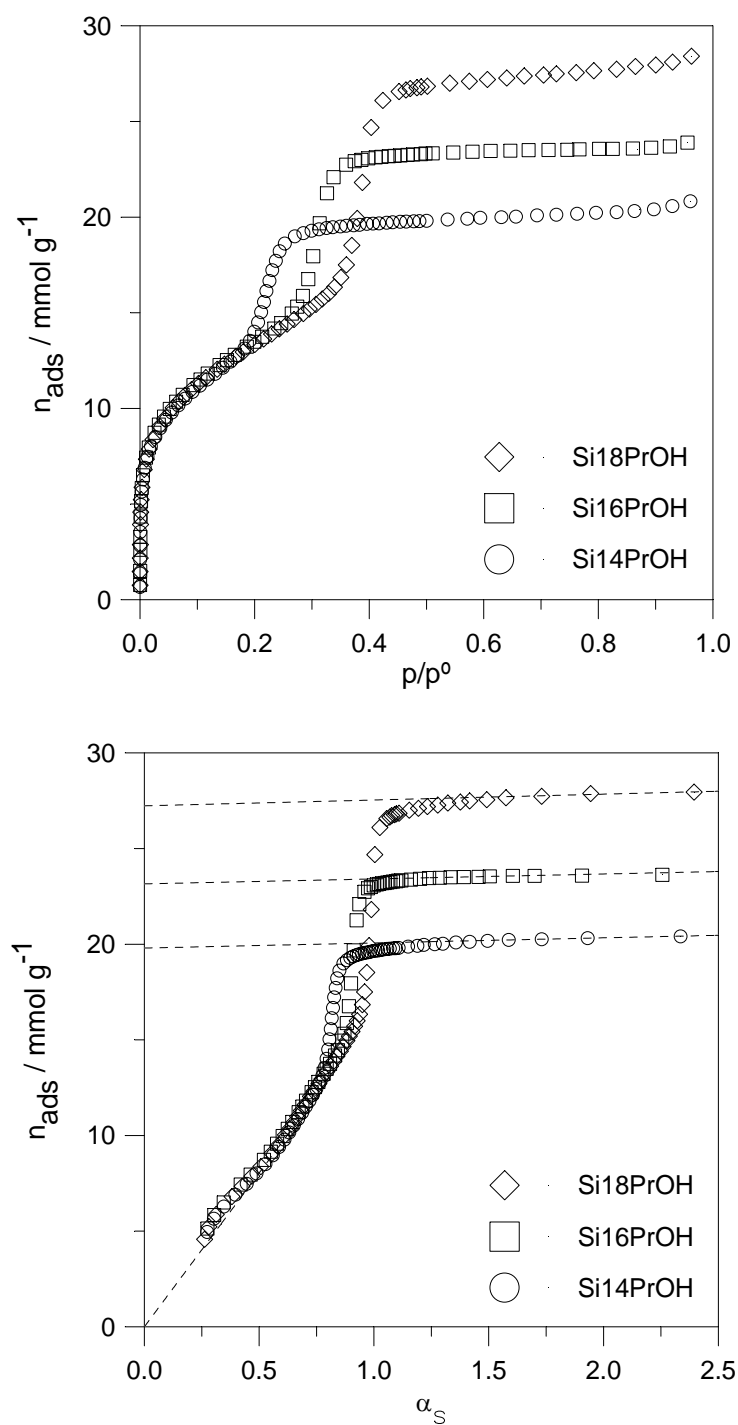


Fig.5.8. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e respectivas representações α_s das amostras da série SiPrOH.

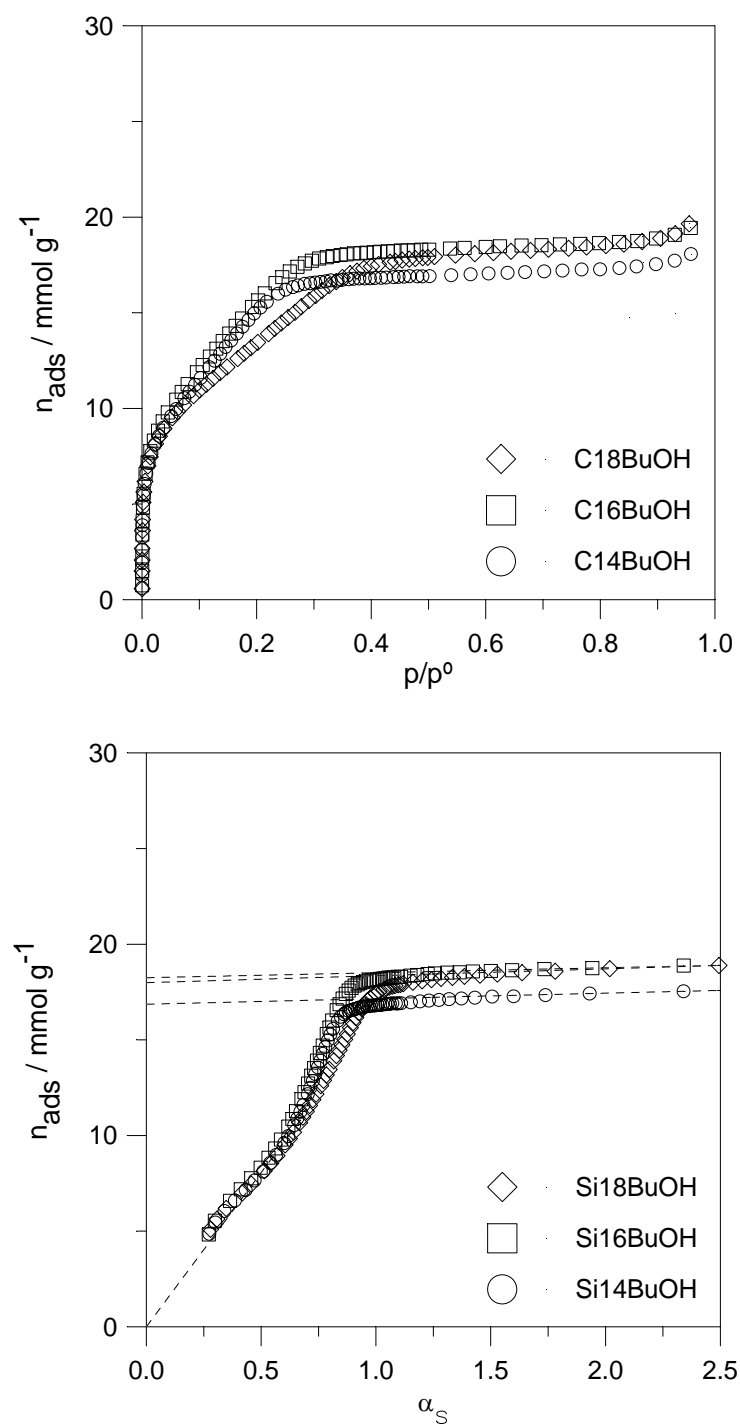


Fig.5.9. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e respectivas representações α_s das amostras da série SiBuOH.

para os quais o diâmetro de poro é superior a cerca de 4,0 nm [4,10,13,209]. Este tipo de isotérmicas é actualmente considerado como IVa [19].

Os resultados obtidos para as amostras das séries Si e SiROH estão de acordo com o anteriormente referido podendo concluir-se que o valor de pressão relativa a que ocorre a condensação capilar aumenta sistematicamente com o incremento da dimensão da cadeia alifática do surfactante $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$ o que reflecte o aumento gradual do tamanho do poro. O facto de, na maior parte das amostras, o degrau ocorrer numa gama estreita de valores de p/p^0 é indicativo do preenchimento de mesoporos cilíndricos de dimensão uniforme.

As isotérmicas das amostras preparadas com surfactantes $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$ com $n < 18$, exceptuando as da série SiBuOH, são completamente reversíveis enquanto que as obtidas a partir do C18TMABr apresentam um ciclo de histerese muito pouco pronunciado associado ao degrau reflectindo a dependência do processo de adsorção com o tamanho do poro.

A reversibilidade do patamar a pressões relativas elevadas é indicativa da inexistência de mesoporosidade secundária sugerindo que a morfologia das partículas é regular e que a aglomeração interpartículas não é significativa.

Tal como já foi anteriormente referido, na figura 5.6 apresenta-se, a título exemplificativo, a isotérmica de adsorção de azoto a 77K obtida na amostra Si16 não calcinada. A amostra não calcinada foi sujeita a um processo de desgaseificação à temperatura ambiente antes da realização da respectiva isotérmica. Refira-se que a inclusão da isotérmica é efectuada visando apenas uma comparação qualitativa. Esta isotérmica é do tipo II, segundo a classificação da IUPAC [9,19], e traduz a adsorção em mono-multicamada em sólidos não porosos concordante com a inacessibilidade do sistema mesoporoso devido à presença dos agregados micelares das moléculas de agente estruturante. Isotérmicas similares foram obtidas em amostras preparadas à temperatura ambiente [210] e por via hidrotérmica [206].

Os resultados obtidos nas amostras da série SiBuOH são diferentes dos restantes e são consistentes com a inexistência de fases puras de MCM-41 observada, anteriormente, por difracção de raios X.

De acordo com Jaroniec *et al* [41] as isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K das fases lamelares puras calcinadas não exibem degrau no ramo de adsorção indicando a presença de um sistema poroso não uniforme resultante do colapso da estrutura lamelar ordenada por remoção do agente estruturante. Adicionalmente é observado um ciclo de histerese triangular e largo a pressões relativas superiores a 0,4. Os mesmos autores referem, ainda, que é interessante notar que a fase lamelar calcinada, L, apresenta valores consideráveis de A_{BET} , cerca de $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, e de volume poroso total, aproximadamente $0,42 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. As representações α_s das fases hexagonais

exibem um comportamento linear para valores de pressão relativa baixos enquanto que as das fases lamelares exibem um desvio negativo à linearidade indicando a presença de microporos. As isotérmicas de adsorção - desadsorção obtidas nas fases de transição intermédias calcinadas, HL, mostram, na gama de pressão relativa 0,40 - 0,46, ciclos de histerese de condensação/evaporação estreitos, tal como as fases hexagonais puras, e, ciclos de histerese triangular a valores de p/p^0 superiores a 0,48 analogamente ao verificado nas fases lamelares puras. A extensão deste último ciclo de histerese está directamente relacionada com o teor de fase lamelar.

Atendendo à formas das isotérmicas obtidas para as amostras da série SiBuOH e das correspondentes representações α_s , figura 5.9, verifica-se que estas apresentam, respectivamente, um degrau pouco pronunciado e um ligeiro ciclo de histerese a valores de pressão relativa superiores a 0,48, e linearidade a baixos valores de p/p^0 , o que permite concluir que a síntese de materiais Si-MCM-41 efectuada à temperatura ambiente e na presença de BuOH conduziu à formação de fases de transição H-L com um carácter pouco acentuado da fase lamelar.

Na tabela 5.2 apresentam-se os valores de a_0 , determinados a partir dos difractogramas de raios X, e os resultados da análise das isotérmicas de azoto a 77K, obtidos pelos métodos α_s e BET, para as amostras das séries Si e SiROH.

Tabela 5.2. Parâmetros estruturais obtidos a partir da análise dos difractogramas de raios X e das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para as amostras das séries Si, Si14ROH, Si16ROH e Si18ROH.

Amostra	DRX	Método BET ^(a)		Método α_s ^(a)			$r_p(H)$ ^(a)	t_s ^(b)
	a_0/nm	C_{BET}	A_{BET}/m^2g^{-1}	A_S/m^2g^{-1}	A_{ext}/m^2g^{-1}	V_p/cm^3g^{-1}	$r_p(G)$ /nm	
Si10								
Si10nc	3,42*	-	-	-	-	-	-	-
Si10	3,16* (7,6)	118	1084	1070	12	0,53	1,00 1,22	0,80
Si12								
Si12nc	3,76*	-	-	-	-	-	-	-
Si12	3,67* (2,4)	122	1007	1002	11	0,59	1,19 1,45	0,85
Si14								
Si14nc	4,17	-	-	-	-	-	-	-
Si14	3,86 (7,4)	128	1047	1048	18	0,70	1,35 1,57	0,66
Si14EtOHnc	4,14	-	-	-	-	-	-	-
Si14EtOH	3,85 (7,0)	129	1039	1043	17	0,69	1,35 1,57	0,66
Si14PrOHnc	4,15	-	-	-	-	-	-	-
Si14PrOH	3,85 (7,2)	126	1027	1028	17	0,69	1,36 1,57	0,64
Si14BuOHnc	3,57*	-	-	-	-	-	-	-
Si14BuOH	3,16* (11,5)	127	1022	1026	18	0,59	1,16 1,25	0,41
Si16								
Si16nc	4,73	-	-	-	-	-	-	-
Si16	4,44 (6,1)	125	1038	1037	16	0,81	1,59 1,87	0,67
Si16EtOHnc	4,69	-	-	-	-	-	-	-
Si16EtOH	4,33 (7,7)	125	1058	1057	17	0,79	1,52 1,81	0,74
Si16PrOHnc	4,62	-	-	-	-	-	-	-
Si16PrOH	4,34 (6,1)	127	1063	1063	17	0,80	1,53 1,82	0,71

Tabela 5.2. (cont.). Parâmetros estruturais obtidos a partir da análise dos difractogramas de raios X e das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para as amostras das séries Si, Si14ROH, Si16ROH e Si18ROH.

Amostra	DRX	Método BET ^(a)			Método α_s ^(a)		$r_p(H)$ ^(a)	t_s ^(b)
	a_0/nm	C_{BET}	A_{BET}/m^2g^{-1}	A_S/m^2g^{-1}	A_{ext}/m^2g^{-1}	V_p/cm^3g^{-1}	$r_p(G)$ /nm	
Si16BuOHnc	3,83*	-	-	-	-	-	-	-
Si16BuOH	3,33* (12,8)	134	1073	1076	17	0,63	1,20 1,34	0,50
Si18								
Si18nc	5,37	-	-	-	-	-	-	-
Si18	5,09 (5,2)	128	1031	1033	18	0,94	1,84 2,19	0,73
Si18EtOHnc	5,48	-	-	-	-	-	-	-
Si18EtOH	5,18 (4,6)	126	1044	1046	16	0,93	1,80 2,23	0,93
Si18PrOHnc	5,15	-	-	-	-	-	-	-
Si18PrOH	4,96 (3,7)	127	1048	1049	20	0,94	1,84 2,14	0,62
Si18BuOHnc	4,15*	-	-	-	-	-	-	-
Si18BuOH	4,06* (2,2)	120	1020	1013	23	0,62	1,26 1,62	1,08

(Valor de contração do parâmetro da célula unitária, a_0 , expresso em percentagem)

* Valores de a_0 calculados a partir de d_{100} .

^(a) Valores obtidos usando $\sigma_{N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$ e $\rho_{N_2} = 0,808 \text{ gcm}^{-3}$.

^(b) Valores calculados considerando o $r_p(H)$ corrigido [$r_p(H)_{corr} = (0,162/0,137) * r_p(H)$].

5.3.2. Efeito das condições de síntese nas propriedades estruturais

5.3.2.1. Dimensão da cadeia alifática do agente estruturante

5.3.2.1.1. Formação de mesoestruturas M41S

Tal como já foi anteriormente referido o parâmetro crítico de empacotamento g é usado como primeira abordagem para a previsão da estrutura dos agregados de surfactante e correspondente morfologia das mesofases. Para o mesmo tipo de agente estruturante o valor da razão V/l_c não se altera de forma significativa com o aumento da dimensão da cadeia alifática dado que V e l_c são, de forma aproximada, linearmente dependentes do número de átomos de carbono da mesma, ou seja, de n . Refira-se que para os surfactantes contendo uma única cadeia alquila e um único grupo hidrófilo o valor de V/l_c é aproximadamente igual a $0,21 \text{ nm}^2$. No entanto para valores de n elevados ($n \geq 20$) a cadeia alifática pode sofrer enrolamento, em forma de espiral, o que implica um decréscimo do valor de l_c enquanto que o valor V não varia de forma significativa. Tal facto, resulta num aumento de g favorecendo a formação de mesofases com superfície de baixa curvatura. Assim, a utilização de surfactantes de brometo alquiltrimetilamónio com $n = 20$ e 22 conduz, provavelmente, à formação de mesofases de sílica lamelares enquanto que os de cadeia mais curta, $n \leq 18$, originam materiais Si-MCM-41 [1,33].

No presente trabalho foi apenas utilizado um tipo de agente estruturante, brometo de alquiltrimetilamónio, classificado como surfactante catiónico, $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$, tendo por base a natureza da carga do grupo hidrófilo [37]. Os resultados obtidos para as amostras da série Si estão em concordância com o anteriormente exposto e reflectem a preparação de materiais MCM-41 com elevada ordem estrutural para valores de $14 \leq n \leq 18$.

A utilização do brometo de octiltrimetilamónio não permitiu a obtenção do correspondente Si-MCM-41. Tal facto é, provavelmente, devido à elevada solubilidade do referido surfactante, em água, o que implica que não seja necessária a formação de agregados de maiores dimensões de forma a minimizar as interações hidrofóbicas das suas cadeias alifáticas. Para a maioria das condições de síntese, a agregação das espécies de surfactante $C_8H_{17}(CH_3)_3N^+$, no sentido da formação de fases de cristal líquido, não é energeticamente favorável [11,34,211,197].

A diminuta ordem estrutural exibida pelas amostras Si-MCM-41 preparadas com o C10TMABr e o C12TMABr não seria, à priori, esperada, dado que amostras sintetizadas em condições similares e de qualidade superior, foram anteriormente obtidas no grupo de Química de Superfícies da Universidade de Évora [45,157]. É importante ressaltar que os surfactantes anteriormente utilizados foram descontinuados, podendo estas dissimilaridades qualitativas ser atribuídas à diferença de "qualidade" exibida pelos

agentes estruturantes usados no presente trabalho. Tal facto parece ser reforçado pela obtenção de mais amostras, também de fraca qualidade, resultantes da repetição dos procedimentos de síntese efectuados por diferentes operadores.

5.3.2.1.2. Tempo de indução

No presente trabalho verificou-se a rápida formação de um precipitado branco após a adição da fonte de sílica pura ou em meio alcoólico à solução aquosa de surfactante de alquiltrimetilamónio e de amónia. Adicionalmente observou-se uma maior velocidade de formação aquando da utilização do C14TMABr, C16TMABr e C18TMABr como agentes estruturantes.

Estas observações estão de acordo com estudos realizados por outros autores. Por exemplo, Lin *et al* [212], estudaram a influência da dimensão da cadeia alifática dos surfactantes $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$ na velocidade de formação de materiais, supostamente do tipo MCM-41, preparados à temperatura ambiente, em meio básico com NaOH, e usando o TEOS como fonte de sílica. Segundo estes autores os surfactantes constituídos por cadeias alifáticas de maior dimensão proporcionam uma maior velocidade de formação das mesofases de sílica traduzida por valores de tempo de indução, t_p , instante a partir do qual se verifica o aparecimento do precipitado branco, inferiores a 200 segundos para o C16TMABr e de, aproximadamente, 400 segundos para o C10TMABr. Devido ao balanço hidrofóbico – hidrofílico os surfactantes constituídos por cadeias alifática de maiores dimensões apresentam uma tendência elevada para a formação de pares iónicos inorgânicos-orgânicos. Assim é esperada uma maior associação dos aniões de silicato em redor dos agregados micelares cilíndricos conduzindo, posteriormente, a uma maior policondensação das espécies silicato. No entanto estes estudos foram apenas qualitativos não havendo informação sobre a natureza das fases formadas, isto é, se eram efectivamente de MCM-41.

Num estudo por DRX, *in situ*, do gel reaccional, obtido pelo método usado no presente trabalho, Ågren e colaboradores [202] observaram o aparecimento rápido de uma mesofase hexagonal, mal estruturada, após a adição do $Si(OEt)_4$ à mistura de síntese. Segundo os autores o aumento progressivo do tempo de agitação dos reagentes induz a um maior grau de condensação interagregados verificando a formação completa da mesofase hexagonal ordenada ao fim de cinco minutos de agitação

Estudos anteriores [46] demonstraram ainda que para a mesma velocidade de formação a qualidade estrutural das mesofases obtidas depende da fonte de sílica utilizada.

Assim, e apesar de no presente trabalho se ter observado a formação de precipitado branco ao fim de poucos minutos, o tempo total de agitação da mistura reaccional seleccionado e usado na preparação dos materiais Si-MCM-41 excedeu

largamente os valores de tempo de indução anteriormente referidos, no sentido de garantir um adequado grau de condensação e permitir a formação dos referidos materiais, independentemente do valor de n apresentado pelo surfactante.

5.3.2.1.3. Parâmetro da célula unitária

Na figura 5.10 apresenta-se a variação do parâmetro da célula unitária, a_0 , em função do número de átomos de carbono da cadeia alifática do surfactante, n . À semelhança do apresentado por Bhatia e colaboradores [208] incluem-se em (a) os resultados obtidos por estes autores [1,208], e, ainda, por Beck *et al* [6] e Kruk *et al* [150], em amostras preparadas pela via hidrotérmica. Refira-se que as diferenças existentes entre os valores a_0 das séries apresentadas são, principalmente, devidas aos procedimentos de síntese adoptados e, ainda, a diferentes condições de calcinação [208].

Analogamente ao reportado [1,6,7,150,206,208,213] o incremento gradual do valor de n nos surfactantes $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$ conduz a um aumento progressivo do espaçamento dos planos ($hk0$) e, conseqüente, aumento da dimensão da célula unitária, a_0 , das amostras de MCM-41, não calcinadas e calcinadas, que constituem as séries Si, figura 5.10 (a), e SiROH, figura 5.10 (c).

A análise mais detalhada da figura 5.10 permite constatar que as amostras que exibem uma variação mais irregular de a_0 em função de n são as que apresentam uma diminuta ordem estrutural, nomeadamente, Si10 e Si12, e para as quais existe alguma incerteza na atribuição do espaçamento d_{100} e, conseqüentemente, na determinação do valor de a_0 devido à fraca resolução do correspondente difractograma, e as que foram preparadas na presença de BuOH que, tal como já foi anteriormente referido, não são exclusivamente do tipo MCM-41.

Considerando apenas as amostras da série Si que apresentam elevada ordem estrutural nomeadamente, Si14, Si16 e Si18, figura 5.10 (b), é possível estabelecer uma relação linear entre o aumento do parâmetro da célula unitária a_0 e o incremento do valor de n . Com base na relação estabelecida é previsível que a adição de um grupo $-(CH_2)_2-$ nos surfactantes $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$ promova um incremento da dimensão da célula unitária de aproximadamente 0,29 e 0,28 nm, respectivamente, para amostras de Si-MCM-41 não calcinadas e calcinadas. Esta variação de a_0 em função de n está de acordo com o modelo proposto para a formação dos materiais MCM-41 segundo o qual a mesoestrutura de sílica é formada por condensação das espécies aniónicas de silicato na presença do agente estruturante catiónico organizado num arranjo hexagonal de micelas cilíndricas. A subsequente remoção de agente estruturante conduz à acessibilidade do sistema poroso.

Como se pode constatar pela figura 5.10 (c) as amostras preparadas na presença do EtOH e PrOH apresentam um comportamento análogo entre si e similar ao das amostras sintetizadas na ausência de álcool. De notar, ainda, a excelente concordância dos valores de a_0 para as amostras preparadas a partir do C14TMABr. Como seria de esperar os valores correspondentes à série SiBuOH exibem um considerável desvio em relação aos anteriores.

5.3.2.1.4. Área superficial total e externa, volume poroso e raio de poro

De acordo com os valores apresentados na tabela 5.2, mais concretamente, com os resultados da análise das isotérmicas de azoto a 77K obtidos pelos métodos α_s e BET, verifica-se, para cada uma das séries de amostras em estudo, que o incremento do número de átomos de carbono da cadeia alifática do agente estruturante, n , conduz ao aumento do volume poroso, V_p , do raio de poro hidráulico, $r_p(H)$, e do raio de poro geométrico, $r_p(G)$, enquanto que, a variação da área específica superficial total, A_s , não é significativa e não apresenta uma tendência regular.

A análise da figura 5.11 (a) permite constatar que, para as amostras da série Si, os valores do volume poroso e do raio de poro hidráulico são, de forma aproximada, linearmente dependentes do número de átomos de carbono da cadeia alifática do surfactante $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$, para valores de n compreendidos entre 10 e 18. O incremento do valor de n em uma unidade promove um aumento de $r_p(H)$ em cerca de 0,10 nm e de V_p em $0,050 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.

Atendendo à figura 5.11 (b) é visível que as séries SiEtOH e SiPrOH exibem uma dependência de V_p e $r_p(H)$ em função de n , para valores de $n = 14, 16$ e 18 , análoga à da série Si. Na presença de EtOH e de 2-PrOH verifica-se, respectivamente, um aumento do $r_p(H)$ em 0,10 nm, e do V_p em $0,050$ e $0,051 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Adicionalmente é possível observar a concordância dos valores quer de V_p quer de $r_p(H)$ para as amostras das diferentes séries preparadas a partir de C14TMABr e, ainda, um ligeiro aumento da dispersão dos referidos valores quando se utiliza C16TMABr e C18TMABr como agentes estruturantes. No entanto, as diferenças são poucos significativas em particular no que respeita a V_p .

Assim, verifica-se que as amostras preparadas na ausência de álcoois exibem valores de $V_p(H)$ similares aos apresentados pelas amostras preparadas na presença de EtOH e 2-PrOH enquanto que valores de r_p são, em certos casos, ligeiramente superiores aos das amostras preparadas na presença de ambos os álcoois.

Mais uma vez os resultados obtidos estão de acordo com o modelo proposto para a formação deste tipo de materiais o qual, tal como já foi referido, considera que as paredes de sílica dos poros são formadas na presença do agente estruturante catiónico

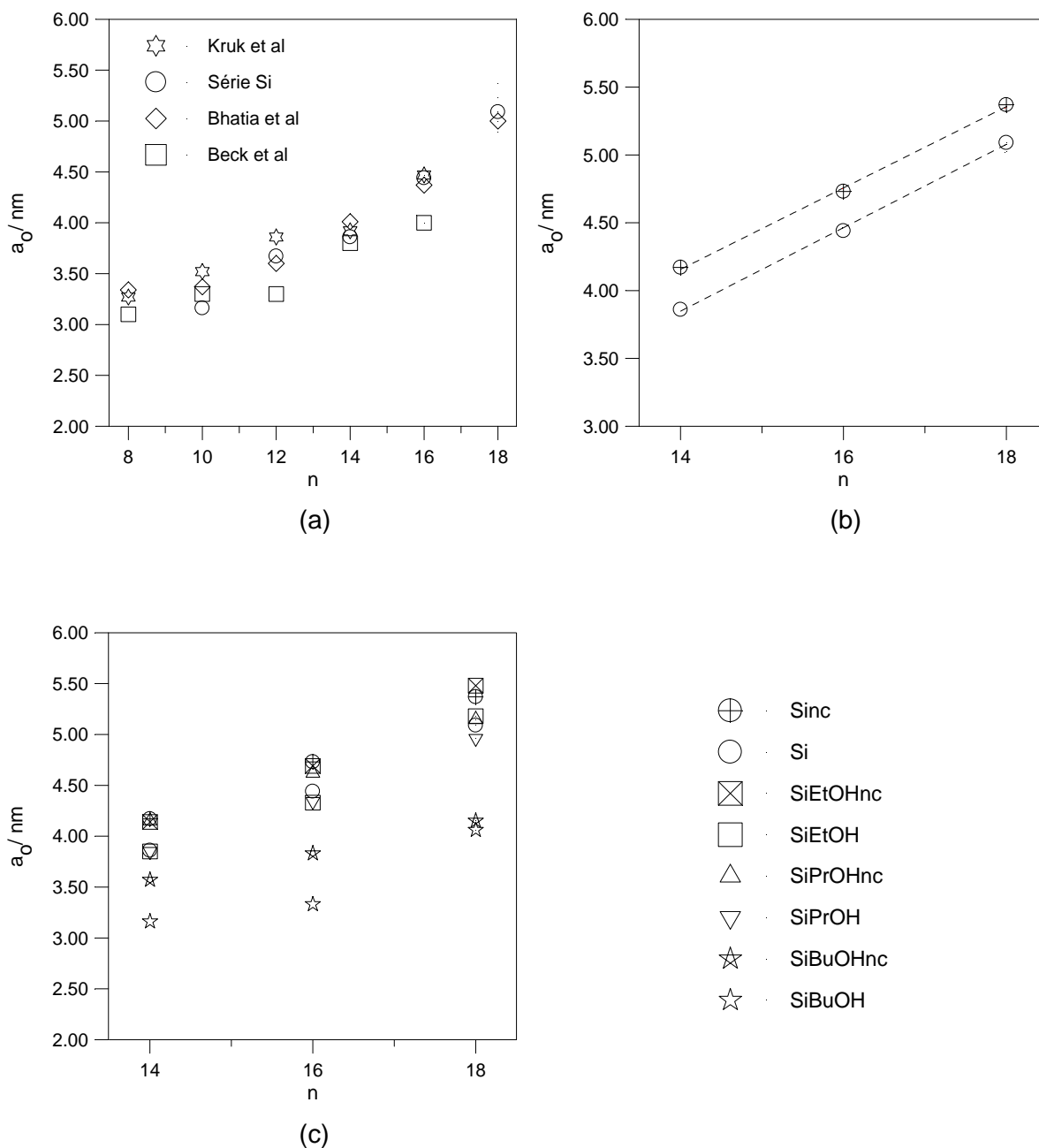
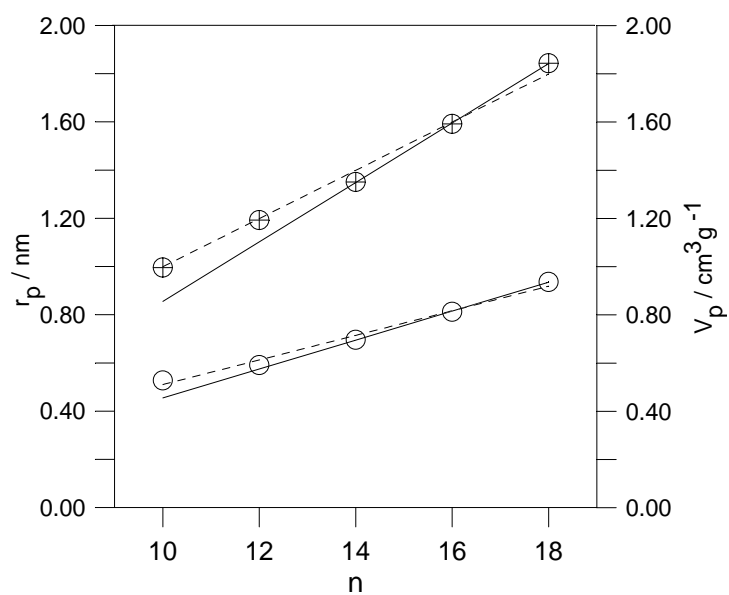


Fig.5.10. Variação do parâmetro da célula unitária, a_0 , em função do número de átomos de carbono da cadeia alifática do surfactante, n .

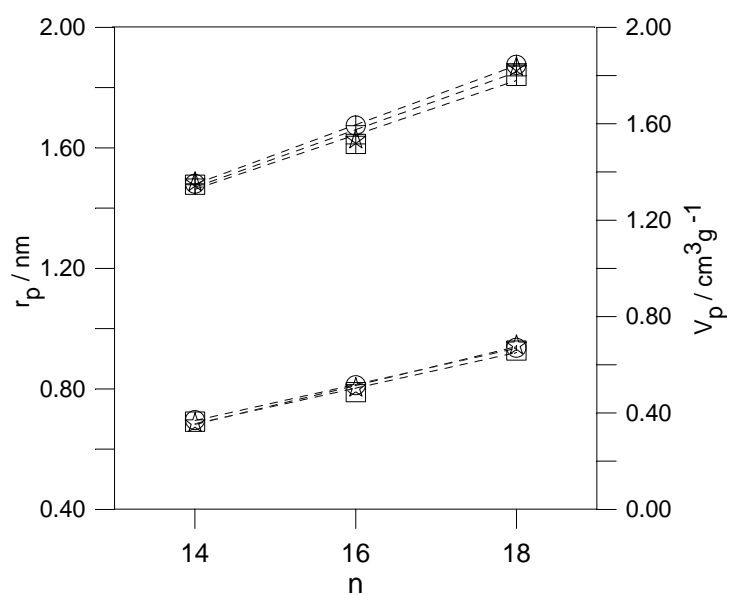
(a) Série Si e resultados publicados para amostras preparadas por via hidrotérmica, Beck *et al* [6], Kruk *et al* [150] 1997, Bhatia *et al* [1,208] $8 \leq n \leq 18$.

(b) Série Si $14 \leq n \leq 18$.

(c) Séries Si e SiROH $14 \leq n \leq 18$.



(a)



(b)

- | | |
|---------------|---------------|
| ⊕ · rp Si | ○ · Vp Si |
| ⊞ · rp SiPrOH | □ · Vp SiEtOH |
| ☆ · rp SiPrOH | ☆ · Vp SiPrOH |

Fig.5.11. Variação do raio de poro hidráulico, $r_p(H)$, e do volume poroso, V_p , em função do número de átomos de carbono da cadeia alifática do surfactante, n .

(a) Série Si.

(b) Séries SiROH.

organizado num arranjo hexagonal de micelas cilíndricas. O aumento da dimensão da cadeia alifática das moléculas de surfactante, factor determinante do raio do poro das correspondentes micelas cilíndricas dado que a área dos grupos hidrófilos é constante e independente de n , implica, obviamente, um aumento do raio do poro e do volume poroso² dos materiais MCM-41.

Por sua vez o valor da área total mantém-se aproximadamente constante uma vez que as amostras das séries Si e SiROH foram preparadas em condições de síntese análogas variando apenas o número de átomos de carbono da cadeia alifática do surfactante, ou seja, mantendo constantes as razões molares dos reagentes o que implicou que as soluções aquosas dos diferentes surfactantes utilizados apresentassem igual concentração. Considerando constante o volume da solução aquosa de surfactante, o número de moléculas dos diferentes surfactantes que estão na génese das micelas cilíndricas é igual. Apesar das micelas constituídas por moléculas de menores dimensões apresentarem uma área menor estas também necessitam de um menor número de moléculas de surfactante para a sua formação. Assim, a utilização de agentes estruturantes com cadeia alifática de menores dimensões permite a formação de maior número de micelas do que no caso da utilização de surfactantes com cadeias alifáticas de maiores dimensões proporcionando materiais MCM-41 com áreas totais de poros equivalentes.

No presente trabalho os materiais Si-MCM-41 preparados de elevada qualidade, isto é, excluindo as amostras Si10, Si12 e as da série SiBuOH, apresentam valores de A_s compreendidos entre 1028 e 1063 m^2g^{-1} , sendo o valor médio de 1045 m^2g^{-1} e ao qual está associado um desvio padrão de 11 m^2g^{-1} . Esta ligeira dispersão de valores de A_s pode dever-se à existência de rugosidade nas paredes dos poros [45] que, obviamente, poderá ser diferente nas várias amostras sintetizadas. Os valores de área externa, A_{ext} , situam-se entre 16 e 20 m^2g^{-1} sendo o valor médio de 17 m^2g^{-1} e ao qual está associado um desvio padrão de 1,2 m^2g^{-1} . Este valor médio de A_{ext} corresponde a 1,6% do valor médio da área total evidenciando a preparação de amostras de Si-MCM-41 de elevada qualidade.

Outro parâmetro determinado com base nos valores de a_0 calculados a partir dos difractogramas de raios X e nos resultados da análise das isotérmicas de azoto a 77K obtidos pelos métodos α_s e BET foi a espessura das paredes dos poros, t_s . Os valores de t_s calculados pela expressão (3.12) e obtidos para as séries Si ($14 \leq n \leq 18$), SiEtOH e SiPrOH, figuram na tabela 5.2. Estes valores, situados entre 0,62 e 0,93 nm sendo o

² Atendendo ao facto dos poros dos materiais MCM-41 apresentarem geometria cilíndrica, o volume dos n poros que o constituem é igual a $n\pi r^2 l$, onde r e l são, respectivamente, o raio e o comprimento do poro.

valor médio de 0,71 nm e ao qual está associado um desvio padrão de 0,09 nm, são ligeiramente inferiores aos publicados para amostras preparadas por via hidrotérmica, 0,8 – 1,1 nm, mas estão de acordo com os mesmos no que respeita ao grau de dispersão apresentado em função n [1,23,40,44,51,65,152,203,214].

Verifica-se que para as amostras de Si-MCM-41 bem estruturadas, a espessura das paredes é razoavelmente constante. A amostra Si18EtOH constitui a exceção dado que apresenta um valor de t_s mais elevado o que sugere pior condensação dos agregados. De facto, os picos correspondentes a (100), (110) e (200) apresentam uma definição inferior aos das amostras Si18 e Si18PrOH. Refira-se que a espessura das paredes dos poros dos materiais MCM-41 depende invariavelmente das condições de síntese e calcinação utilizadas para a sua obtenção [6], podendo, eventualmente, ter ocorrido alguma irregularidade, não detectada, durante o processo de preparação da amostra em causa, nomeadamente, variação da temperatura de síntese, velocidade de agitação e/ou dos parâmetros dos quais depende o processo de calcinação.

Este estudo demonstrou que, analogamente ao reportado na bibliografia para amostras preparadas pela via hidrotérmica [1,5,6,37,46,206,211] e à temperatura ambiente [215], que o incremento gradual do valor de n nos surfactantes $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$ constitui um método sistemático para variação do tamanho do poro nos materiais Si-MCM-41, preparados à temperatura ambiente, na ausência de álcoois e na presença de EtOH e 2-PrOH.

5.3.2.2. Dimensão da cadeia alifática do álcool

Os resultados obtidos para as séries SiEtOH, SiPrOH e SiBuOH permitem avaliar a influência da dimensão da cadeia alifática dos álcoois usados nas propriedades estruturais dos materiais mesoestruturados puramente siliciosos. Refira-se que as amostras foram preparadas em condições de síntese análogas variando apenas o tipo de álcool.

Na figura 5.12 apresentam-se os difractogramas de raios X e as isotérmicas de adsorção de azoto a 77K conjuntos, no sentido de identificar de forma mais expedita as similitudes e dissemelhanças apresentadas pelos materiais preparados na ausência e na presença de álcoois. É evidente, das figuras apresentadas, que a introdução de álcoois no procedimento usual de síntese de materiais MCM-41 à temperatura ambiente conduziu à formação de mesofases de sílica aparentemente distintas. Por um lado, a utilização dos álcoois de cadeia curta³, EtOH e 2-PrOH, originou a formação de materiais

³ Os álcoois, fórmula geral $C_nH_{2n+1}OH$, podem ser classificados com base na dimensão da cadeia alifática em álcoois de cadeia curta e álcoois de cadeia média, respectivamente, para valores $n < 4$ e $n = 4 - 6$.

MCM-41 de qualidade e com propriedades estruturais muito semelhantes às dos materiais preparados na ausência de álcool, enquanto que, a utilização do BuOH, álcool de cadeia média, conduziu à coexistência de mesofases lamelares e hexagonais ou à presença de uma fase de transição hexagonal - lamelar e, conseqüentemente, à obtenção de materiais com características porosas significativamente diferentes.

Este efeito dos álcoois na agregação das moléculas de surfactante no sistema binário surfactante - água e, conseqüentemente, na formação de diferentes mesofases de sílica pode ser entendido, qualitativamente, com base no conceito do parâmetro de crítico de empacotamento, g . A incorporação de álcoois de cadeia alifática média, os quais são capazes de penetrar na região hidrofóbica - hidrofílica das micelas de surfactante actuando como agentes espaciais de forma a otimizar a interacção entre os grupos OH e o grupo iónicos do surfactante, e no interior das mesmas provocando a sua expansão, conduz ao aumento do volume das cadeias hidrofóbicas do surfactante, V , e ao eventual decréscimo da área superficial dos grupos hidrófilos, a_0 , devido à diminuição da repulsão electrostática dos grupos hidrófilos. Conseqüentemente, verifica-se um aumento efectivo do parâmetro crítico de empacotamento, g , o qual favorece a formação de micelas com menor curvatura e a transição de mesofases hexagonais a lamelares [33,202,216,217]. A incorporação de álcoois de cadeia alifática curta não exerce grande influência na formação das mesofases hexagonais de sílica [202,212].

Os resultados obtidos estão parcialmente de acordo com os reportados por Ågren *et al* [202] que estudaram a formação de compósitos sílica - surfactante, preparados à temperatura ambiente por um método similar ao usado neste trabalho, na presença de álcoois de cadeia média (BuOH e HeOH) e dando especial ênfase à influência da concentração e do comprimento da cadeia alifática. Estes autores observaram que, em ambos os casos, o aumento progressivo da quantidade de álcool no sistema surfactante - água originou a transição da fase hexagonal a lamelar e verificaram, para valores intermédios de concentração, a coexistência de diferentes fases hexagonais e lamelares. A utilização do HeOH teve um efeito mais pronunciado no valor de g devido ao seu maior tamanho molecular, isto é, observaram a transição de fases por adição de menores quantidades do referido álcool.

Por outro lado, Lin e colaboradores [216] estudaram o efeito da adição de álcoois de cadeia linear na ordem estrutural e na morfologia dos materiais MCM-41 e verificaram que a adição de uma quantidade óptima dos referidos álcoois melhora, de forma significativa, os parâmetros anteriormente referidos. Esta quantidade óptima de álcool diminui com o aumento da dimensão das cadeias alifáticas do surfactante, $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$, e do álcool, $C_nH_{2n+1}OH$. No entanto, se for adicionada uma quantidade excessiva verifica-se a transição da mesoestrutura hexagonal para a lamelar.

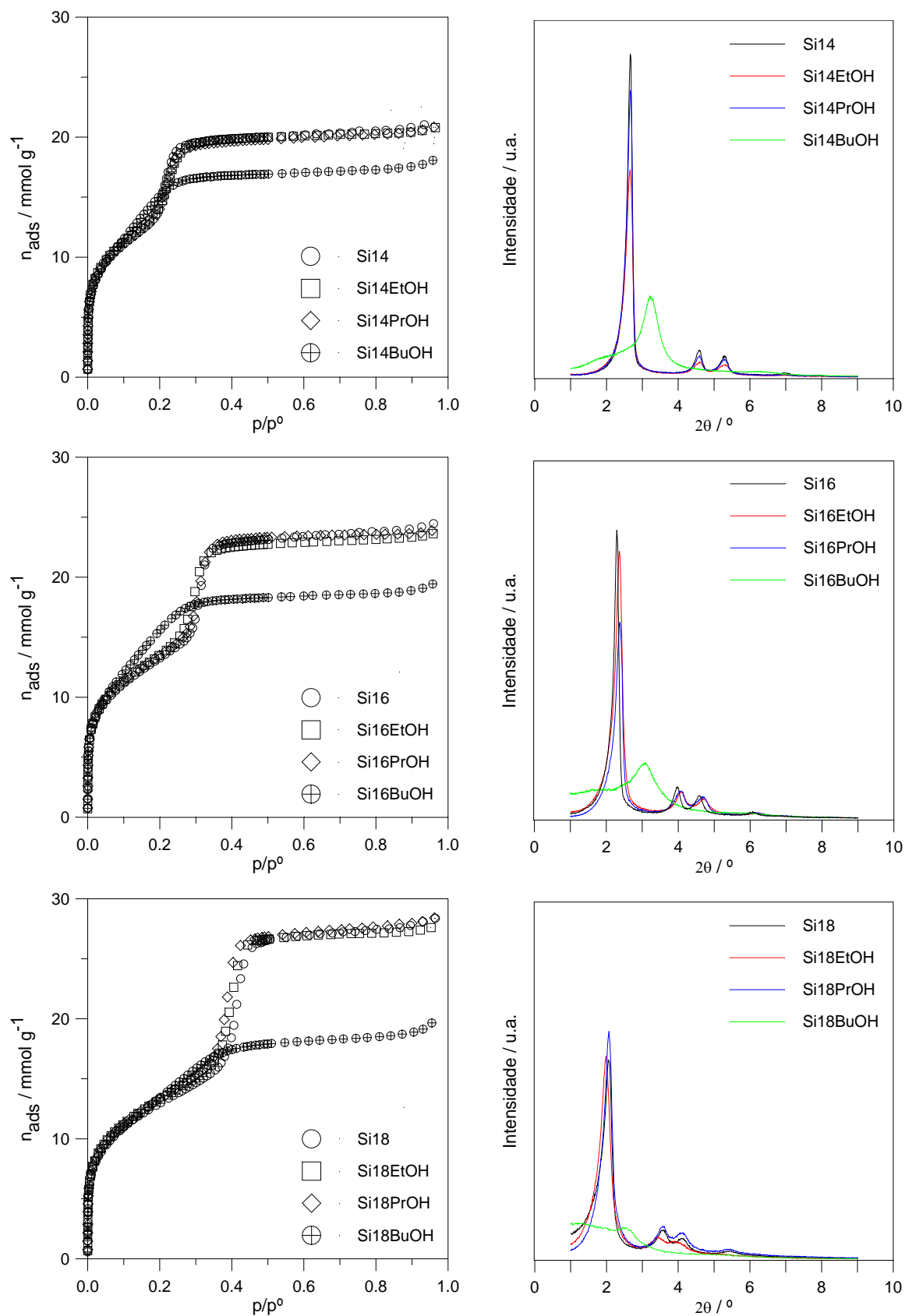


Fig.5.12. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e difractogramas de raios X, obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$, das amostras Si14 e Si14ROH, Si16 e Si16ROH e Si18 e Si18ROH.

Os presentes resultados são consistentes com estas observações indiciando que:

. A quantidade de álcool usada, idêntica nas sínteses efectuadas com EtOH, 2-PrOH e BuOH, apenas foi excessiva no caso do BuOH o qual apresenta maior dimensão de cadeia alifática

. No caso das amostras da série BuOH, preparadas com quantidades iguais do referido álcool, uma das possíveis causas para a melhor ordem estrutural relativa $Si_{14}BuOH > Si_{16}BuOH > Si_{18}BuOH$ calcinadas poderá, eventualmente, estar relacionada com o facto da diminuição da quantidade “ótima” de álcool com o aumento de n na cadeia alifática do agente estruturante.

É, ainda, de referir que o trabalho de Ågren *et al* [202] foi verificado um ligeiro aumento do valor do parâmetro da célula unitária, a_0 , por adição do BuOH e HeOH, sugerindo a solubilização do álcool nas micelas e conseqüente expansão das mesmas. No presente trabalho tal não foi observado, verificando-se que, na maioria dos casos, não houve alteração do valor de a_0 e que para determinadas amostras ocorreu, pelo contrário, uma ligeira contracção da estrutura traduzida pela diminuição de a_0 e r_p . Contudo, é de notar que na publicação anteriormente citada os estudos foram realizados no gel de síntese e o álcool foi adicionado ao sistema surfactante-água antes da junção do TEOS, enquanto que, no presente trabalho o álcool foi adicionado conjuntamente com a fonte de sílica. Além disso é expectável a menor tendência para a solubilização dos álcoois de cadeia curta nos agregados micelares por serem mais hidrófilos.

Por outro lado, no trabalho de Grun *et al* [196] verifica-se uma diminuição do valor de a_0 por efeito da adição de EtOH na preparação de partículas esféricas de Si-MCM-41, o que já é consistente com alguns dos resultados obtidos. Essa diminuição é, contudo, mais evidente no trabalho dos referidos autores uma vez que a quantidade de EtOH foi bastante superior à usada no trabalho aqui apresentado.

5.4. Conclusões

Os estudos referentes aos materiais mesoestruturados constituídos unicamente por sílica e aqui apresentados, permitiram seleccionar os brometos de tetra-, hexa- e octadeciltrimetilamónio como os agentes estruturantes mais indicados para a preparação de materiais do tipo M41S de qualidade elevada e excluir a utilização do BuOH do processo de síntese dos referidos materiais.

Adicionalmente permitiram concluir que a presença de EtOH e 2-PrOH, nas quantidades utilizadas, praticamente não influencia as propriedades estruturais dos materiais Si-MCM-41 preparados com os surfactantes C14TMABr, C16TMABr e C18TMABr.

6. Síntese e caracterização estrutural de materiais Ti-MCM-41

6.1. Introdução

Um dos principais objectivos do trabalho apresentado diz respeito à síntese de materiais mesoporosos, contendo titânio, constituídos por um sistema unidireccional de mesoporos cilíndricos de dimensão uniforme e dispostos em arranjo hexagonal, isto é, materiais com elevada regularidade estrutural aliada a elevadas áreas superficiais e elevados volumes de poros. Adicionalmente, pretende-se que os referidos sólidos, designados no presente trabalho de forma genérica por Ti-MCM-41, apresentem estabilidade térmica, estabilidade na presença de vapor de água e actividade catalítica.

Com o intuito de cumprir o objectivo anteriormente referido foi desenvolvido no âmbito do presente trabalho um novo método de síntese, realizado à temperatura ambiente, de materiais Ti-MCM-41 [142,219-225]. Este novo método de síntese foi adaptado do procedimento de preparação de sólidos Si-MCM-41 do grupo do Professor K.K. Unger da Universidade de Mainz [196].

Neste capítulo será, principalmente, apresentado o estudo do efeito dos parâmetros de síntese nas propriedades estruturais e químicas dos materiais Ti-MCM-41 obtidos por substituição isomórfica de titânio na matriz de sílica e de acordo com o método desenvolvido, nomeadamente dimensão da cadeia alifática do agente estruturante, ordem de adição dos precursores de silício e titânio, adição directa do alcóxido de titânio ou em solução alcoólica, natureza do alcóxido metálico usado como fonte de titânio e razão molar de síntese silício/titânio.

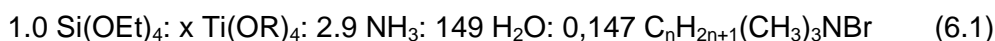
Adicionalmente, também será incluído o efeito de alguns dos parâmetros de síntese anteriormente mencionados nas propriedades estruturais de materiais preparados por deposição do metal na superfície, através de modificação pós-síntese, de acordo com o procedimento descrito por Ryoo e colaboradores [115].

De referir que, após ter sido desenvolvido e otimizado o método de síntese de materiais Ti-MCM-41, um dos desafios seguintes consistiu em averiguar qual o teor máximo de titânio que seria possível incorporar na matriz de sílica e, simultaneamente, avaliar o grau de diminuição da qualidade da estrutura porosa ou das propriedades estruturais dos materiais substituídos. O estudo do parâmetro em causa suscitou curiosidade acrescida dado que os trabalhos publicados, respeitantes à preparação de materiais substituídos com uma enorme variedade de heteroelementos e quase todos referentes à via de síntese S⁺I⁻, dizem respeito a níveis de incorporação do metal extremamente baixos ($M/Si < 0,02$) com conseqüente diminuição da regularidade estrutural relativamente aos materiais constituídos unicamente por sílica [22].

6.2. Síntese dos materiais Ti-MCM-41

As amostras de Ti-MCM-41 com o metal incorporado na estrutura foram sintetizadas segundo o novo processo, realizado à temperatura ambiente, e no qual se adiciona conjuntamente a fonte de sílica, $\text{Si}(\text{OEt})_4$, e o alcóxido de titânio, $\text{Ti}(\text{OR})_4$, em solução de ROH, à solução aquosa de surfactante de alquiltrimetilamónio¹, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$, e amónia. Seguidamente a mistura reaccional foi sujeita a agitação mecânica durante uma hora. Os precipitados brancos obtidos foram filtrados, sob sucção, lavados com 250 cm³ de água bidestilada e secos ao ar, em estufa, a uma temperatura compreendida entre 333 e 343K durante 12 a 14 horas. Finalmente, foram calcinados ao ar, em mufla, a uma temperatura final de 823K conforme o descrito no capítulo 4.

As amostras de Ti-MCM-41 foram preparadas de acordo com as razões molares expressas em (6.1) onde x podem assumir os valores 0,01, 0,02, 0,03, 0,10, 0,20, 0,33 e 0,50 e n os valores 8, 10, 12, 14, 16 e 18.



Em paralelo com a síntese das primeiras amostras de Ti-MCM-41, segundo o procedimento anteriormente descrito, foram também preparadas amostras de Ti-MCM-41 por adição sequencial dos precursores moleculares de silício e titânio à solução aquosa de surfactante de alquiltrimetilamónio e amónia (em vez de adição conjunta) e por adição directa da fonte de titânio á fonte de silício (em vez da adição do $\text{Ti}(\text{OR})_4$ em solução de ROH). Com estes estudos pretendeu-se analisar o efeito dos parâmetros anteriormente mencionados nas propriedades estruturais dos materiais em causa, e, em função dos resultados obtidos, estabelecer as condições de síntese *standard*.

As amostras obtidas designaram-se por TiXYn-z, onde X = E, P ou B corresponde ao alcóxido de titânio utilizado, nomeadamente, $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ e $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ e Y = E ou P corresponde ao álcool utilizado, respectivamente, EtOH e 2-PrOH. Tal como se assumiu para os materiais Si-MCM-41 a não utilização de álcool, ou seja, a adição directa do precursor de titânio, implica a supressão da respectiva letra. Analogamente o número de átomos de carbono da cadeia do agente estruturante é representado por n. Por sua vez z traduz a razão molar Si/Ti. Assim, por exemplo, as designações TiPP16-50 e TiP16-50, correspondem às amostras que foram preparadas utilizando $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$,

¹ Refira-se que no caso da utilização dos surfactantes C16TMABr e C18TMABr a obtenção de uma solução aquosa perfeitamente homogénea implicou um ligeiro aquecimento até total solubilização dos mesmos. A posterior adição de amónia, catalisador, só foi efectuada após o arrefecimento completo da solução aquosa de surfactante.

C16TMABr e uma razão molar Si/Ti = 50, respectivamente, na presença e na ausência de 2-PrOH.

De acordo com o anteriormente referido foram ainda preparadas algumas amostras por deposição do metal na superfície, através de modificação pós-síntese, das amostras constituídas unicamente por sílica e sintetizadas anteriormente, Si-MCM-41, de acordo com o procedimento descrito em [115]. Este tipo de amostras foi diferenciado adicionando à designação anterior as letras ps, isto é, TiXn-z-ps.

Nas tabelas 6.1 a 6.4 figuram as condições de síntese de todas as amostras de Ti-MCM-41 preparadas e respectivas designações, assim como, os valores de razão molar de síntese nominal e experimental. As principais características dos reagentes utilizados figuram em anexo 1.

Nas figuras 6.1 e 6.2 apresentam-se, respectivamente, os esquemas dos procedimentos experimentais dos diferentes métodos de síntese de materiais Ti-MCM-41 utilizados no presente trabalho, nomeadamente, substituição isomórfica e deposição pós-síntese do alcóxido de titânio na matriz de sílica. É de referir que no primeiro método não houve controle da temperatura de síntese tendo sido as amostras preparadas à temperatura ambiente ($296 \pm 5\text{K}$).

Os materiais obtidos foram caracterizados, antes e após calcinação, por difracção de raios X para inferir sobre a regularidade da estrutura e a avaliação das características porosas, após calcinação, foi efectuada através da análise das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K. Paralelamente algumas das amostras foram avaliadas recorrendo à técnica espectroscópica de UV-Vis DR. Em amostras seleccionadas foi também determinado o teor de silício e de titânio, respectivamente, por AAC e ICP.

Analogamente ao efectuado para os materiais constituídos unicamente por sílica, Si-MCM-41, o estudo do efeito dos parâmetros de síntese nas propriedades estruturais dos materiais Ti-MCM-41 não pode ser efectuado de forma individualizada, ou seja, por vezes é necessário avaliar em simultâneo o efeito de dois ou mais parâmetros.

Tabela 6.1. Séries TiPP e TiP: Amostras preparadas a partir do $Ti(OPr)_4$.

Amostra	Surfactante	Álcool	Razão molar de síntese Si/Ti		Desvio / %*
			Nominal	Experimental	
TiPP08-100	C08TMABr	2-PrOH	100	n.d.	-
TiPP10-100	C10TMABr	2-PrOH	100	n.d.	-
TiPP12-100	C12TMABr	2-PrOH	100	n.d.	-
TiPP14-100		2-PrOH	100	n.d.	-
TiP14-100		-	100	n.d.	-
TiPP14-50		2-PrOH	50	n.d.	-
TiPP14-10	C14TMABr	2-PrOH	10	n.d.	-
TiP14-10		-	10	n.d.	-
TiPP14-5		2-PrOH	5	n.d.	-
TiPP14-3.3		2-PrOH	3.3	n.d.	-
TiPP14-2		2-PrOH	2	n.d.	-
TiPP16-100		2-PrOH	100	95,8	- 4,2
TiPP16TTi-100		2-PrOH	100	98,1	- 1,9
TiPP16TiT-100		2-PrOH	100	96,0	- 4,0
TiP16-100		-	100	n.d.	-
TiPP16-50	C16TMABr	2-PrOH	50	n.d.	-
TiPP16-10		2-PrOH	10	n.d.	-
TiP16-10		-	10	n.d.	-
TiPP16-5		2-PrOH	5	n.d.	-
TiPP16-3.3		2-PrOH	3.3	n.d.	-
TiPP16-2		2-PrOH	2	n.d.	-
TiPP18-100		2-PrOH	100	n.d.	-
TiPP18-50		2-PrOH	50	n.d.	-
TiPP18-10		2-PrOH	10	n.d.	-
TiP18-10	C18TMABr	-	10	n.d.	-
TiPP18-5		2-PrOH	5	n.d.	-
TiPP18-3.3		2-PrOH	3.3	n.d.	-
TiPP18-2		2-PrOH	2	n.d.	-

n.d. não determinado.

*Desvio em relação à razão molar nominal de síntese, Si/Ti.

Tabela 6.2. Séries TiEP e TiE: Amostras preparadas a partir do $Ti(OEt)_4$.

Amostra	Surfactante	Álcool	Razão molar de síntese Si/Ti		Desvio / %*
			Nominal	Experimental	
TiEP14-100	C14TMABr	2-PrOH	100	99,7	- 0,3
TiEP14-50		2-PrOH	50	51,6	3,2
TiEP14-10		2-PrOH	10	9,88	- 1,2
TiEP14-5		2-PrOH	5	5,11	2,2
TiEP14-3.3		2-PrOH	3.3	3,45	4,5
TiEP14-2		2-PrOH	2	2,07	3,5
TiEP16-100	C16TMABr	2-PrOH	100	99,1	- 0,9
TiEP16-50		2-PrOH	50	48,7	- 2,6
TiEP16-30 1-1		2-PrOH	30	n.d.	-
TiEP16-30 1-2		2-PrOH	30	n.d.	-
TiEP16-30 1-3		2-PrOH	30	n.d.	-
TiEP16-30 3-2		2-PrOH	30	n.d.	-
TiEP16-30 3-3		2-PrOH	30	30,3	1,0
TiEP16-30-12-2		2-PrOH	30	n.d.	-
TiEP16-30 12-3		2-PrOH	30	n.d.	-
TiEP16-30x		2-PrOH	30	n.d.	-
TiEP16-10		2-PrOH	10	9,72	- 2,8
TiE16-10		-	10	8,93	- 11
TiEP16-5		2-PrOH	5	5,09	1,8
TiEP16-3.3		2-PrOH	3.3	3,30	- 0,0
TiEP16-2		2-PrOH	2	1,77	- 11
TiEP18-100		C18TMABr	2-PrOH	100	98,5
TiEP18-50	2-PrOH		50	49,7	- 0,6
TiEP18-10	2-PrOH		10	10,0	0,0
TiE18-10	-		10	10,1	1,1
TiEP18-5	2-PrOH		5	5,06	1,2
TiEP18-3.3	2-PrOH		3.3	3,36	1,8
TiEP18-2	2-PrOH		2	2,08	4,0

n.d. não determinado.

*Desvio em relação à razão molar nominal de síntese, Si/Ti.

Tabela 6.3. Série Ti-50: Amostras preparadas com razão molar de síntese Si/Ti de 50, a partir do $Ti(OEt)_4$, $Ti(OPr^i)_4$ e $Ti(OBu^n)_4$ em 2-PrOH e EtOH.

Amostra	$Ti(OR)_4$	Surfactante	Álcool	Razão molar de síntese Si/Ti		Desvio / %*
				Nominal	Experimental	
TiPP14-50 ^a	$Ti(OPr^i)_4$		2-PrOH		n.d.	-
TiEP14-50 ^b	$Ti(OEt)_4$		2-PrOH		51,6	3,2
TiBP14-50	$Ti(OBu^n)_4$	C14TMABr	2-PrOH	50	50,0	0,0
TiPE14-50	$Ti(OPr^i)_4$		EtOH		48,7	-2,6
TiEE14-50	$Ti(OEt)_4$		EtOH		51,6	3,2
TiBE14-50	$Ti(OBu^n)_4$		EtOH		49,7	-0,6
TiPP16-50 ^a	$Ti(OPr^i)_4$		2-PrOH		n.d.	-
TiEP16-50 ^b	$Ti(OEt)_4$		2-PrOH		48,7	-2,6
TiBP16-50	$Ti(OBu^n)_4$	C16TMABr	2-PrOH	50	49,2	-1,6
TiPE16-50	$Ti(OPr^i)_4$		EtOH		49,5	-1,0
TiEE16-50	$Ti(OEt)_4$		EtOH		50,7	1,4
TiBE16-50	$Ti(OBu^n)_4$		EtOH		48,8	-2,4
TiPP18-50 ^a	$Ti(OPr^i)_4$		2-PrOH		n.d.	-
TiEP18-50 ^b	$Ti(OEt)_4$		2-PrOH		49,7	-0,6
TiBP18-50	$Ti(OBu^n)_4$	C18TMABr	2-PrOH	50	49,0	-2,0
TiPE18-50	$Ti(OPr^i)_4$		EtOH		48,0	-4,0
TiEE18-50	$Ti(OEt)_4$		EtOH		51,3	2,6
TiBE18-50	$Ti(OBu^n)_4$		EtOH		49,5	-1,0

n.d. não determinado.

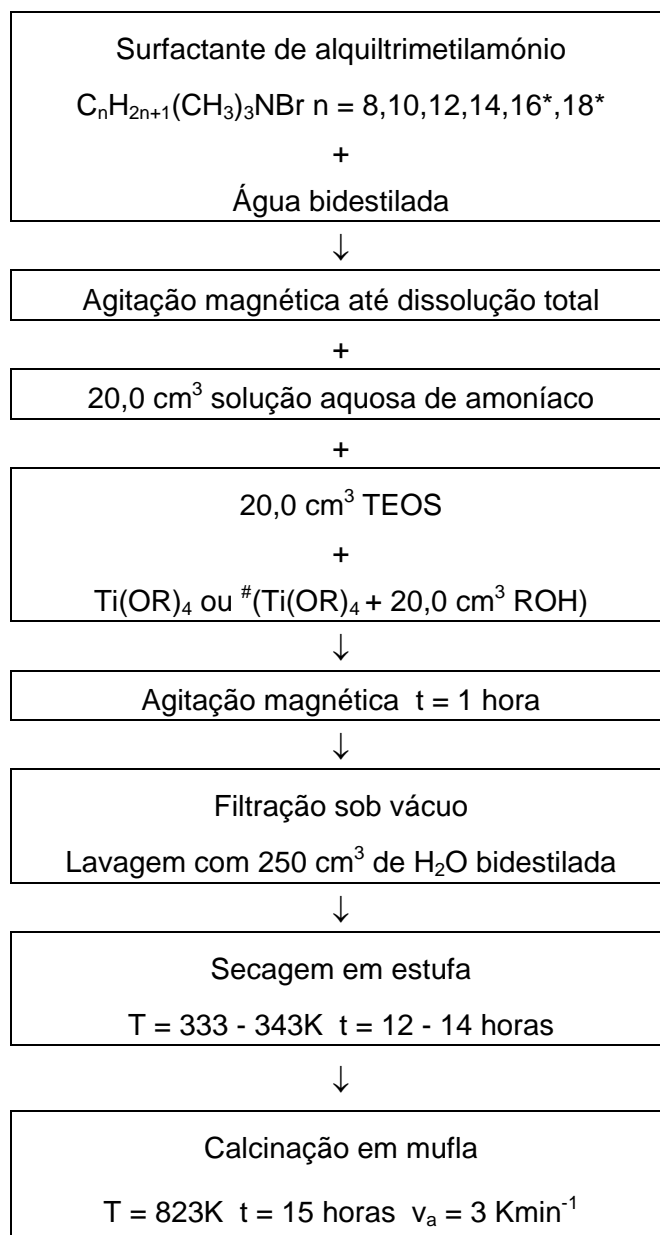
*Desvio em relação à razão molar nominal de síntese, Si/Ti.

^a Amostras pertencentes à série TiPP.^b Amostras pertencentes à série TiEP.Tabela 6.4. Série TiP-ps: Amostras preparadas por deposição pós-síntese do $Ti(OPr^i)_4$.

Amostra	Surfactante	Amostra precursora	Razão molar de síntese Si/Ti		Desvio / %*
			Nominal	Experimental	
TiP14-10-ps	C14TMABr	Si14	10	n.d.	-
TiP16-10-ps	C16TMABr	Si16	10	n.d.	-

n.d. não determinado.

*Desvio em relação à razão molar nominal de síntese, Si/Ti.



*Aquecimento ligeiro até dissolução completa seguido de arrefecimento até à temperatura ambiente.

Efectuado unicamente na síntese em meio alcoólico.

Fig.6.1. Representação esquemática do procedimento experimental para a síntese, à temperatura ambiente e por substituição isomórfica, dos materiais Ti-MCM-41 e Ti-MCM-41 em meio alcoólico.

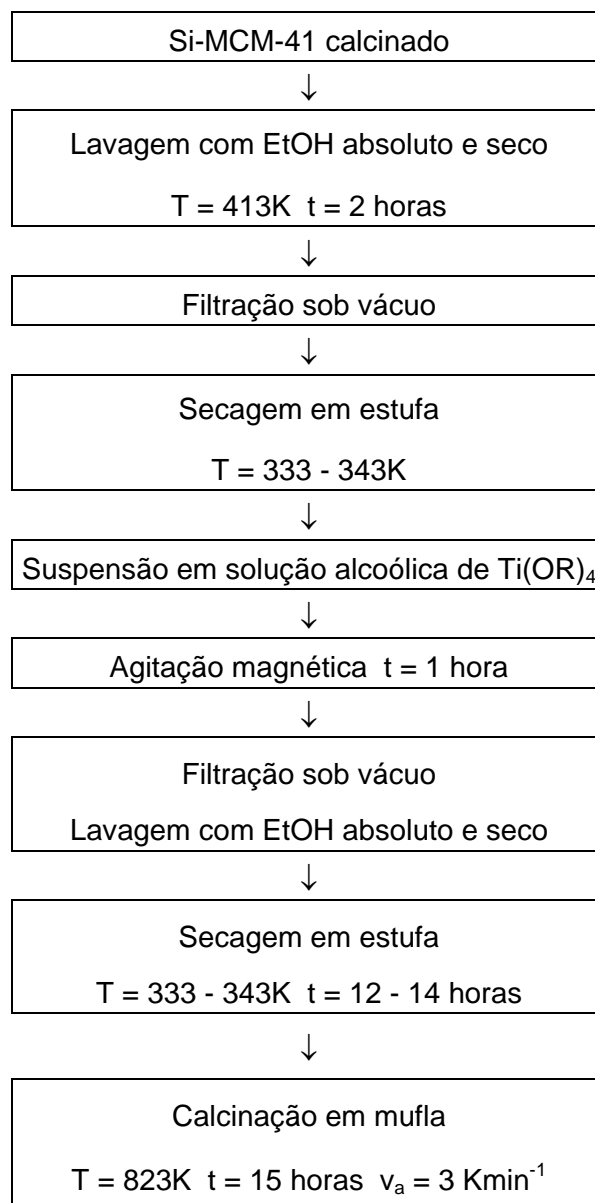


Fig.6.2. Representação esquemática do procedimento experimental para a síntese dos materiais Ti-MCM-41 obtidos por deposição do metal na superfície [115].

6.3. Caracterização estrutural dos materiais Ti-MCM-41

6.3.1. Séries TiPP-100 e TiP (100 e 10)

6.3.1.1. Efeito da dimensão da cadeia alifática do agente estruturante

Com o objectivo de estudar o efeito da dimensão da cadeia alifática do agente estruturante nas propriedades estruturais das amostras Ti-MCM-41 foi preparada uma série de amostras, de acordo com o procedimento experimental apresentado na figura 6.1, com razão molar de síntese Si/Ti constante e igual a 100, a partir do $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ em solução de 2-PrOH, como fonte de titânio, e usando os brometos de alquiltrimetilamónio, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ e $8 \leq n \leq 18$, como agentes estruturantes. As amostras obtidas constituíram a série denominada por TiPP-100.

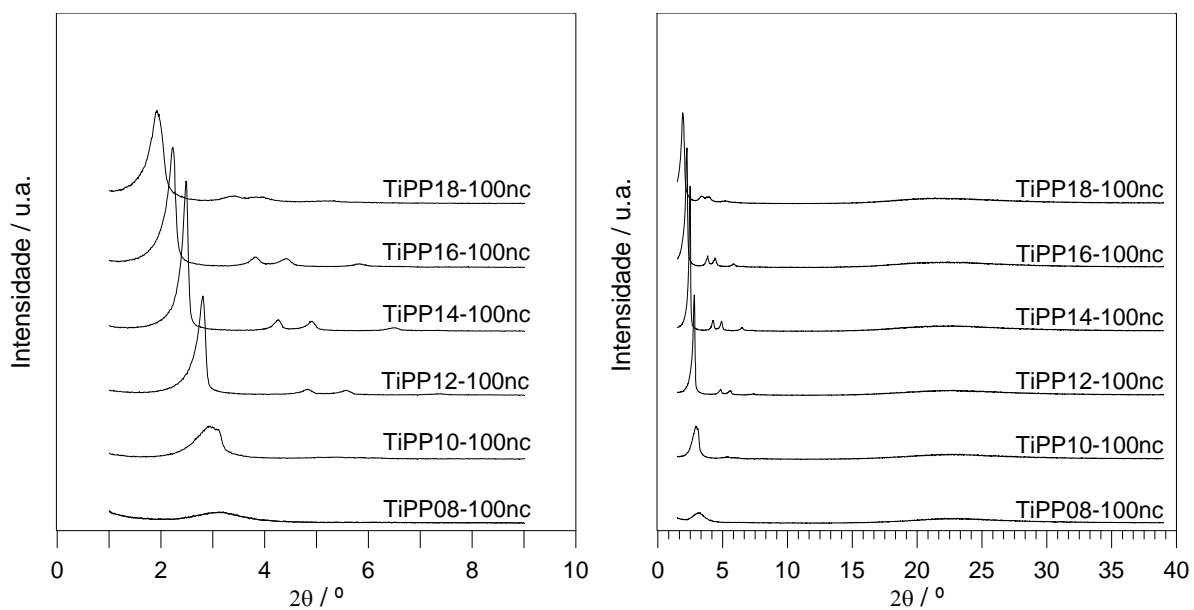
Refira-se que de acordo com os estudos efectuados nos materiais Si-MCM-41 os brometos de tetra-, hexa- e octadeciltrimetilamónio foram seleccionados como os agentes estruturantes mais indicados para a preparação de materiais do tipo M41S de qualidade elevada. Não obstante e atendendo ao facto da síntese das amostras que constituem as séries Si e TiPP-100 ter sido efectuada em simultâneo, também serão apresentados e discutidos os resultados correspondentes às amostras TiPP08-100, TiPP10-100 e TiPP12-100.

Na figura 6.3 (a) e (b) apresentam-se, os difractogramas obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$ e $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 39,0^\circ$, respectivamente, para as amostras da série TiPP-100 não calcinadas e calcinadas. Os difractogramas das amostras preparadas com os agentes estruturantes C14TMABr, C16TMABr e C18TMABr são característicos deste tipo de materiais e, na generalidade, apresentam quatro picos a baixos ângulos ($2^\circ \leq 2\theta \leq 7^\circ$), os quais podem ser atribuídos aos planos (100), (110), (200) e (210) num arranjo hexagonal de mesoporos cilíndricos e uniformes, indicativos de uma boa regularidade do sistema mesoporoso e confirmando a presença de materiais com elevada ordem da estrutura porosa. Nas amostras TiPP14-100, TiPP16-100 e TiPP18-100 não calcinadas, foi ainda possível identificar a presença de mais um pico, indexado ao plano (300), autenticando a elevada qualidade do sistema mesoporoso dos sólidos sintetizados. Os difractogramas correspondentes à amostra preparada a partir do C12TMABr, também são característicos dos materiais MCM-41, mas apresentam apenas três picos a baixos ângulos o que indicia uma diminuição relativa da regularidade do sistema mesoporoso denotando, no entanto, a presença de materiais com uma boa ordem da estrutura porosa. Por outro lado, os difractogramas das amostras preparadas com os surfactantes de brometo de alquiltrimetilamónio, cuja cadeia alifática apresenta dimensão igual ou inferior a 10 átomos de carbono, são de qualidade inferior revelando um deficiente arranjo do sistema poroso na amostra TiPP10-100 e a ausência do mesmo em TiPP08-100. A

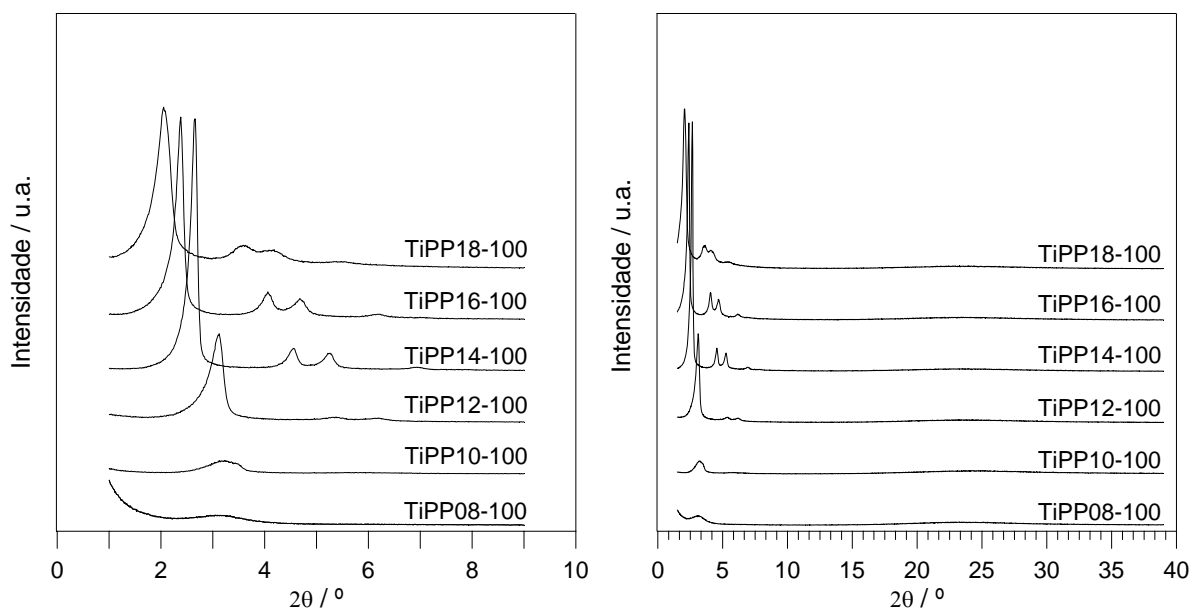
observação dos difractogramas obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 39,0^\circ$ e apresentados nas figura 6.3 permite inferir, à semelhança dos materiais mesoestruturados constituídos unicamente por sílica, que as amostras preparadas a partir do $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ com razão molar $\text{Si}/\text{Ti} = 100$ não apresentam cristalinidade ao nível atômico dado que não são observadas reflexões a valores elevados de 2θ .

Na figura 6.4 apresentam-se as isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e correspondentes representações α_s obtidas na série sequencial de amostras calcinadas TiPPn-100, $10 \leq n \leq 18$. Analogamente ao verificado para as amostras que constituem as séries Si, SiEtOH e SiPrOH, as isotérmicas apresentadas são representativas deste tipo de materiais [5,6], e obviamente, que também são classificadas como do tipo IV ou do IVc, respectivamente, de acordo com a IUPAC [16,17], e Sing *et al* [19]. As referidas isotérmicas evidenciam que a verticalidade do degrau assim como a sua posição relativa no eixo p/p^0 , entre 0,20 e 0,40, aumentam em função do incremento da dimensão cadeia alifática do surfactante $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$, isto é, em função do aumento gradual do tamanho do poro. Verifica-se, ainda, que as isotérmicas de adsorção de azoto a 77K obtidas nas amostras preparadas a partir de surfactantes $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$, com $12 < n \leq 18$, apresentam um degrau definido numa gama estreita de valores de p/p^0 , indicativo do preenchimento de mesoporos cilíndricos de dimensão uniforme, e são completamente reversíveis em toda a gama de p/p^0 , o que sugere que a morfologia das partículas é regular e que a aglomeração interpartículas não é significativa, enquanto que as isotérmicas correspondentes às amostras TiPP10-100 e TiPP12-100, apresentadas em anexo 3, apresentam um degrau pouco pronunciado e um ligeiro ciclo de histerese associado ao patamar, do tipo H4, evidenciando a presença de mesoporosidade secundária. A análise das curvas α_s correspondentes às amostras da série TiPP-100, figura 6.4, permite constatar que após ligeiros desvios a valores de pressão relativa muito baixos e imediatamente antes do degrau correspondente ao preenchimento dos mesoporos, cada representação α_s exibe uma região linear que pode ser extrapolada para a origem, o que é indicativo da ausência de microporosidade. Os referidos desvios à linearidade, verificados a baixos recobrimentos da superfície, sugerem um aumento da adsorção em relação à referência. Tal facto pode ser atribuído a diversos factores, tais como, efeitos de curvatura da superfície, rugosidade da superfície, diferenças entre o grau de hidroxilação da superfície dos materiais Ti-MCM-41 e o da referência, dessemelhanças químicas entre os titanossilicatos em estudo e a referência ou a um maior grau de localização das moléculas de azoto na superfície dos materiais do tipo MCM-41 [45].

Na tabela 6.5 apresentam-se os valores de a_0 obtidos a partir dos difractogramas de raios X e os resultados da análise das isotérmicas de azoto a 77K, obtidos pelos métodos α_s e BET, para as amostras da série TiPP-100.



(a)



(b)

Fig.6.3. Diffractogramas de raios X, obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$ e $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 39,0^\circ$, das amostras da série TiPP-100.

(a) Não calcinadas.

(b) Calcinadas.

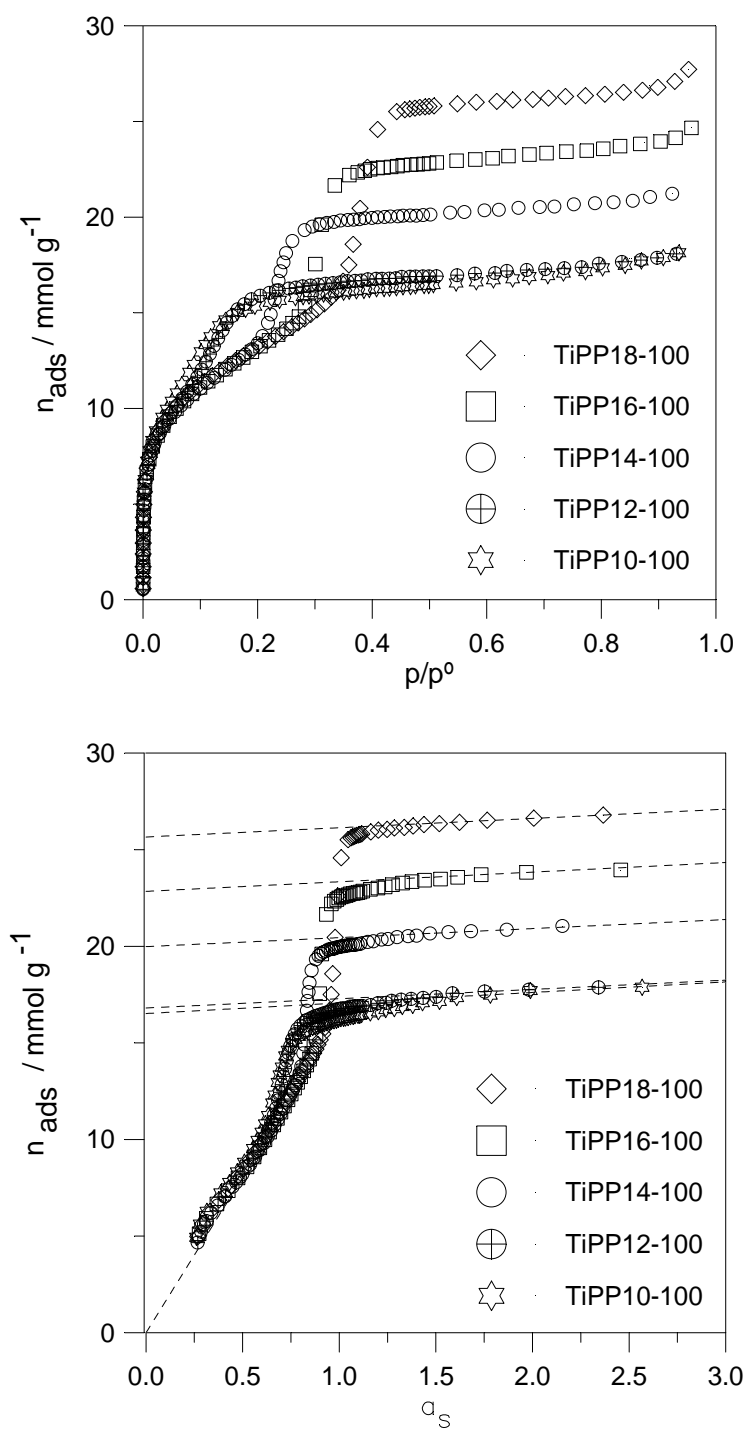


Fig.6.4. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e respectivas representações α_s das amostras da série TiPP-100.

Tabela 6.5. Parâmetros estruturais obtidos a partir da análise dos difractogramas de raios X e das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K das amostras da série TiPP-100.

Amostra	DRX	Método BET ^(a)		Método α_s ^(a)			$r_p(H)$ ^(a)	t_s ^(b)
	a_0/nm	C_{BET}	A_{BET}/m^2g^{-1}	A_g/m^2g^{-1}	A_{ext}/m^2g^{-1}	V_p/cm^3g^{-1}	$r_p(G)/nm$	
TiPP10-100nc	3,47*	-	-	-	-	-	-	-
TiPP10-100	3,18* (8,4)	102	1142	1104	35	0,57	1,07 1,25	0,66
TiPP12-100nc	3,66	-	-	-	-	-	-	-
TiPP12-100	3,30 (9,8)	125	1044	1041	31	0,58	1,15 1,30	0,58
TiPP14-100nc	4,15	-	-	-	-	-	-	-
TiPP14-100	3,88 (6,5)	129	1024	1029	30	0,70	1,39 1,59	0,59
TiPP16-100nc	4,63	-	-	-	-	-	-	-
TiPP16-100	4,35 (6,0)	130	1039	1042	32	0,79	1,57 1,82	0,64
TiPP18-100nc	5,23	-	-	-	-	-	-	-
TiPP18-100	4,93 (5,7)	133	1051	1058	31	0,89	1,73 2,11	0,84

(Valor de contracção do parâmetro da célula unitária, a_0 , expresso em percentagem).

* Valores de a_0 calculados a partir de d_{100} .

^(a) Valores obtidos usando $\sigma_{N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$ e $\rho_{N_2} = 0,808 \text{ gcm}^{-3}$.

^(b) Valores calculados considerando o $r_p(H)$ corrigido [$r_p(H)_{corr} = (0,162/0,137) * r_p(H)$].

6.3.1.1.1. Formação de mesoestruturas M41S

De acordo com o referido no capítulo 5 a utilização de brometos de alquiltrimetilamónio, $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$ com $n \leq 18$, permite a obtenção de materiais Si-MCM-41. É sabido [155,197,207,211], que a qualidade estrutural dos materiais Si-MCM-41 diminui quando são utilizados, na sua preparação, agentes estruturantes com um número de átomos de carbono da cadeia alifática inferior a 14. Tal facto é, principalmente, devido à menor afinidade das micelas resultantes da agregação de surfactantes de cadeia alifática curta para as espécies polianiónicas de silício, induzindo à formação de mesoestruturas do tipo MCM-41 menos ordenadas. Adicionalmente, os estudos efectuados nas amostras da série Si demonstraram, de forma inequívoca, o anteriormente referido.

Os resultados referentes à série TiPP-100, também reflectem a obtenção de materiais do tipo MCM-41 com elevada e diminuta ordem estrutural por utilização, respectivamente, dos brometos de tetra-, hexa- e octa-deciltrimetilamónio, e, do brometo

de deciltrimetilamónio. No entanto, a comparação dos difractogramas das amostras Si12 e TiPP12-100, figuras 5.2 e 6.3, permite afirmar que a amostra substituída com titânio apresenta uma superior regularidade do sistema poroso. Atendendo ao facto das amostras terem sido preparadas com o mesmo agente estruturante, C12TMABr, a diferença de ordem da estrutura porosa pode, eventualmente, ser atribuída à presença do 2-PrOH usado na síntese do titanossilicato. Os álcoois de cadeia alifática média e longa promovem a alongação das micelas formadas no sistema binário C12TMABr/H₂O favorecendo, assim, a posterior interação das mesmas com as espécies aniónicas de silício e titânio melhorando, de forma significativa, a qualidade final dos materiais do tipo MCM-41. Resultados similares foram obtidos por Lin *et al* [207,216], em amostras constituídas unicamente por silício, e preparadas a partir do sistema C12TMBBr-CnOH-silicato com $2 \leq n \leq 8$.

À semelhança do verificado para a série Si a utilização do brometo de octiltrimetilamónio não permitiu a obtenção do correspondente Ti-MCM-41.

6.3.1.1.2. Parâmetro da célula unitária

Na figura 6.5 (a) apresenta-se a variação do parâmetro da célula unitária, a_0 , em função do número de átomos de carbono da cadeia alifática do surfactante, n . Tal como na série Si, o incremento gradual do valor de n nos surfactantes $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$ conduz a um aumento progressivo do espaçamento dos planos ($hk0$) e, conseqüente, aumento da dimensão da célula unitária, a_0 , das amostras de Ti-MCM-41, não calcinadas e calcinadas, que constituem a série TiPP-100.

Considerando as amostras da série TiPP-100 que apresentam elevada ordem estrutural nomeadamente, TiPP14-100, TiPP16-100 e TiPP18-100, também é possível estabelecer uma relação linear entre o aumento do parâmetro da célula unitária, a_0 , e o incremento do valor de n . Com base na relação estabelecida é previsível que a adição de um grupo $-(CH_2)_2-$ nos surfactantes $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$ promova um incremento da dimensão da célula unitária exactamente igual ao registado para a série Si, isto é, 0,29 e 0,28 nm, respectivamente, para amostras não calcinadas e calcinadas. Refira-se que os valores anteriores permanecem inalterados se a amostra TiPP12-100 for incluída na figura 6.5.

A comparação dos valores de a_0 das amostras de TiPP14-100, TiPP16-100 e TiPP18-100 não calcinadas e calcinadas com os das correspondentes da série SiPrOH demonstra que os mesmos se mantêm inalterados ou registam um aumento ínfimo na ordem das décimas de nanómetro. Tal facto é consistente com os baixos teores de titânio incorporados no interior e/ou na superfície das paredes dos mesoporos dos materiais em causa.

6.3.1.1.3. Área superficial total e externa, volume poroso e raio de poro

De acordo com os valores apresentados na tabela 6.5, mais concretamente, com os resultados da análise das isotérmicas de azoto a 77K obtidos pelos métodos α_s e BET, verifica-se, que o incremento do número de átomos de carbono da cadeia alifática do agente estruturante, n , conduz ao aumento do volume poroso, V_p , do raio de poro hidráulico, $r_p(H)$, e do raio de poro geométrico, $r_p(G)$, enquanto que, a variação da área específica superficial total, A_s , não é significativa e não apresenta uma tendência regular.

A análise da figura 6.5 (b) permite constatar que, para as amostras da série TiPP-100, os valores do volume poroso e do raio de poro hidráulico são, de forma aproximada, linearmente dependentes do número de átomos de carbono da cadeia alifática do surfactante $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$, para valores de n compreendidos entre 14 e 18.

Na presença de titânio, $Si/Ti = 100$, o incremento de n em uma unidade promove um aumento de $r_p(H)$ em cerca de 0,10 nm e de V_p em $0,05 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, valores idênticos aos determinados nas séries Si, SiEtOH e SiPrOH.

Os materiais Ti-MCM-41 preparados de elevada qualidade, isto é, excluindo as amostras TiPP10-100 e TiPP12-100, apresentam valores de A_s compreendidos entre 1029 e $1058 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, sendo o valor médio de $1043 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e ao qual está associado um desvio padrão de $15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Os valores de área externa, A_{ext} , situam-se entre 30 e $32 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ sendo o valor médio de $31 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e ao qual está associado um desvio padrão de $1,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Este valor médio de A_{ext} corresponde a 3,0% do valor médio da área total evidenciando a preparação de amostras de Ti-MCM-41 de elevada qualidade. Mais uma vez, os valores médios de A_s e A_{ext} obtidos na série TiPP-100 pouco diferem dos das séries Si, SiEtOH e SiPrOH.

Em resumo os resultados do estudo efectuado nas amostras de Ti-MCM-41, preparadas à temperatura ambiente a partir do $Ti(OPr^i)_4$ em solução de 2-PrOH e com uma razão molar Si/Ti de 100, confirmaram que os brometos de tetra-, hexa- e octadeciltrimetilamónio são os agentes estruturantes mais indicados para a preparação de materiais Ti-MCM-41 de qualidade elevada. Adicionalmente, a incorporação de titânio, de acordo com a razão molar de síntese anteriormente referida, não conduziu a uma perda de qualidade dos materiais substituídos, em relação às amostras constituídas unicamente por silício, isto é, a regularidade estrutural assim como os restantes parâmetros de caracterização de estrutural, A_s , V_p e $r_p(H)$, são equivalentes nas amostras das séries TiPP-100, Si, SiEtOH e SiPrOH.

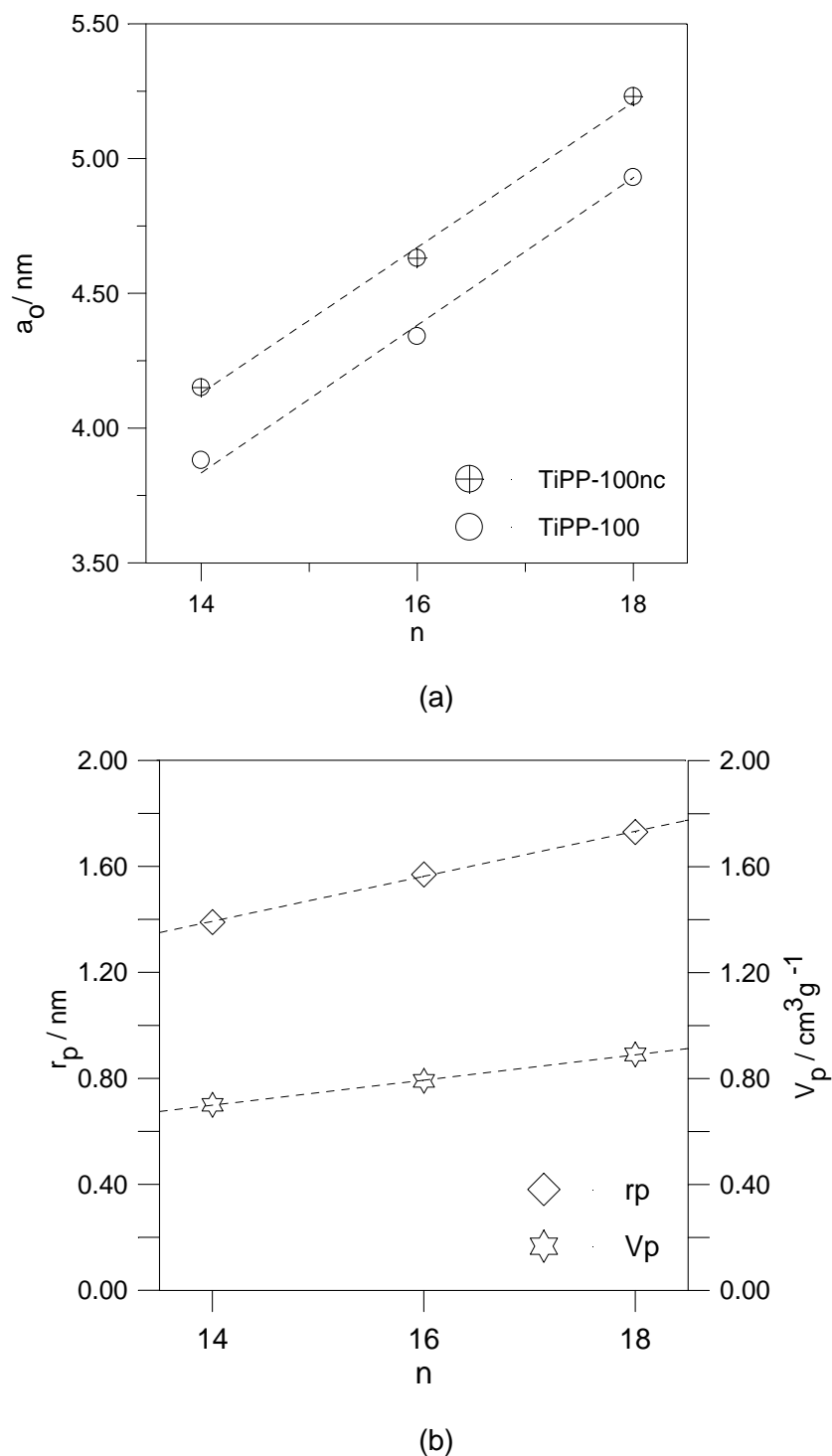


Fig.6.5. Variação dos parâmetros estruturais das amostras da série TiPP-100 em função do número de átomos de carbono da cadeia alifática do surfactante, $14 \leq n \leq 18$.

(a) Parâmetro da célula unitária, a_0 . (b) Raio de poro hidráulico, $r_p(H)$, e volume poroso, V_p .

6.3.1.2. Efeito da ordem de adição dos precursores moleculares de silício e titânio

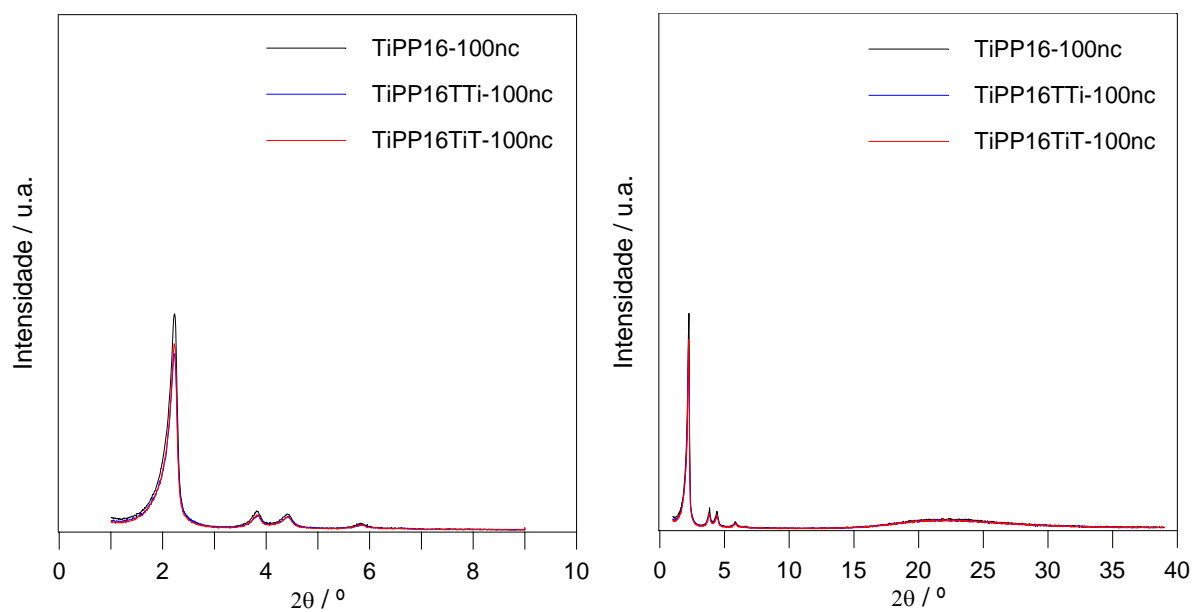
Com o presente estudo, efectuado em paralelo com o processo de síntese das amostras da série TiPP-100, pretendeu-se analisar a influência da ordem de adição dos precursores de silício e titânio, durante o processo de síntese, nas propriedades estruturais dos materiais resultantes. Tal facto é facilmente justificável uma vez que os precursores moleculares utilizados, $\text{Si}(\text{OEt})_4$ e $\text{Ti}(\text{OR})_4$, apresentam diferente reactividade perante os processos de hidrólise e condensação [2,15,61,226-228].

Para realizar o referido estudo prepararam-se duas novas amostras com razões molares idênticas, $\text{Si}/\text{Ti} = 100$, utilizando, respectivamente, o $\text{Si}(\text{OEt})_4$ e o $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ como precursores de silício e titânio e o C16TMABr como agente estruturante e considerou-se a amostra TiPP16-100 anteriormente preparada. Relembre-se que a amostra TiPP16-100 foi sintetizada de acordo com o procedimento apresentado na figura 6.1, isto é, adicionando conjuntamente o $\text{Si}(\text{OEt})_4$ e o $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ em solução alcoólica de 2-PrOH. Nas outras duas amostras os precursores foram adicionados separada e consecutivamente. Assim, na amostra designada por TiPP16TTi-100 primeiro foi adicionado o $\text{Si}(\text{OEt})_4$ e depois o $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ em solução alcoólica de 2-PrOH, enquanto na amostra TiPP16TiT-100 se procedeu de forma inversa.

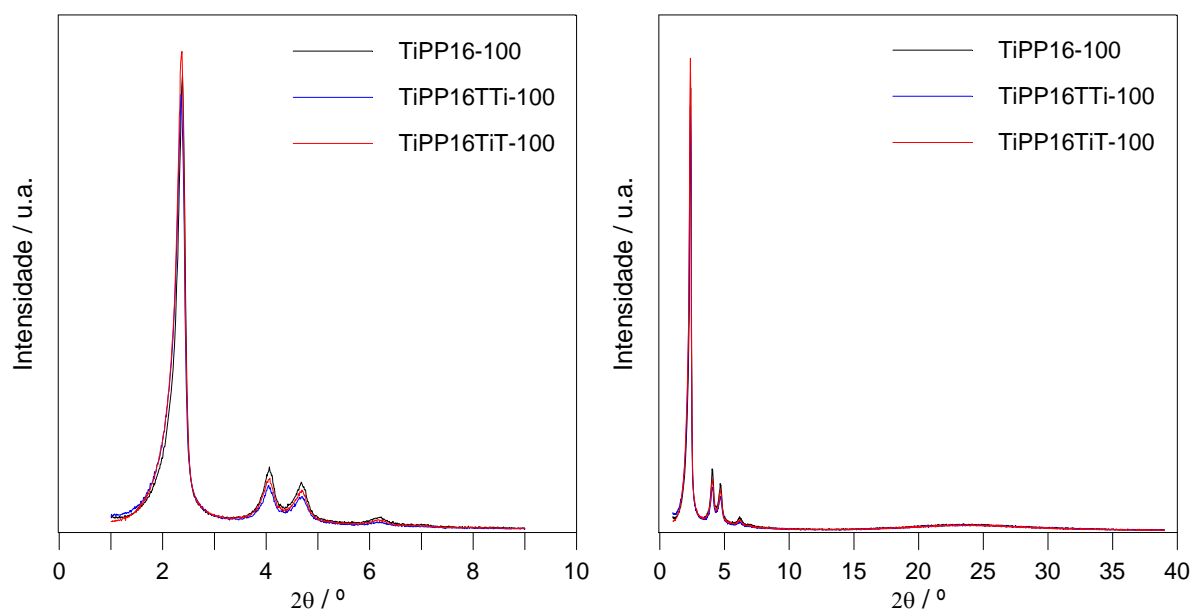
As amostras foram caracterizadas por adsorção de azoto a 77K e difracção de raios X. O teor de silício e de titânio foi determinado, respectivamente, por AAC e ICP.

Na figura 6.6 apresentam-se os difractogramas obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$ e $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 39,0^\circ$ para as amostras TiPP16-100, TiPP16TTi-100 e TiPP16TiT-100 não calcinadas e calcinadas. As isotérmicas de adsorção de azoto a 77K das amostras calcinadas e respectivas representações α_s encontram-se na figura 6.7. Adicionalmente, na tabela 6.6 apresentam-se os parâmetros estruturais obtidos a partir da análise dos difractogramas de raios X e das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para as amostras em estudo.

Os difractogramas obtidos para as amostras TiPP16TTi-100 e TiPP16TiT-100 não calcinadas e calcinadas são praticamente equivalentes aos correspondentes à amostra TiPP16-100, isto é, apresentam, a baixos ângulos ($2^\circ \leq 2\theta \leq 7^\circ$), os 4 picos característicos deste tipo de materiais e os quais podem ser atribuídos aos planos (100), (110), (200) e (210) num arranjo hexagonal de poros cilíndricos e uniformes, indicativos de uma boa regularidade do sistema poroso confirmando igualmente a presença de materiais com elevada ordem estrutural. No entanto é possível constatar a melhor definição dos picos, principalmente dos indexados aos planos (110), (200) e (210), correspondentes à amostra preparada por incorporação conjunta dos precursores moleculares de silício e titânio.



(a)



(b)

Fig.6.6. Diffractogramas de raios X, obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$ e $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 39,0^\circ$, das amostras TiPP16-100, TiPP16TTi-100 e TiPP16TTi-100.

(a) Não calcinadas.

(b) Calcinadas.

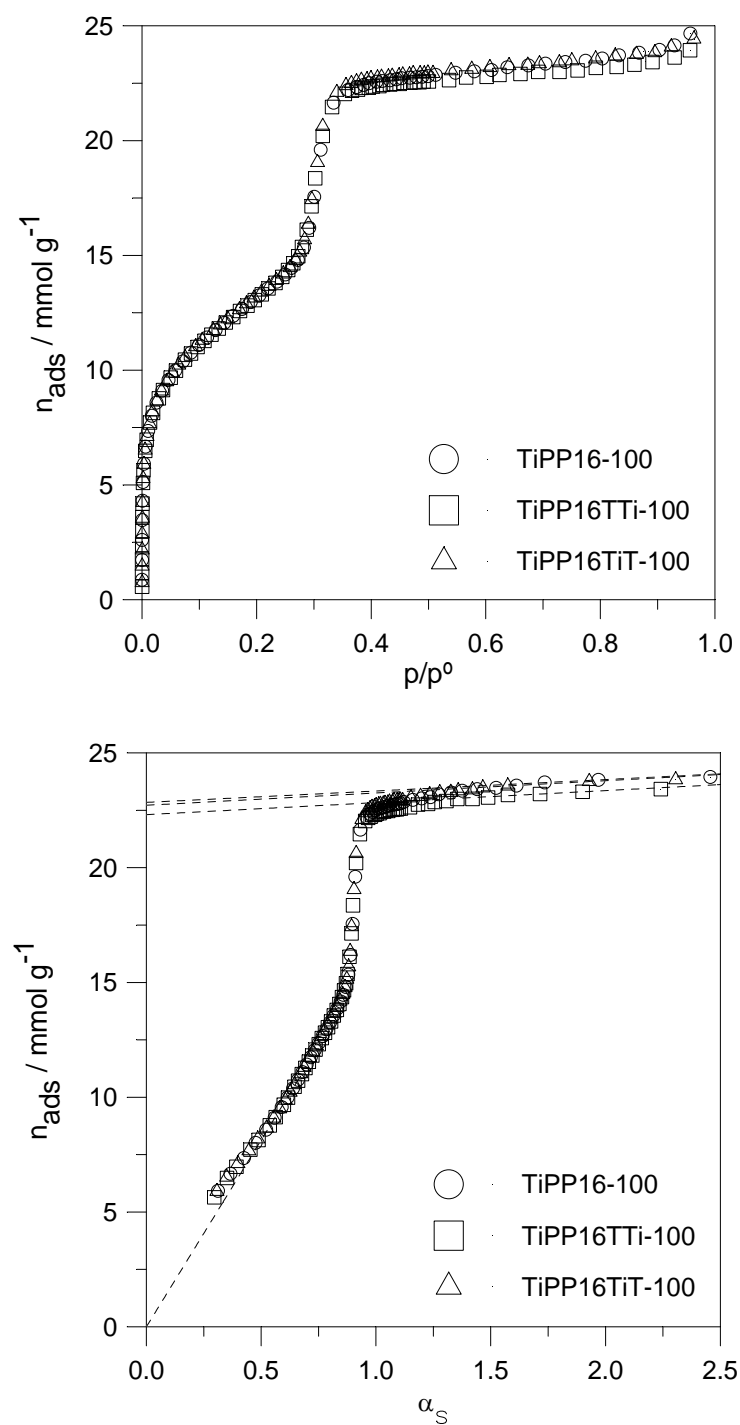


Fig.6.7. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e respectivas representações α_s das amostras TiPP16-100, TiPP16TTi-100 e TiPP16TiT-100.

Tabela 6.6. Parâmetros estruturais obtidos a partir da análise dos difractogramas de raios X e das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para as amostras TiPP16-100, TiPP16TTi-100 e TiPP16TiT-100.

Amostra	DRX	Método BET ^(a)		Método α_s ^(a)			$r_p(H)$ ^(a)	t_s ^(b)
	a_0/nm	C_{BET}	A_{BET}/m^2g^{-1}	A_s/m^2g^{-1}	A_{ext}/m^2g^{-1}	V_p/cm^3g^{-1}	$r_p(G)$ /nm	
TiPP16-100nc ^a	4,63	-	-	-	-	-	-	-
TiPP16-100 ^a	4,35 (6,0)	130	1039	1042	32	0,79	1,57 1,82	0,64
TiPP16TTi-100nc	4,62	-	-	-	-	-	-	-
TiPP16TTi-100	4,36 (5,6)	126	1038	1038	34	0,77	1,54 1,82	0,72
TiPP16TiT-100nc	4,63	-	-	-	-	-	-	-
TiPP16TiT-100	4,35 (6,0)	126	1049	1048	34	0,79	1,56 1,82	0,66

(Valor de contracção do parâmetro da célula unitária, a_0 , expresso em percentagem).

^a Valores apresentados na série TiPP-100.

^(a) Valores obtidos usando $\sigma_{N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$ e $\rho_{N_2} = 0,808 \text{ gcm}^{-3}$.

^(b) Valores calculados considerando o $r_p(H)$ corrigido [$r_{p(H)_{corr}} = (0,162/0,137) * r_p(H)$].

A ausência de picos a valores de 2θ elevados, à semelhança do observado no difractograma da amostra TiPP16-100, é indicativa da não formação de fases cristalina separadas de SiO_2 e/ou TiO_2 durante os processos de síntese e calcinação das amostras de Ti-MCM-41 em estudo.

As isotérmicas de adsorção de azoto a 77K obtidas nas amostras TiPP16TTi-100 e TiPP16TiT-100 são representativas deste tipo de materiais, isto é, são classificadas como do tipo IV ou do IVa, respectivamente, de acordo com a IUPAC [16,17] e [19]. As restantes características das isotérmicas em causa, tais como, verticalidade do degrau e posição relativa do mesmo no eixo p/p^0 , e, reversibilidade são perfeitamente semelhantes à da isotérmica correspondente à amostra TiPP16-100, apresentada e interpretada na série TiPP-100.

Os resultados obtidos da análise das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K pelos métodos BET e α_s permitem constatar que todas as amostras possuem elevada área superficial, A_s , valor médio de 1043 m^2g^{-1} e ao qual está associado um desvio padrão de 5 m^2g^{-1} e volume poroso, V_p , e valores relativamente baixos de área externa, A_{ext} , valor médio de 33 m^2g^{-1} e ao qual está associado um desvio padrão de $1,2 \text{ m}^2g^{-1}$. A amostra preparada por adição da solução de $Ti(OPr^i)_4$ em 2-PrOH ao $Si(OEt)_4$, TiPP16TTi-100, apresenta um valor de raio de poro hidráulico, $r_p(H)$, ligeiramente inferior consistente com um volume de poros, V_p , também ligeiramente inferior e um valor

idêntico de área externa, A_{ext} . Adicionalmente pode verificar-se que se obtém uma excelente concordância entre os valores de área total calculados pelo métodos BET e α_s , respectivamente A_{BET} e A_s .

As ligeiras diferenças apresentadas não são, de todo, significativas tanto mais se atendermos ao facto de estar na presença de três amostras distintas e que o processo de preparação de cada delas constituiu um sistema individual.

Os valores do parâmetro da célula unitária, a_0 , calculados a partir dos difractogramas de raios X e apresentados na tabela 6.6 revelam ser praticamente coincidentes quer para as amostras não calcinadas quer para as calcinadas.

Os resultados obtidos permitem verificar que as amostras preparadas por diferente ordem de adição dos precursores moleculares, $\text{Si}(\text{OEt})_4$ e $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ são praticamente equivalentes no que respeita às propriedades estruturais, nomeadamente área superficial total, A_s , volume poroso, V_p , raio de poro hidráulico, r_p e à regularidade do sistema poroso.

Tal facto parece indiciar a hipotética existência, *à priori*, de uma fase de cristal líquido, ou seja, que as moléculas do surfactante, C16TMABr, se estruturarem num arranjo hexagonal de micelas cilíndricas antes da adição dos precursores moleculares de silício e titânio. A subsequente formação da mesofase de titanossilicato, mais concretamente de Ti-MCM-41, deverá resultar da migração e da condensação das espécies inorgânicas, derivadas da hidrólise do $\text{Si}(\text{OEt})_4$ e $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, em redor das partes hidrofílicas das micelas de surfactante. Atendendo a que concentração da solução aquosa de surfactante é inferior à concentração micelar crítica parece pouco verosímil a existência prévia de uma fase de cristal líquido com estrutura hexagonal.

A hipótese mais credível considera que, devido à ordem de adição sequencial e imediata das fontes de silício e titânio e à presença de catalisador, a estruturação da mesofase deverá resultar da interacção mútua entre as espécies inorgânicas aniónicas, provenientes da hidrólise dos precursores moleculares, e os catiões de surfactante presentes em solução, ou seja, as espécies aniónicas deverão desempenhar um papel mais activo e influenciar a ordenação das micelas de surfactante no sentido da formação da estrutura cristal líquido desejada.

Os resultados de determinação da composição química das amostras em estudo, apresentados na tabela 6.1, demonstram que estas apresentam valores de composição molar e, conseqüentemente, valores de razão molar, Si/Ti, relativamente próximos dos pretendidos, isto é, com um desvio máximo de aproximadamente 4% em relação à razão molar de síntese nominal. Adicionalmente, o desvio máximo de cerca de 2%, em relação ao valor médio da razão molar, demonstra a proximidade dos valores Si/Ti para as diferentes amostras preparadas.

O estudo apresentado permitiu concluir que, para a razão molar de síntese $\text{Si/Ti} = 100$, a ordem de adição dos precursores de silício e de titânio, nomeadamente Si(OEt)_4 e $\text{Ti(OPr}^i)_4$ em solução alcoólica de 2-PrOH, durante o processo de síntese dos materiais Ti-MCM-41, não influenciou de forma significativa nem as propriedades estruturais nem a regularidade da estrutura porosa dos mesmos. Adicionalmente conclui-se que é possível definir à *priori* a razão molar Si/Ti final pretendida para os materiais Ti-MCM-41 e que a mesma é independente da ordem de adição das fontes de silício e titânio.

Face ao anteriormente exposto será lícito seleccionar qualquer uma das metodologias apresentadas para a preparação dos referidos materiais. Por uma questão de execução experimental, foi seleccionada a via de incorporação conjunta dos precursores moleculares de silício e titânio como procedimento *standard* para a preparação de materiais Ti-MCM-41 segundo o novo processo, realizado à temperatura ambiente, e desenvolvido no âmbito do presente trabalho.

6.3.1.3. Efeito da adição directa do precursor molecular de titânio

Tal como já foi anteriormente referido paralelamente ao processo de síntese das amostras da série TiPP-100 foram também preparadas amostras de Ti-MCM-41 com razão molar de síntese Si/Ti de 100, em condições de síntese análogas, a partir dos agentes estruturantes C14TMABr e C16TMABr e por adição directa do alcóxido de titânio, $Ti(OPr^i)_4$, ao alcóxido de silício, $Si(OEt)_4$. As etapas subsequentes do procedimento experimental em questão, figura 6.1, são perfeitamente equivalentes às do procedimento experimental para a síntese de materiais Ti-MCM-41 em meio alcoólico. Adicionalmente a via de preparação de amostras de Ti-MCM-41 por adição directa do alcóxido de titânio, $Ti(OPr^i)_4$, ao alcóxido de silício, $Si(OEt)_4$, foi estendida à preparação de amostras com razão molar de síntese nominal inferior.

As amostras obtidas por este procedimento constituíram a série designada por TiP.

Os resultados obtidos, por recurso às técnicas de difracção de raios X e adsorção de azoto a 77K, permitem estudar o efeito da adição directa do precursor de titânio nas propriedades estruturais dos materiais Ti-MCM-41 preparados por substituição isomórfica, segundo o novo processo realizado à temperatura ambiente. Adicionalmente permitem ainda avaliar o efeito da dimensão da cadeia alifática do agente estruturante, C_nTMABr com $14 \leq n \leq 18$.

Nas figuras 6.8, 6.10 e 6.12 apresentam-se os difractogramas obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$, respectivamente, para as amostras preparadas com razões molares de síntese de 100 e 10, não calcinadas e calcinadas da série TiP. As isotérmicas de adsorção de azoto a 77K das amostras preparadas por adição directa do $Ti(OPr^i)_4$ encontram-se nas figuras 6.9, 6.11 e 6.13.

No sentido de identificar de forma mais expedita as similitudes e/ou dessemelhanças apresentadas pelos materiais preparados na ausência e na presença de 2-PrOH, incluem-se ainda, nas figuras anteriormente referidas, os difractogramas de raios X e as isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e correspondentes representações α_s de amostras análogas das série TiPP. Assim na tabela 6.7 apresentam-se os valores de a_0 , determinados a partir dos difractogramas de raios X, e os resultados da análise das isotérmicas de azoto a 77K, obtidos pelos métodos α_s e BET, para as amostras da série TiP e também para as amostras da série TiPP.

Atendendo às figuras 6.8, 6.10 e 6.12 verifica-se, mais uma vez, que para todas as amostras da série TiP se obtêm difractogramas característicos dos materiais do tipo M41S revelando, os quatro picos a baixos ângulos ($2^\circ \leq 2\theta \leq 7^\circ$), uma boa regularidade do sistema hexagonal de mesoporos cilíndricos e uniformes.

Analogamente as isotérmicas de adsorção de azoto a 77K obtidas são representativas deste tipo de materiais, isto é, do tipo IV ou do IVc, respectivamente, de

acordo com a IUPAC [16,17] e [19]. As restantes características das isotérmicas em causa, tais como verticalidade do degrau, posição relativa do mesmo no eixo p/p^0 e reversibilidade são perfeitamente semelhantes às das isotérmicas obtidas nas amostras da série TiPP com igual razão molar de síntese, apresentadas e interpretadas em 6.3.1.1.

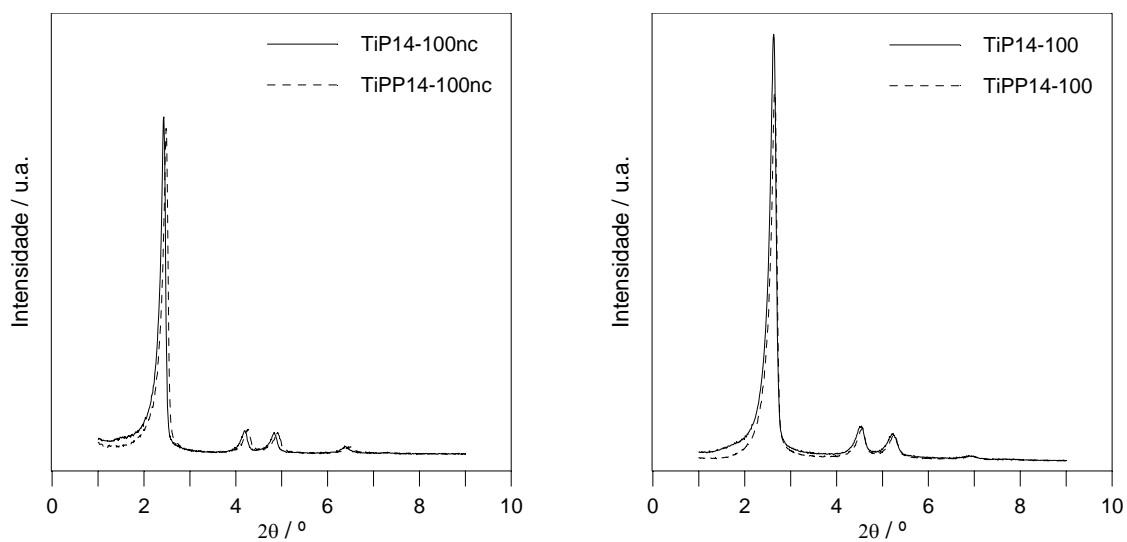
Os resultados obtidos da análise das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K pelos métodos BET e α_s permitem constatar que as amostras da série TiP preparadas com razão molar Si/Ti = 100 possuem elevada área superficial, A_s , valor médio de $1057 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e ao qual está associado um desvio padrão de $17 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, e volume poroso, V_p .

Adicionalmente nas amostras preparadas a partir de brometos de alquiltrimetilamónio com igual dimensão de cadeia alifática verifica-se uma diminuição dos valores de A_s , e V_p em função da diminuição da razão molar de síntese. Refira-se que para as amostras preparadas com razão molar Si/Ti = 10 o valor médio de A_s é $903 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e ao qual está associado um desvio padrão de $3,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

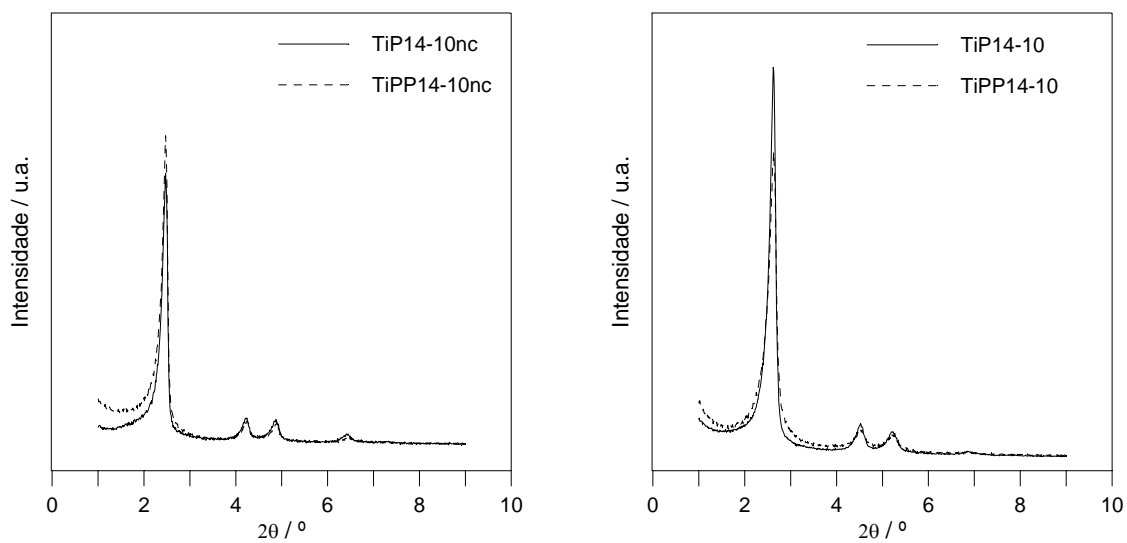
Considerando ainda as amostras preparadas a partir do mesmo agente estruturante, C16TMABr, observa-se apenas um ligeiro decréscimo nos valores do parâmetro da célula unitária, a_0 , quer para as amostras não calcinadas quer para as calcinadas, com o aumento do teor de titânio incorporado.

Todas amostras preparadas por adição directa da fonte de titânio apresentam valores relativamente baixos de área externa, A_{ext} , e independentes da razão molar de síntese, isto é, para Si/Ti = 100 o valor médio é de $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e ao qual está associado um desvio padrão de $4,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, enquanto que para Si/Ti = 10 os referidos valores são, respectivamente, $29 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $6,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Em ambos os casos os valores médios de A_{ext} correspondem a cerca de 3,0% do valor médio da área total evidenciando a preparação de amostras de Ti-MCM-41 de elevada qualidade.

Novamente o incremento do número de átomos de carbono da cadeia alifática dos brometos de alquiltrimetilamónio, n , conduz ao aumento do volume poroso, V_p , do raio de poro hidráulico, $r_p(\text{H})$, e do raio de poro geométrico, $r_p(\text{G})$, enquanto que a variação da área específica superficial total, A_s , não é significativa e não apresenta uma tendência regular.



(a)

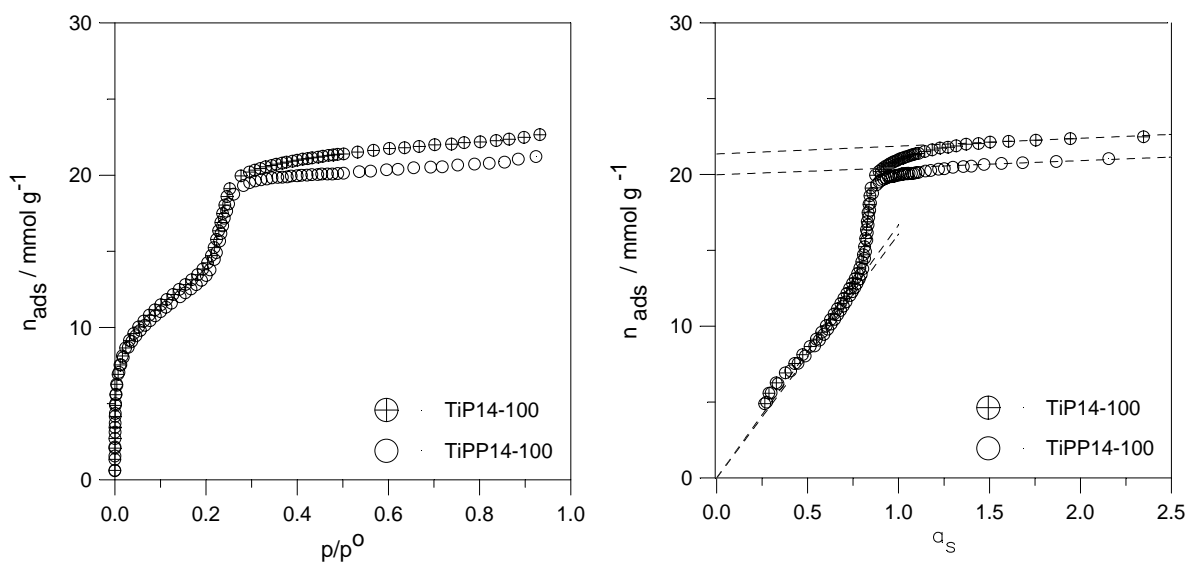


(b)

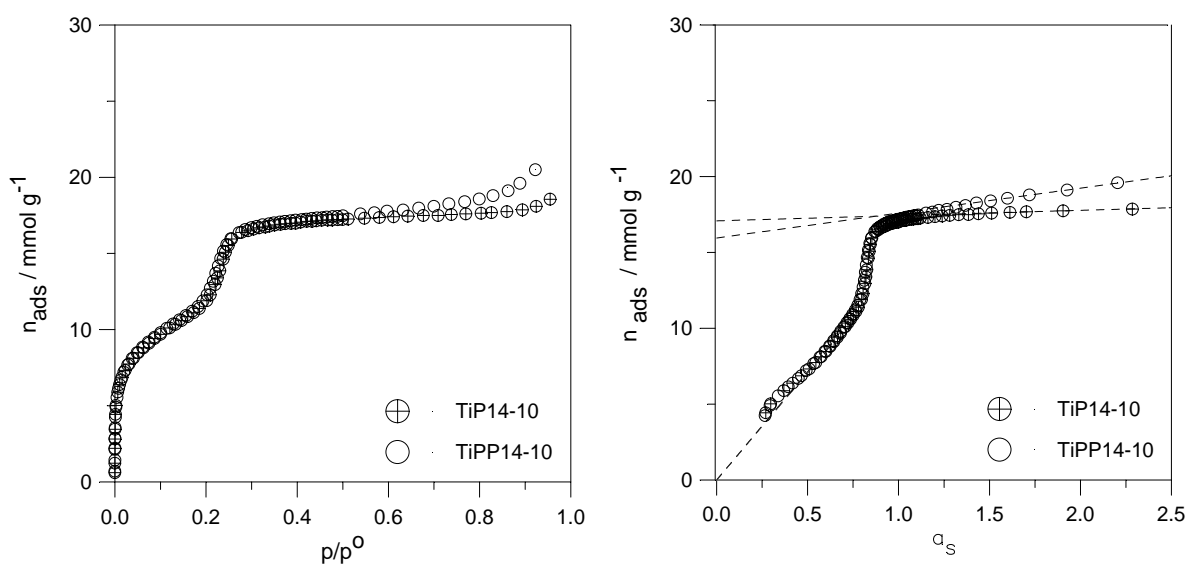
Fig.6.8. Difractogramas de raios X, obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$, das amostras das séries TiP14 e TiPP14 não calcinadas e calcinadas.

(a) Si/Ti = 100.

(b) Si/Ti = 10.



(a)



(b)

Fig.6.9. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e respectivas representações α_s das amostras das séries TiP14 e TiPP14.

(a) Si/Ti = 100.

(b) Si/Ti = 10.

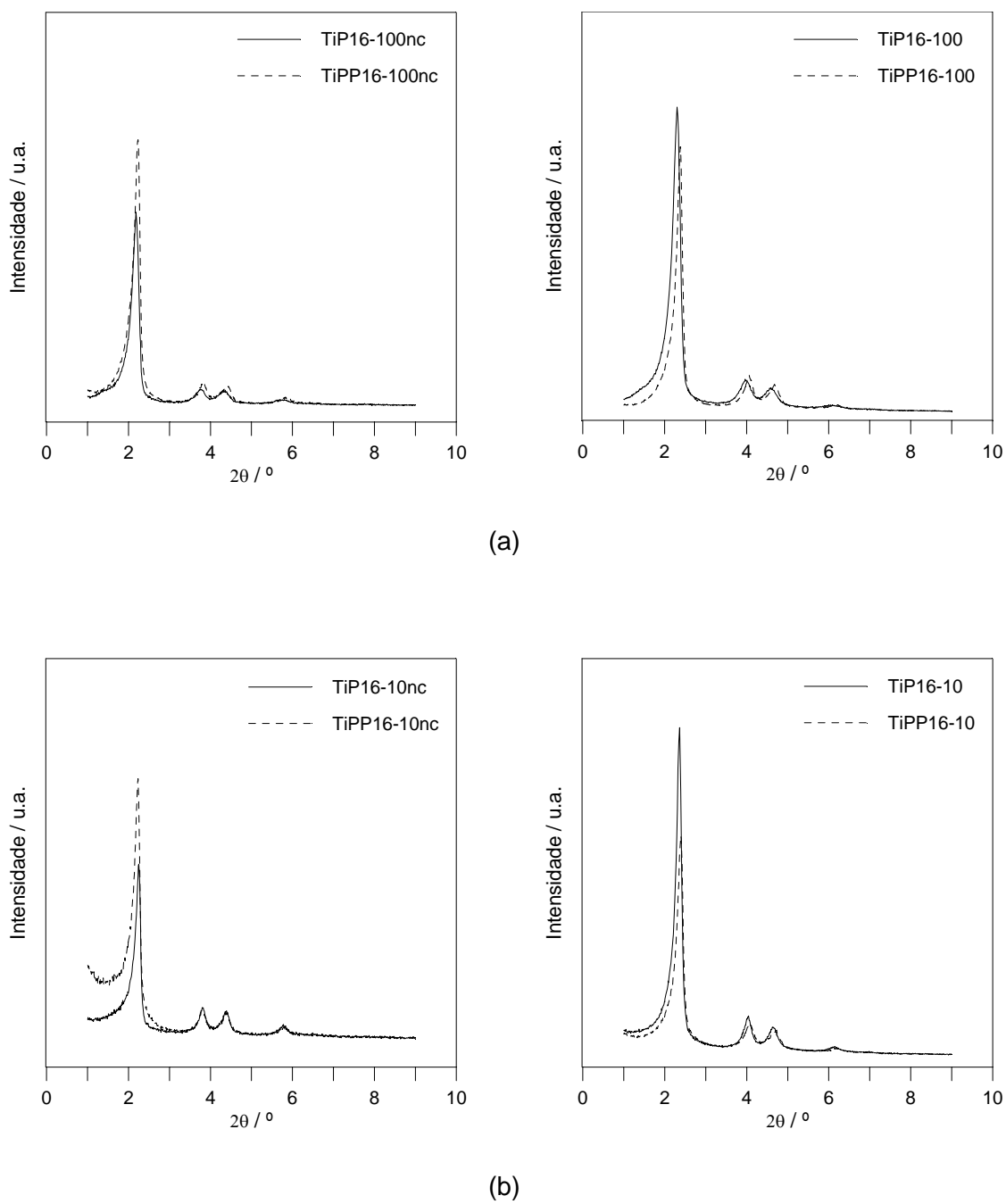


Fig.6.10. Difractogramas de raios X, obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$, das amostras das séries TiP16 e TiPP16 não calcinadas e calcinadas.

(a) Si/Ti = 100.

(b) Si/Ti = 10.

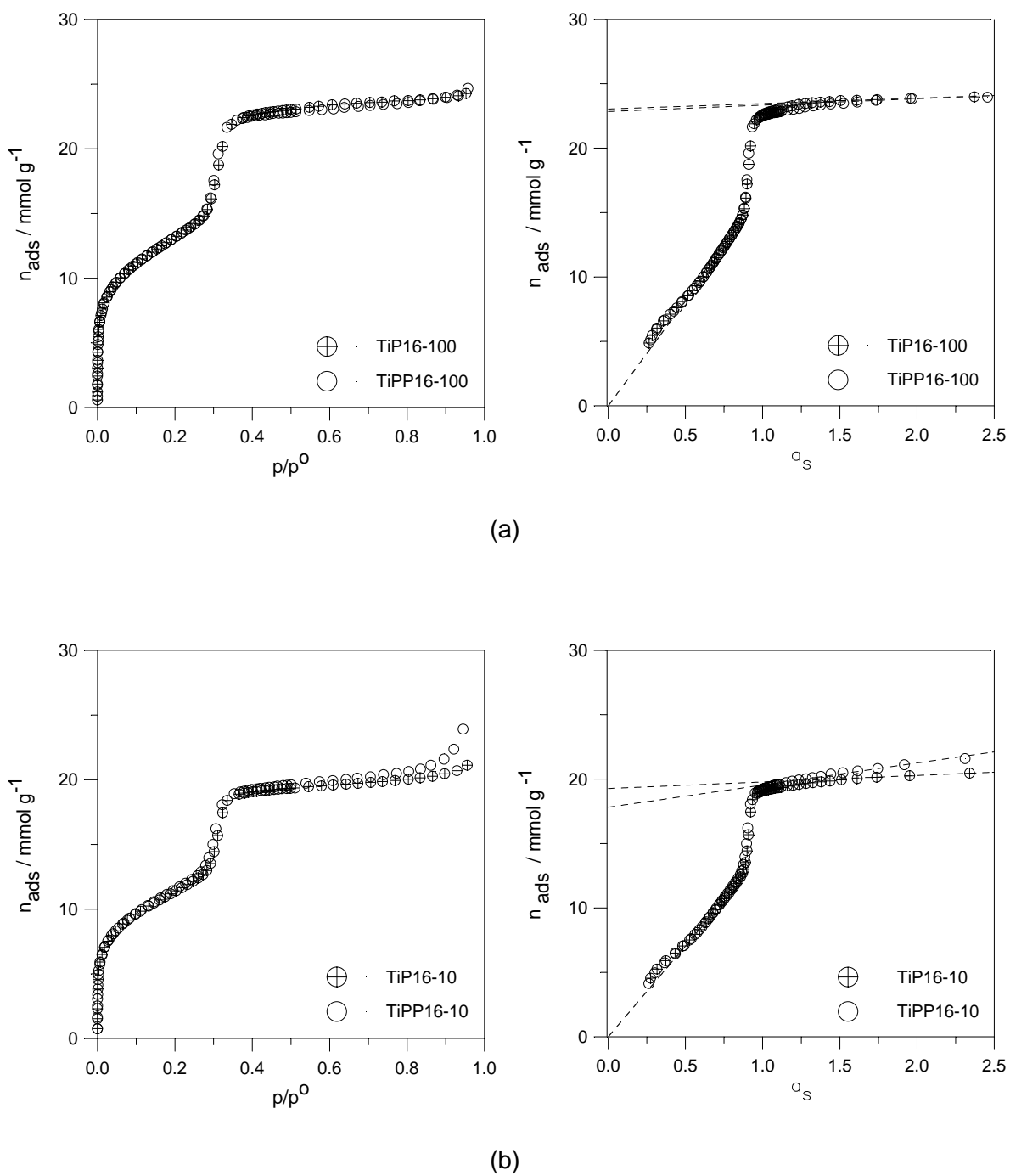


Fig.6.11. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e respectivas representações α_s das amostras das séries TiP16 e TiPP16.

(a) Si/Ti = 100.

(b) Si/Ti = 10.

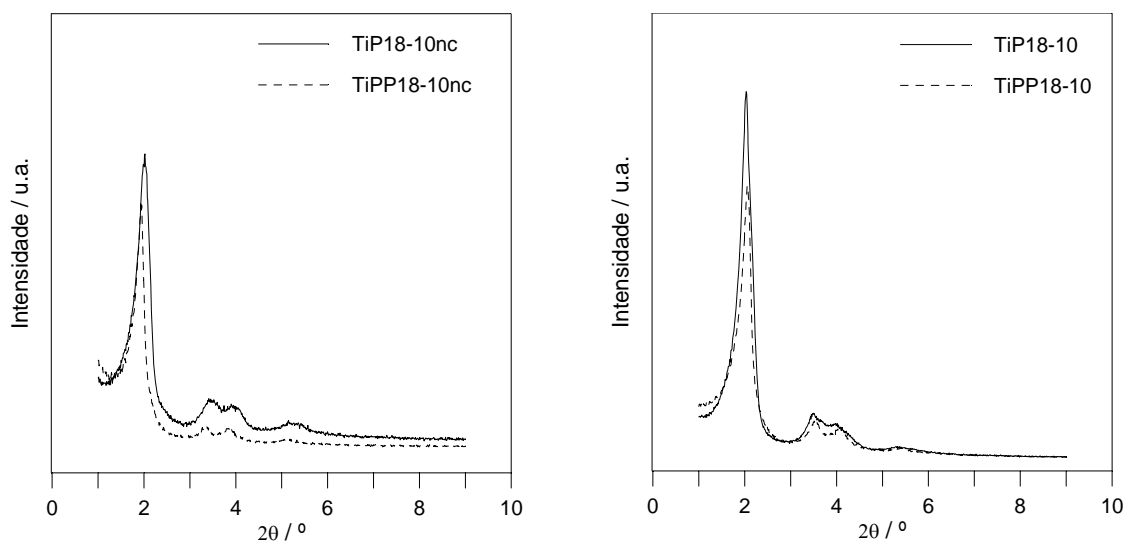


Fig.6.12. Difractogramas de raios X, obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$, das amostras TiP18-10 e TiPP18-10 não calcinadas e calcinadas.

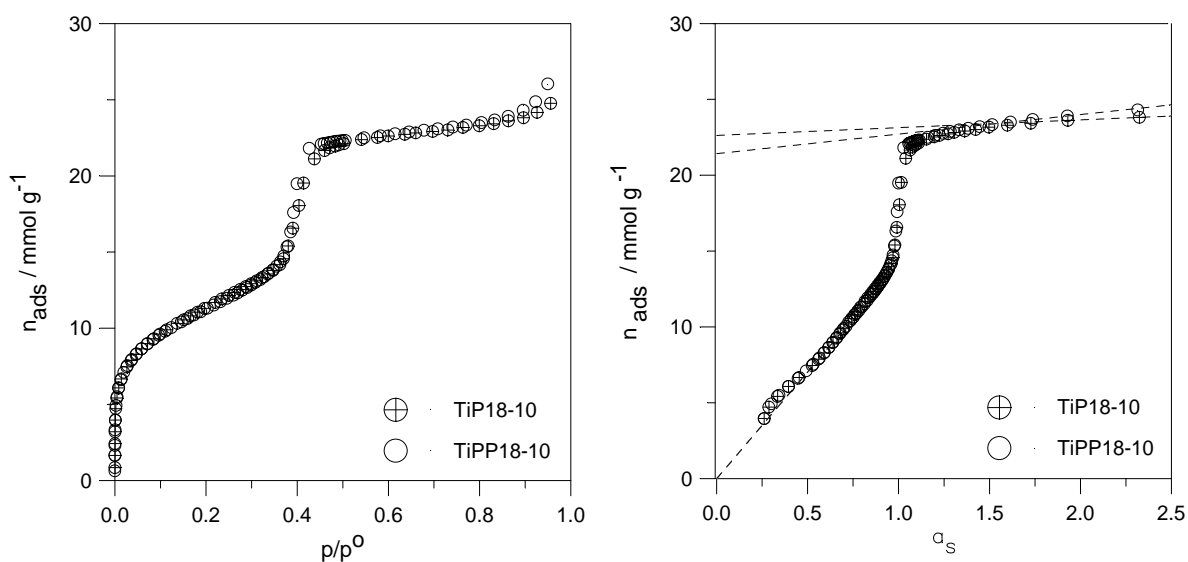


Fig.6.13. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e respectivas representações α_s das amostras das séries TiP18 e TiPP18.

Tabela 6.7. Parâmetros estruturais obtidos a partir da análise dos difractogramas de raios X e das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para as amostras das séries TiP e TiPP.

Amostra	DRX	Método BET ^(a)		Método α_s ^(a)			$r_p(H)$ ^(a)	t_s ^(b)
	a_0/nm	C_{BET}	A_{BET}/m^2g^{-1}	A_s/m^2g^{-1}	A_{ext}/m^2g^{-1}	V_p/cm^3g^{-1}	$r_p(G)$ /nm	
TiP14-100nc	4,22	-	-	-	-	-	-	-
TiP14-100	3,91 (7,3)	128	1067	1069	33	0,74	1,43 1,62	0,53
TiPP14-100nc ^a	4,15	-	-	-	-	-	-	-
TiPP14-100 ^a	3,88 (6,5)	129	1024	1029	30	0,70	1,39 1,59	0,59
TiP14-10nc	4,18	-	-	-	-	-	-	-
TiP14-10	3,91 (6,5)	125	904	906	22	0,59	1,34 1,54	0,74
TiPP14-10nc ^a	4,17	-	-	-	-	-	-	-
TiPP14-10 ^a	3,90 (6,5)	138	912	914	105	0,55	1,37 1,52	0,66
TiP16-100nc	4,69	-	-	-	-	-	-	-
TiP16-100	4,44 (5,3)	126	1046	1045	27	0,80	1,57 1,86	0,73
TiPP16-100nc ^a	4,63	-	-	-	-	-	-	-
TiPP16-100 ^a	4,35 (6,0)	130	1039	1042	32	0,79	1,57 1,82	0,64
TiP16-10nc	4,63	-	-	-	-	-	-	-
TiP16-10	4,38 (5,4)	130	900	904	33	0,67	1,54 1,78	0,74
TiPP16-10nc ^a	4,64	-	-	-	-	-	-	-
TiPP16-10 ^a	4,33 (6,9)	125	902	902	110	0,62	1,56 1,73	0,64
TiP18-10nc	5,15	-	-	-	-	-	-	-
TiP18-10	4,88 (5,2)	125	902	900	33	0,79	1,81 2,04	0,60
TiPP18-10nc ^a	5,29	-	-	-	-	-	-	-
TiPP18-10 ^a	5,00 (5,5)	135	892	900	82	0,74	1,82 2,07	0,70

(Valor de contracção do parâmetro da célula unitária, a_0 , expresso em percentagem).

^a Valores apresentados na série TiPP.

^(a) Valores obtidos usando $\sigma_{N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$ e $\rho_{N_2} = 0,808 \text{ gcm}^{-3}$.

^(b) Valores calculados considerando o $r_p(H)$ corrigido [$r_p(H)_{corr} = (0,162/0,137) * r_p(H)$].

É evidente, dos difractogramas apresentados e dos valores de a_0 que figuram na tabela 6.7, que, na generalidade, a adição directa da fonte de titânio à fonte de silício conduz à obtenção de materiais Ti-MCM-41 praticamente equivalentes aos preparados na presença do 2-PrOH, no que respeita ao arranjo periódico hexagonal dos mesoporos cilíndricos e uniformes. Analogamente ao observado para as amostras Si e SiPrOH é possível verificar que os valores de parâmetro de célula unitária determinados para as amostras da TiP-100 são ligeiramente superiores aos das TiPP-100. No entanto, também para os materiais Ti-MCM-41, as diferenças registadas são consideradas pouco relevantes. A dissemelhança mais significativa está patente na figura 6.12 que demonstra a pior qualidade estrutural da amostra TiP18-10.

Por sua vez, a análise das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K conjuntas e dos valores dos parâmetros estruturais que figuram na tabela 6.7 permite constatar que os valores de A_s e de A_{ext} correspondentes às amostras de razão molar de síntese Si/Ti = 100 preparadas pelas diferentes metodologias são muito aproximados e praticamente coincidentes com os valores médios de A_s e A_{ext} das séries Si, SiEtOH, SiPrOH e TiPP-100.

O mesmo tipo de análise, aplicado às amostras obtidas com razão molar Si/Ti = 10, demonstra que os valores de A_s das amostras das duas séries são análogos e que as amostras da série TiP apresentam invariavelmente valores menores de A_{ext} , possivelmente devido à diferença de morfologia e dimensão das suas partículas e, conseqüentemente, maiores valores de V_p .

Apesar das amostras da série TiP apresentarem valores de V_p e $r_p(G)$ superiores aos das amostras da série TiPP as diferenças máximas verificadas, respectivamente, 0,05 cm³g⁻¹ e 0,04 e 0,05 nm, pode ser consideradas como pouco significativas.

Em resumo, as duas metodologias de síntese realizadas à temperatura ambiente, adição directa do alcóxido de titânio, $Ti(OPr^i)_4$, ao alcóxido de silício, $Si(OEt)_4$, ou a adição de uma solução de $Ti(OPr^i)_4$ em 2-PrOH à fonte de sílica, com razões molares de síntese Si/Ti de 100 e 10, conduziram à obtenção de materiais Ti-MCM-41 com diferenças pouco significativas no que respeita às propriedades estruturais e à ordem da estrutura porosa. Assim, os resultados indicam que a presença do 2-PrOH, nas quantidades usadas, não produz alterações significativas na organização das moléculas de surfactante, e conseqüentemente, na formação da estrutura de cristal líquido, à semelhança do verificado nas amostras constituídas unicamente por sílica.

Contudo a substituição isomórfica de titânio na matriz de sílica a partir de uma solução alcoólica do precursor de titânio apresenta algumas vantagens sobre a adição directa. Atendendo ao facto de se pretender obter materiais cuja composição final em titânio e silício seja exactamente a definida à *priori*, é fundamental minimizar os erros experimentais associados ao processo de síntese dos materiais Ti-MCM-41,

nomeadamente os erros de pesagem do precursor molecular de titânio, dado que as quantidades correspondentes, principalmente, às razões molares Si/Ti mais elevadas são diminutas. Assim, visando precisamente a minimização dos erros associados ao processo de pesagem, adoptou-se como procedimento comum a preparação de quantidades superiores e proporcionais de $\text{Ti}(\text{OR})_4/\text{Si}(\text{OEt})_4$.

Por exemplo, na síntese de uma amostra TiP-100, de acordo com as razões molares apresentadas na expressão 6.1 e usando um volume de $20,0 \text{ cm}^3$ de $\text{Si}(\text{OEt})_4$, seria necessário pesar de forma rigorosa e rápida $0,2546 \text{ g}$ de $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$. No entanto, foi preparada uma mistura $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{Si}(\text{OEt})_4$ cinco vezes superior, à qual foi, posteriormente, retirada a quantidade molar equivalente para ser adicionada à solução aquosa de surfactante e amónia.

Tal procedimento implica um maior custo, no caso da preparação dos referidos materiais por adição directa do alcóxido de titânio à fonte de sílica, devido, obviamente, à diferença de custo de quantidades equivalentes de $\text{Si}(\text{OEt})_4$ e 2-PrOH.

Por outro lado a adição directa do precursor de titânio ao de silício, e apesar deste último se encontrar em agitação, promove, em princípio, um contacto mais localizado e uma menor difusão do $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ no $\text{Si}(\text{OEt})_4$, do que no caso da solução do $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ em 2-PrOH, o que poderá aumentar a probabilidade de formação de nanodomínios de TiO_2 durante as reacções de hidrólise e condensação características do processo de formação deste tipo de materiais. Adicionalmente, se $\text{Si}(\text{OEt})_4$ contiver água residual, esta promoverá preferencialmente a hidrólise do alcóxido de titânio, devido à sua maior reactividade, conduzindo, também, à inevitável formação de nanodomínios de TiO_2 . Saliente-se que é mais fácil e menos nocivo eliminar água residual, por destilação fraccionada, nos álcoois do que no $\text{Si}(\text{OEt})_4$.

Face ao anteriormente exposto foi seleccionada a via de adição do alcóxido de titânio, $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, em solução alcoólica, ao alcóxido de silício, $\text{Si}(\text{OEt})_4$, como procedimento *standard* para a preparação de materiais Ti-MCM-41 segundo o novo processo, realizado à temperatura ambiente, e desenvolvido no âmbito do presente trabalho.

6.3.2. Séries TiPP e TiEP

6.3.2.1. Introdução

Os resultados obtidos para as séries TiPP e TiEP permitem estudar o efeito da razão molar de síntese Si/Ti = 100, 50, 30, 10, 5, 3,3 e 2, nas propriedades estruturais dos materiais Ti-MCM-41 preparados à temperatura ambiente.

As amostras da série TiPP foram preparadas à temperatura ambiente, em condições de síntese análogas, a partir do C14TMABr, C16TMABr e C18TMABr, Ti(OPrⁱ)₄, e, 2-PrOH, respectivamente, como agentes estruturantes, fonte de titânio e álcool, variando apenas a razão molar Si/Ti. Obviamente que as amostras TiPP14-100, TiPP16-100 e TiPP18-100 integram a referida série constituindo os materiais Ti-MCM-41 substituídos isomorficamente com menor teor de titânio. As amostras da série TiEP foram preparadas em condições de síntese equivalentes às da série TiPP permutando o precursor de titânio por Ti(OEt)₄.

6.3.2.2. Resultados de difracção de raios X e adsorção de azoto a 77K

Nas figuras 6.14 a 6.19 apresentam-se os difractogramas obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$ e $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 39,0^\circ$, respectivamente, para as amostras não calcinadas e calcinadas das séries TiPP e TiEP.

A análise global das referidas figuras revela que, em todos os casos, se obtêm difractogramas característicos dos materiais do tipo M41S. Contudo é possível constatar a presença de amostras com elevada ordem estrutural e de outras com diminuta ordem estrutural, dependendo da razão molar de síntese Si/Ti e do agente estruturante utilizados na sua preparação.

Verifica-se que os difractogramas das amostras da série TiPP preparadas usando o C14TMABr e uma razão molar de Si/Ti ≥ 5 apresentam, pelo menos, quatro picos a baixos ângulos ($2^\circ \leq 2\theta \leq 7^\circ$) indexados a planos (100), (110), (200) e (210) num arranjo hexagonal de mesoporos cilíndricos e uniformes, indicativos de uma boa regularidade do sistema mesoporoso e confirmando a obtenção de materiais, substituídos com teores relativamente altos de Ti(OPrⁱ)₄, com elevada ordem da estrutura porosa. Os difractogramas correspondentes às amostras preparadas com uma razão molar de Si/Ti < 5 , apresentam, apenas, três picos a baixos ângulos o que indicia uma diminuição relativa da regularidade do sistema mesoporoso denotando, no entanto, a presença de materiais com uma razoável ordem da estrutura porosa.

Os difractogramas relativos às amostras preparadas a partir do C16TMABr e o C18TMABr, figuras 6.15 e 6.16, com uma razão molar de Si/Ti ≥ 5 revelam também a obtenção de materiais Ti-MCM-41 com elevada ordem da estrutura porosa. No entanto, os difractogramas obtidos nas amostras preparadas com o C16TMABr e uma razão molar

de $\text{Si/Ti} \leq 3,3$ e com o C18TMABr e uma razão molar de $\text{Si/Ti} < 3,3$ apresentam um único pico revelando um deficiente arranjo do sistema poroso nas amostras TiPP16-3.3, TiPP16-2 e TiPP18-2. Saliente-se que a resolução dos difractogramas, traduzida pela definição dos picos que os constituem, diminui em função do aumento de teor de titânio incorporado.

Face ao anteriormente exposto, pode afirmar-se que nas amostras da série TiPP14 a ordem de longo alcance sofre alterações progressivas em função do teor de titânio incorporado, enquanto que, razões molares Si/Ti baixas contribuem significativamente, nas amostras das subséries TiPP16 e TiPP18, para a perda de regularidade do sistema mesoporoso hexagonal.

Os difractogramas correspondentes às amostras da série TiEP revelam uma tendência semelhante e praticamente independente da dimensão da cadeia alifática do brometo de alquiltrimetilamónio utilizado. Exceptuando o difractograma obtido na amostra TiEP18-3.3, todos os restantes difractogramas das amostras preparadas razão molar de $\text{Si/Ti} \geq 3.3$ apresentam, pelo menos, os quatro picos característicos dos planos (100), (110), (200) e (210) num arranjo hexagonal de mesoporos cilíndricos e uniformes, indicativos de uma boa regularidade do sistema mesoporoso e confirmando também a obtenção de materiais, substituídos com altos teores de Ti(OEt)_4 , com elevada ordem da estrutura porosa. Os difractogramas correspondentes às amostras preparadas com uma razão molar de $\text{Si/Ti} = 2$, mostram apenas três picos a baixos ângulos o que indicia uma diminuição relativa da regularidade do sistema mesoporoso denotando, no entanto, a presença de materiais com ordem da estrutura porosa. Novamente a resolução dos difractogramas é afectada pela diminuição da razão molar Si/Ti .

Pode assim afirmar-se que, também nas amostras da série TiEP, a ordem de longo alcance sofre alterações progressivas em função da diminuição da razão molar de síntese Si/Ti . Todavia não se verifica a perda integral de regularidade do sistema mesoporoso hexagonal.

A observação dos difractogramas obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 39,0^\circ$, figuras 6.14 a 6.16, permite inferir que, à semelhança dos materiais mesoestruturados constituídos unicamente por sílica e das amostras da série TiPP-100, as amostras das séries TiPP e TiEP não apresentam cristalinidade ao nível atómico dado que não são observadas reflexões a valores elevados de 2θ , isto é, não evidenciam a formação de fases cristalinas de SiO_2 e/ou de TiO_2 .

A análise comparativa dos difractogramas obtidos nas duas séries de amostras, TiPP e TiEP, permite afirmar que a utilização do Ti(OEt)_4 , como precursor de titânio, proporciona amostras de Ti-MCM-41 com superior regularidade do sistema mesoporoso hexagonal para valores de razão molar de síntese $\text{Si/Ti} \leq 3.3$.

Nas figuras 6.20 a 6.25 apresentam-se as isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e correspondentes representações α_s obtidas nas amostras calcinadas das séries TiPP e TiEP.

As isotérmicas apresentadas, do tipo IV ou do IVc, respectivamente, de acordo com a IUPAC [16,17], e Sing *et al* [19], evidenciam que a quantidade total de azoto adsorvido e que a verticalidade do degrau característico de preenchimento de poros diminuem em função do decréscimo da razão molar Si/Ti. Adicionalmente a reversibilidade/irreversibilidade das referidas isotérmicas, para valores de pressão relativa superiores a 0,55, também depende da razão molar Si/Ti. Assim, verifica-se total reversibilidade para valores de Si/Ti > 10 enquanto que valores de Si/Ti \leq 10 originam ciclos de histerese pouco pronunciados do tipo H4. Por outro lado, as isotérmicas determinadas nas amostras com maior diâmetro de poro, preparadas a partir do C18TMABr, apresentam ciclos de histerese do tipo H1 pouco pronunciados. Refira-se que as isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K não reversíveis figuram em anexo 3.

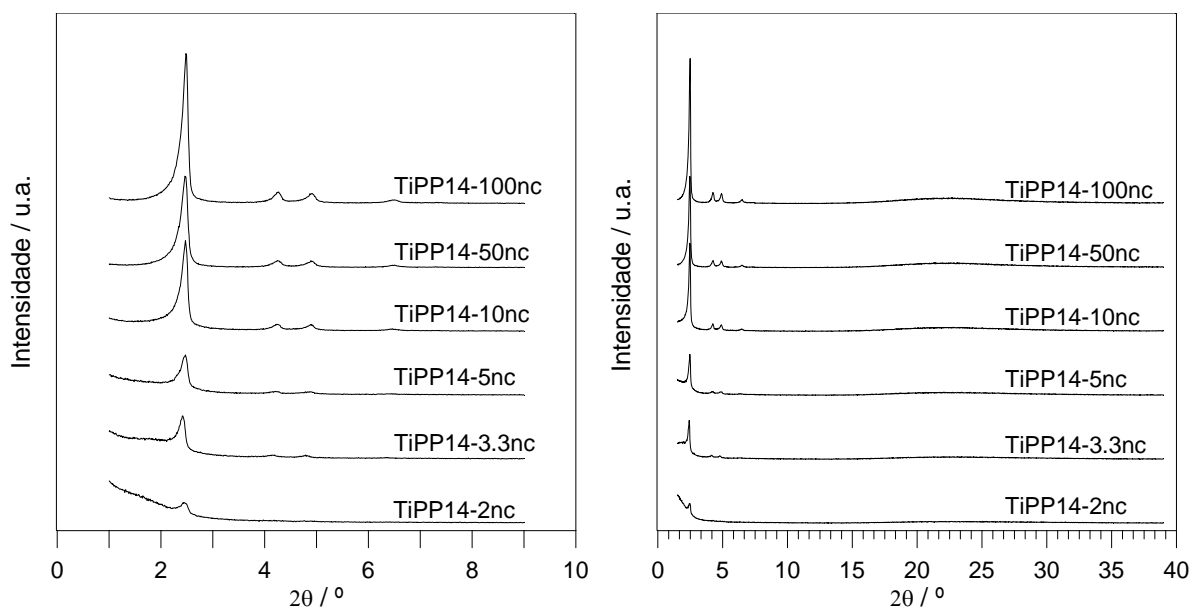
É ainda possível constatar que as isotérmicas correspondentes às amostras preparadas com Si/Ti \leq 10 apresentam, progressivamente, uma maior inclinação do “patamar”.

Estes aspectos sugerem que o aumento gradual do teor de titânio leva a uma diminuição dos valores de área superficial total, A_s , e de volume poroso, V_p , e a um aumento da gama de distribuição do tamanho dos mesoporos cilíndricos, assim como a uma diminuição da regularidade das partículas e a uma maior aglomeração das mesmas, demonstrando, para valores mais elevados, a presença de mesoporosidade secundária e ainda o aumento da área externa.

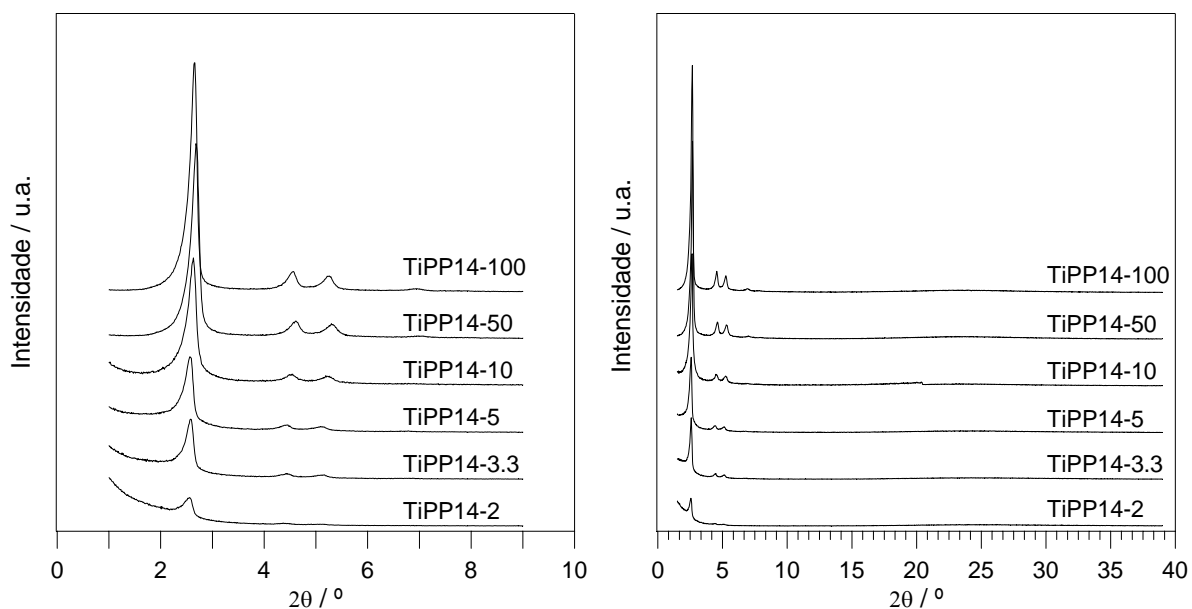
A comparação das figuras 6.20 a 6.22 e 6.23 a 6.24 permite, mais uma vez, verificar que, para a mesma razão molar Si/Ti, a posição relativa do degrau no eixo p/p^0 , entre 0,20 e 0,40, aumenta no sentido C14TMABr, C16TMABr e C18TMABr, isto é, em função do aumento gradual do tamanho do poro.

As séries em estudo exibem, para a mesma razão molar de síntese Si/Ti, isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K similares.

Os valores de a_0 , determinados a partir dos difractogramas de raios X, e os resultados da análise das isotérmicas de azoto a 77K, obtidos pelos métodos α_s e BET, para as amostras das séries em estudo apresentam-se nas tabelas 6.8 e 6.9.



(a)

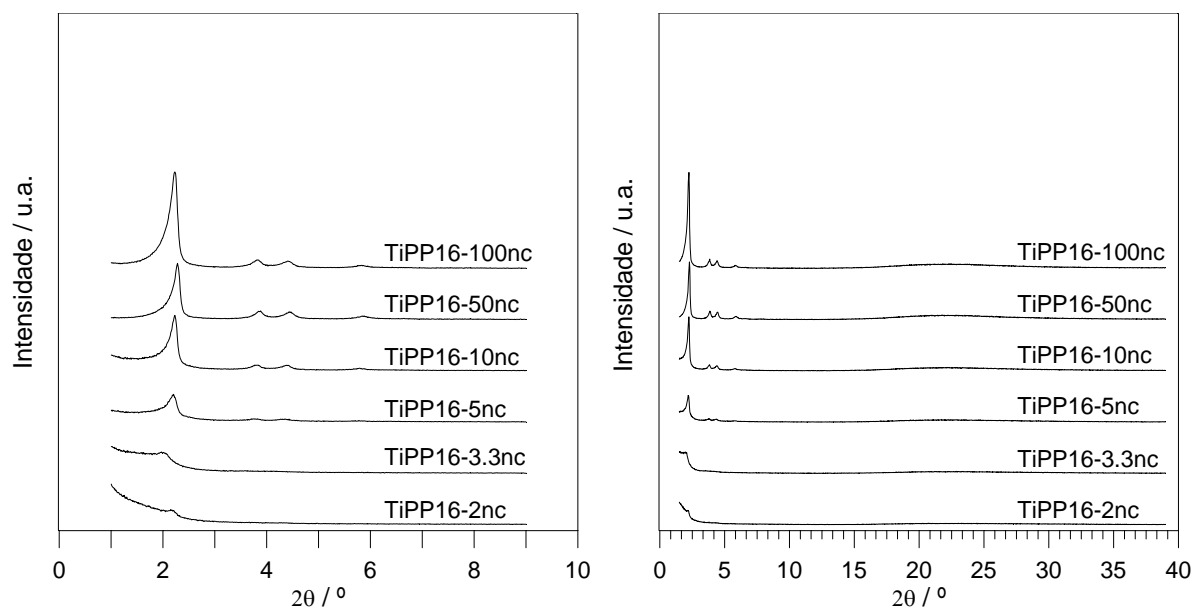


(b)

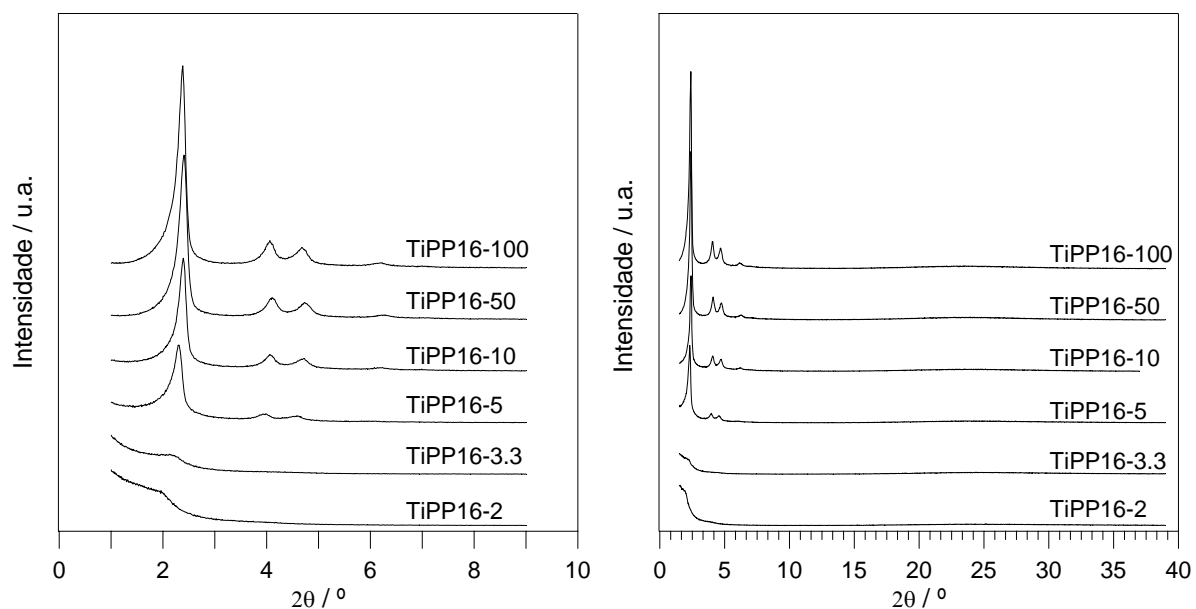
Fig.6.14. Difractogramas de raios X, obtidos entre, $1,0^{\circ} \leq 2\theta \leq 9,0^{\circ}$ e $1,0^{\circ} \leq 2\theta \leq 39,0^{\circ}$, das amostras da série TiPP14.

(a) Não calcinadas.

(b) Calcinadas.



(a)

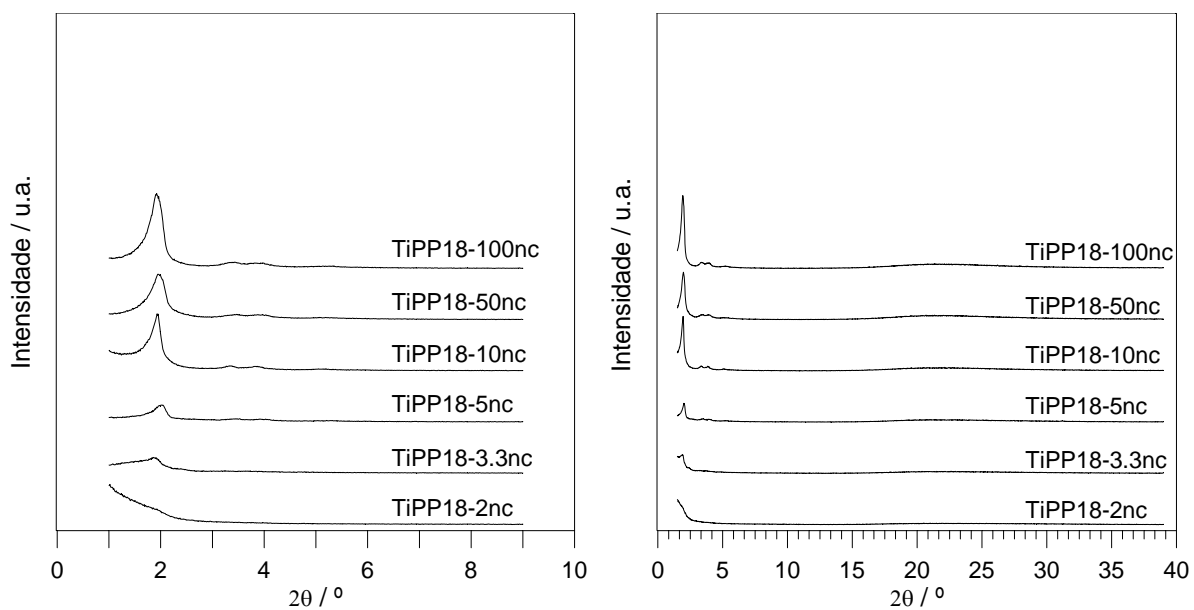


(b)

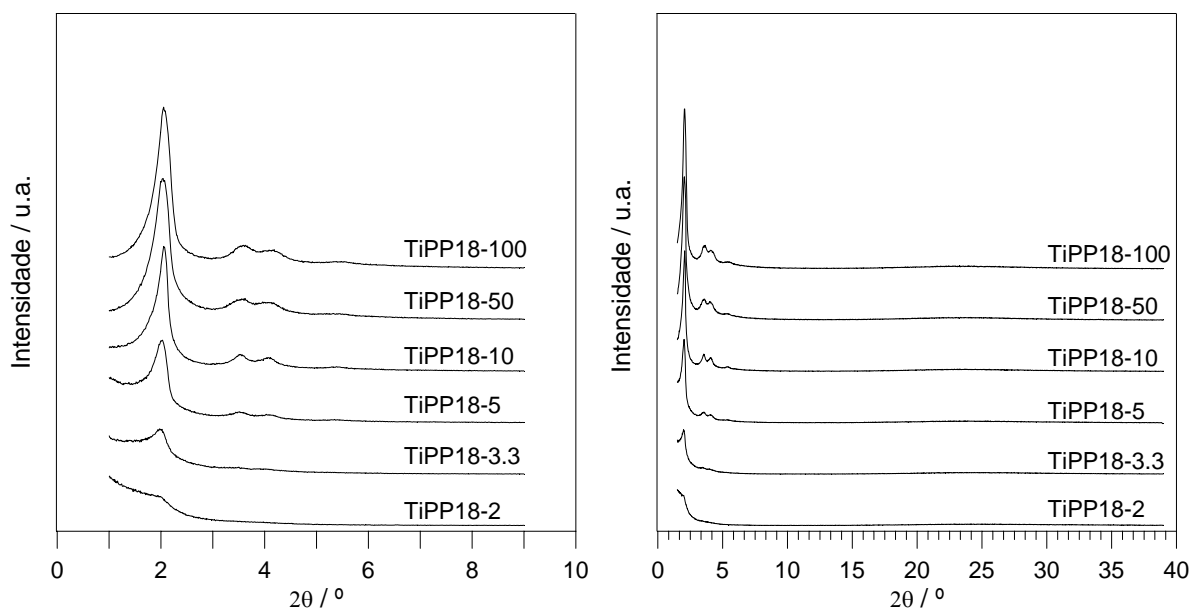
Fig.6.15. Difractogramas de raios X, obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$ e $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 39,0^\circ$, das amostras da série TiPP16.

(a) Não calcinadas.

(b) Calcinadas.



(a)

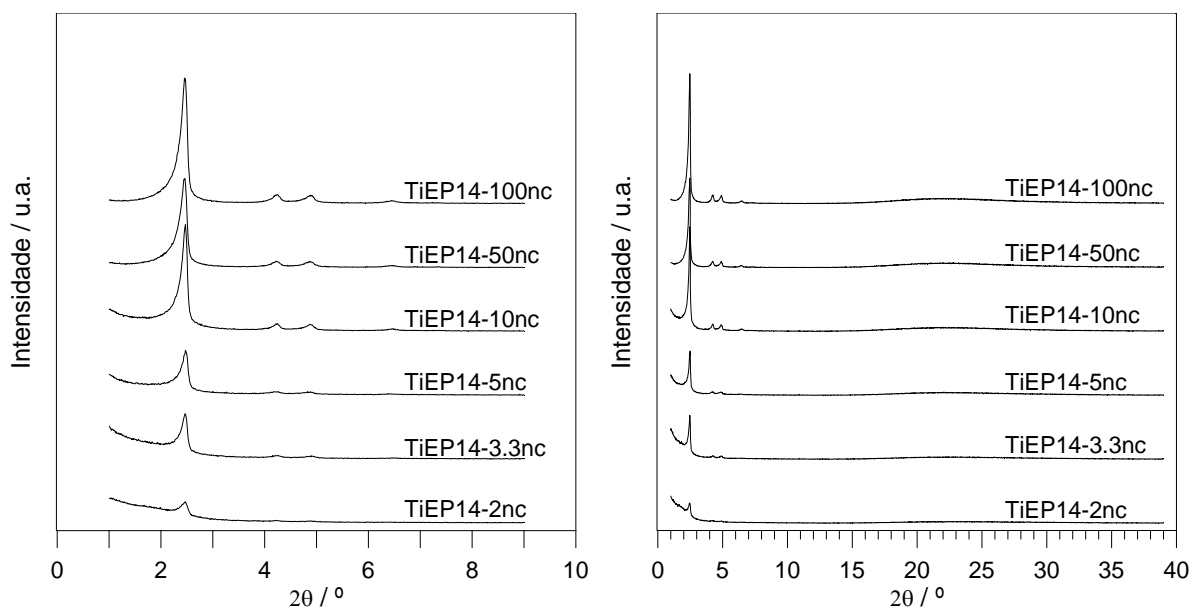


(b)

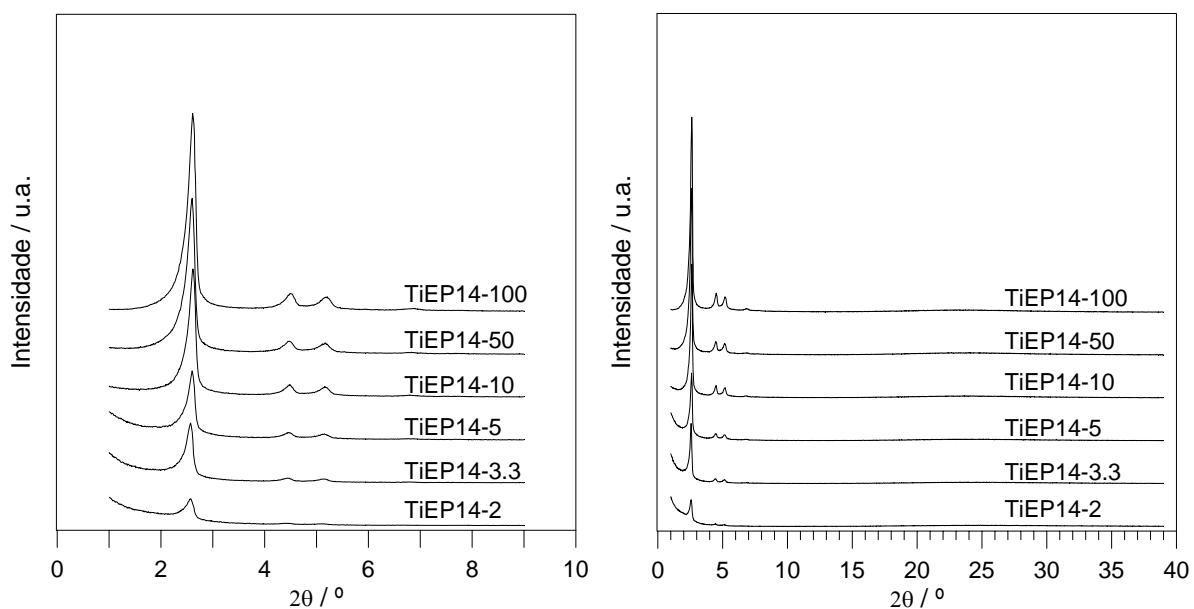
Fig.6.16. Difractogramas de raios X, obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$ e $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 39,0^\circ$, das amostras da série TiPP18.

(a) Não calcinadas.

(b) Calcinadas.



(a)

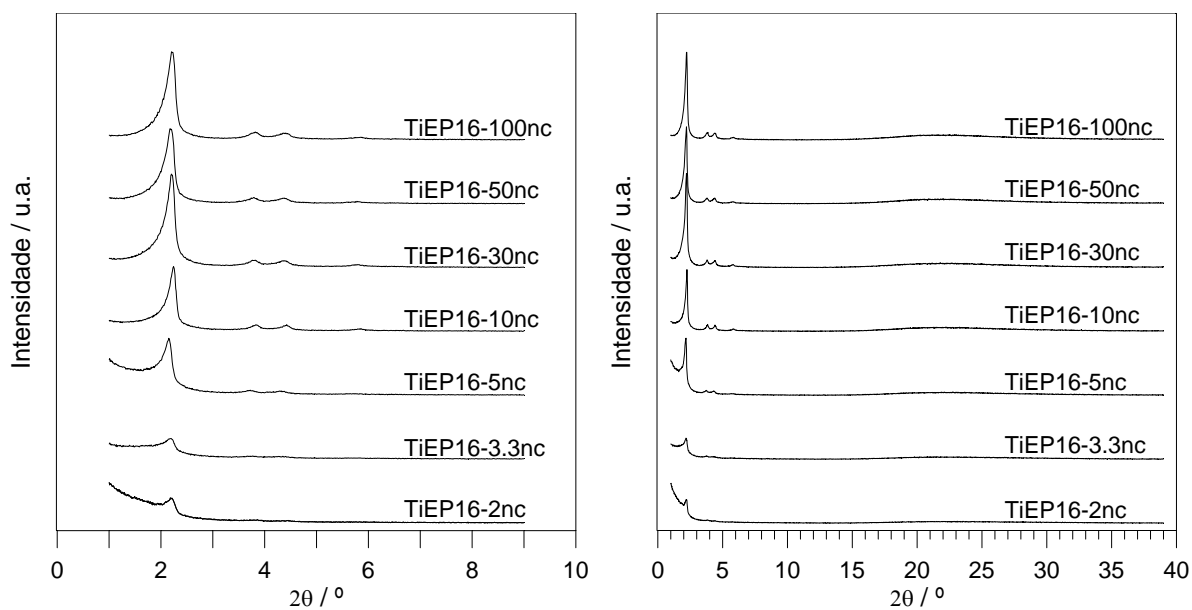


(b)

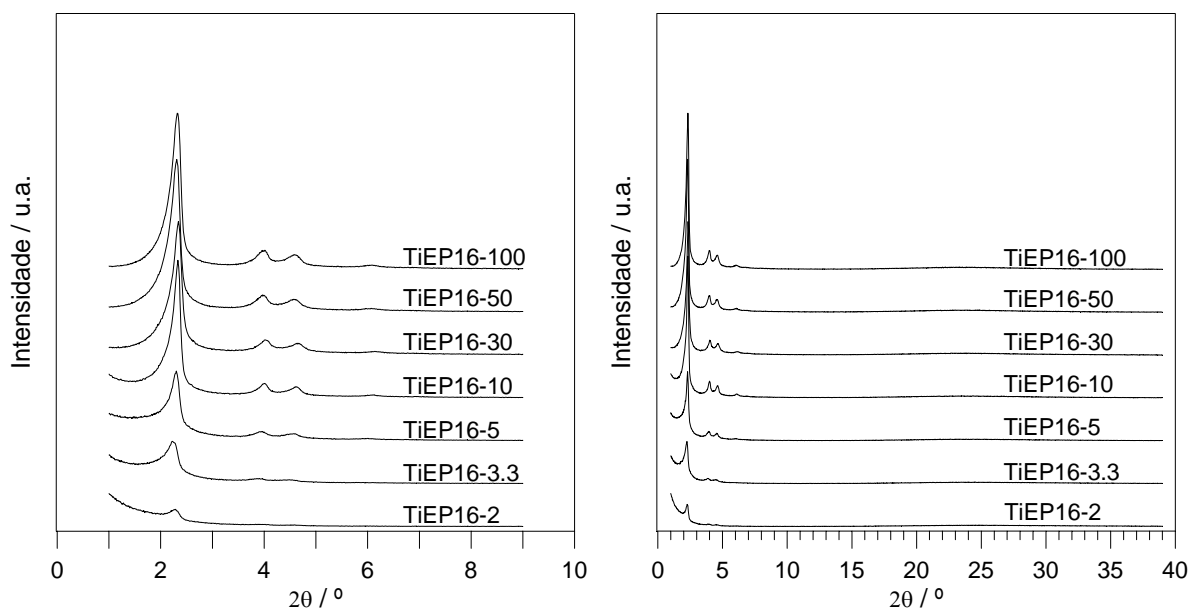
Fig.6.17. Difractogramas de raios X, obtidos entre $1,0^{\circ} \leq 2\theta \leq 9,0^{\circ}$ e $1,0^{\circ} \leq 2\theta \leq 39,0^{\circ}$, da série TiEP14.

(a) Não calcinadas.

(b) Calcinadas.



(a)

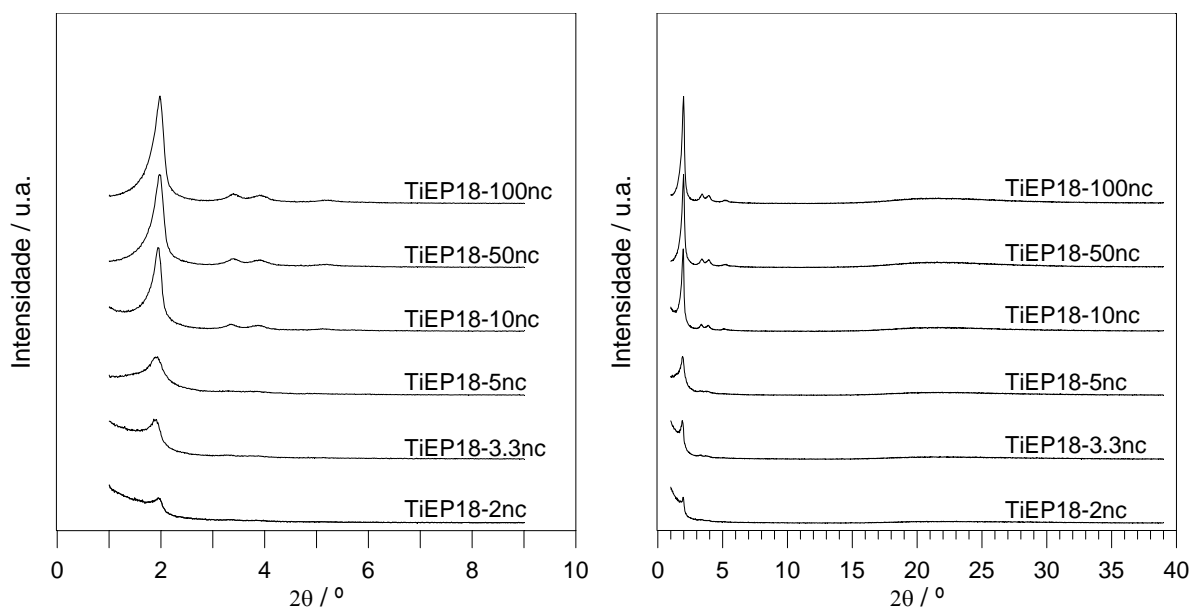


(b)

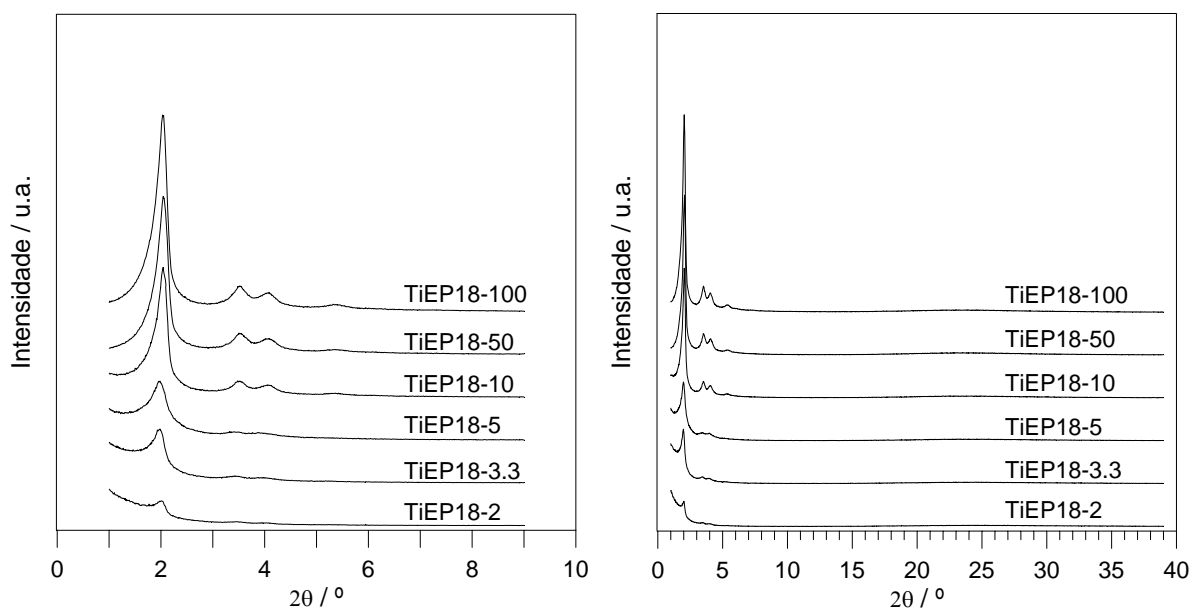
Fig.6.18. Difractogramas de raios X, obtidos entre $1,0^{\circ} \leq 2\theta \leq 9,0^{\circ}$ e $1,0^{\circ} \leq 2\theta \leq 39,0^{\circ}$, da série TiEP16.

(a) Não calcinadas.

(b) Calcinadas.



(a)



(b)

Fig.6.19. Difractogramas de raios X, obtidos entre $1,0^{\circ} \leq 2\theta \leq 9,0^{\circ}$ e $1,0^{\circ} \leq 2\theta \leq 39,0^{\circ}$, da série TiEP18.

(a) Não calcinadas.

(b) Calcinadas.

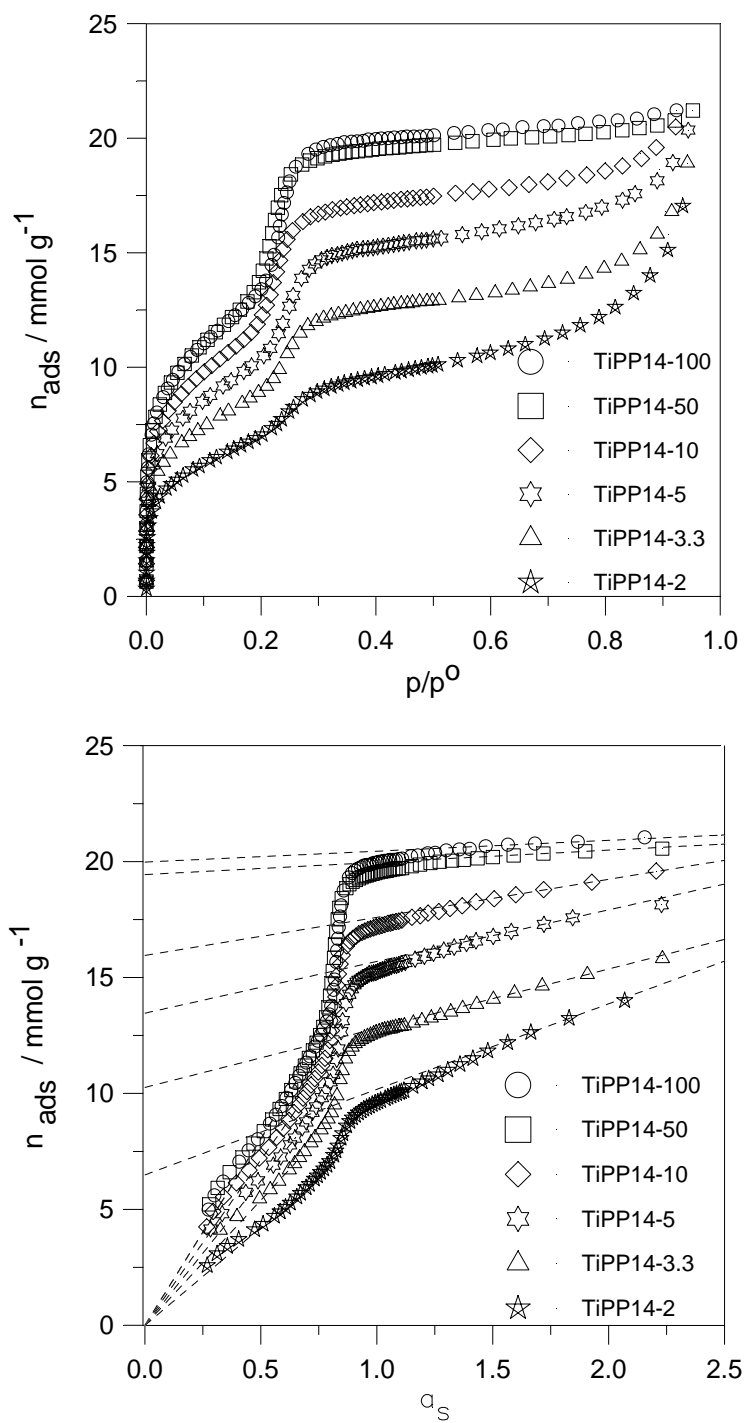


Fig.6.20. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e respectivas representações α_s das amostras da série TiPP14.

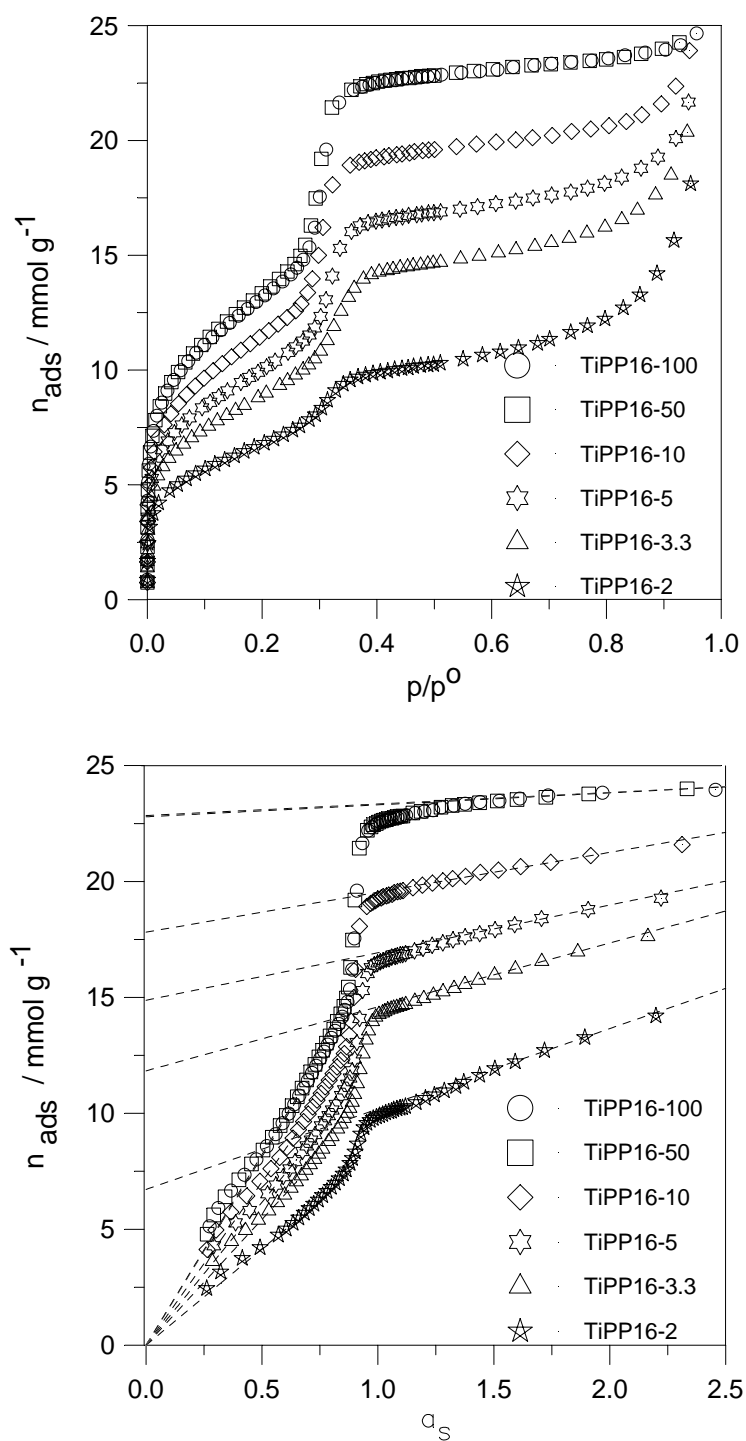


Fig.6.21. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e respectivas representações α_s das amostras da série TiPP16-100.

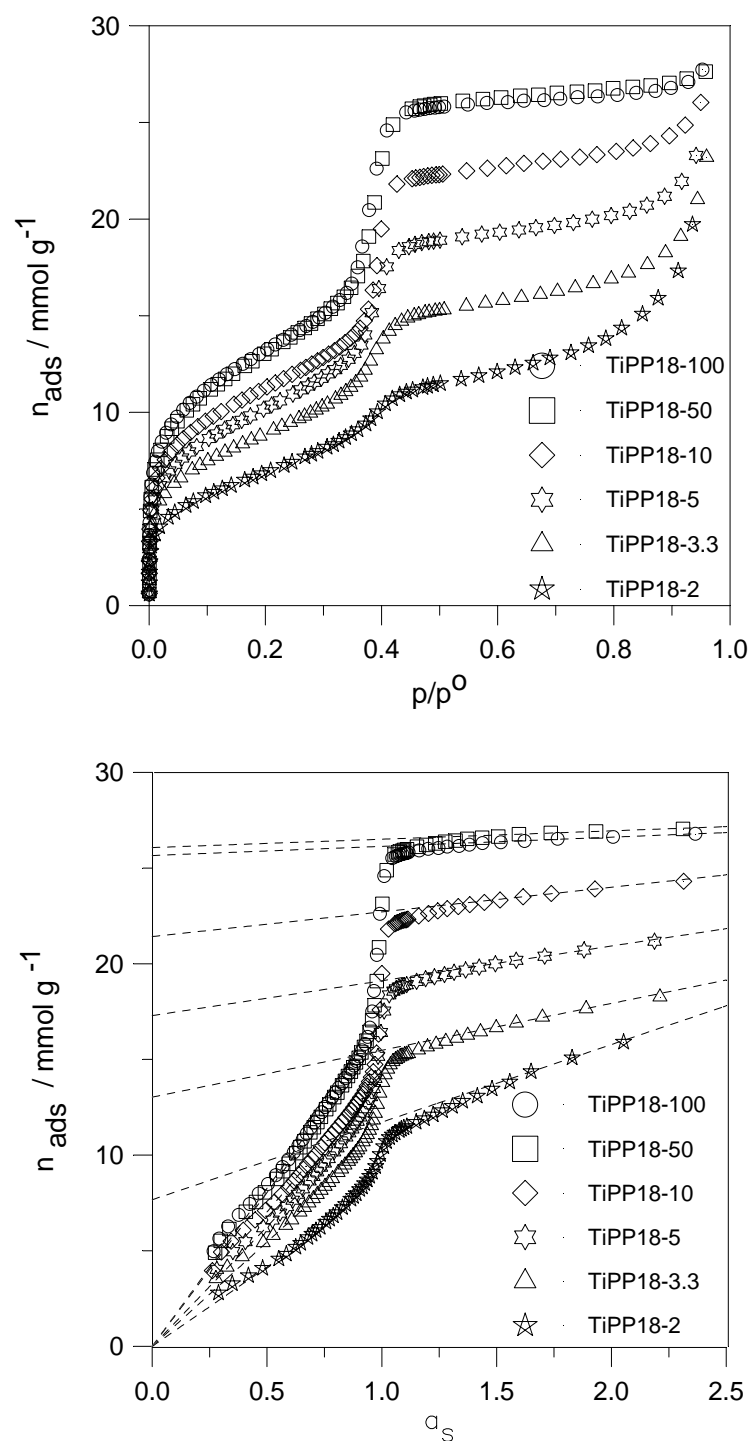


Fig.6.22. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e respectivas representações α_s das amostras da série TiPP18.

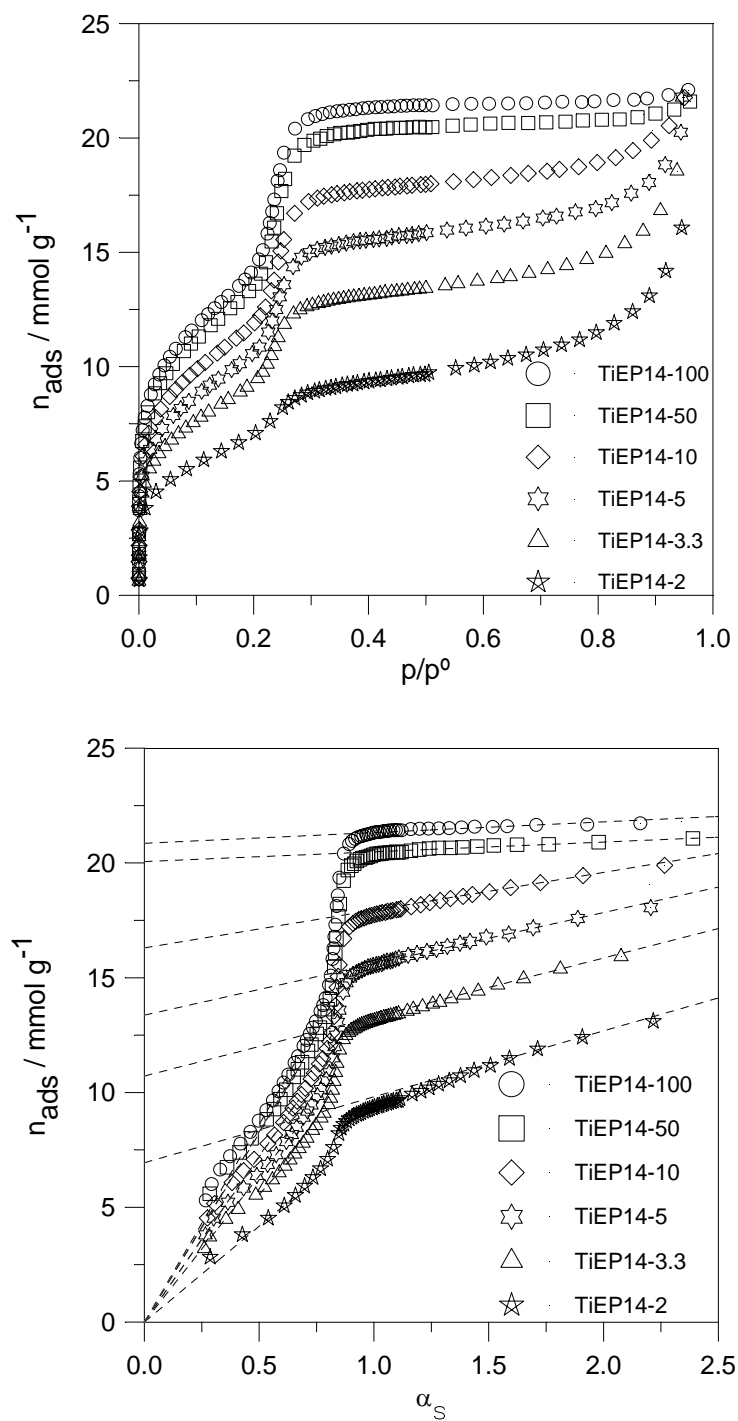


Fig.6.23. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e respectivas representações α_s das amostras da série TiEP14.

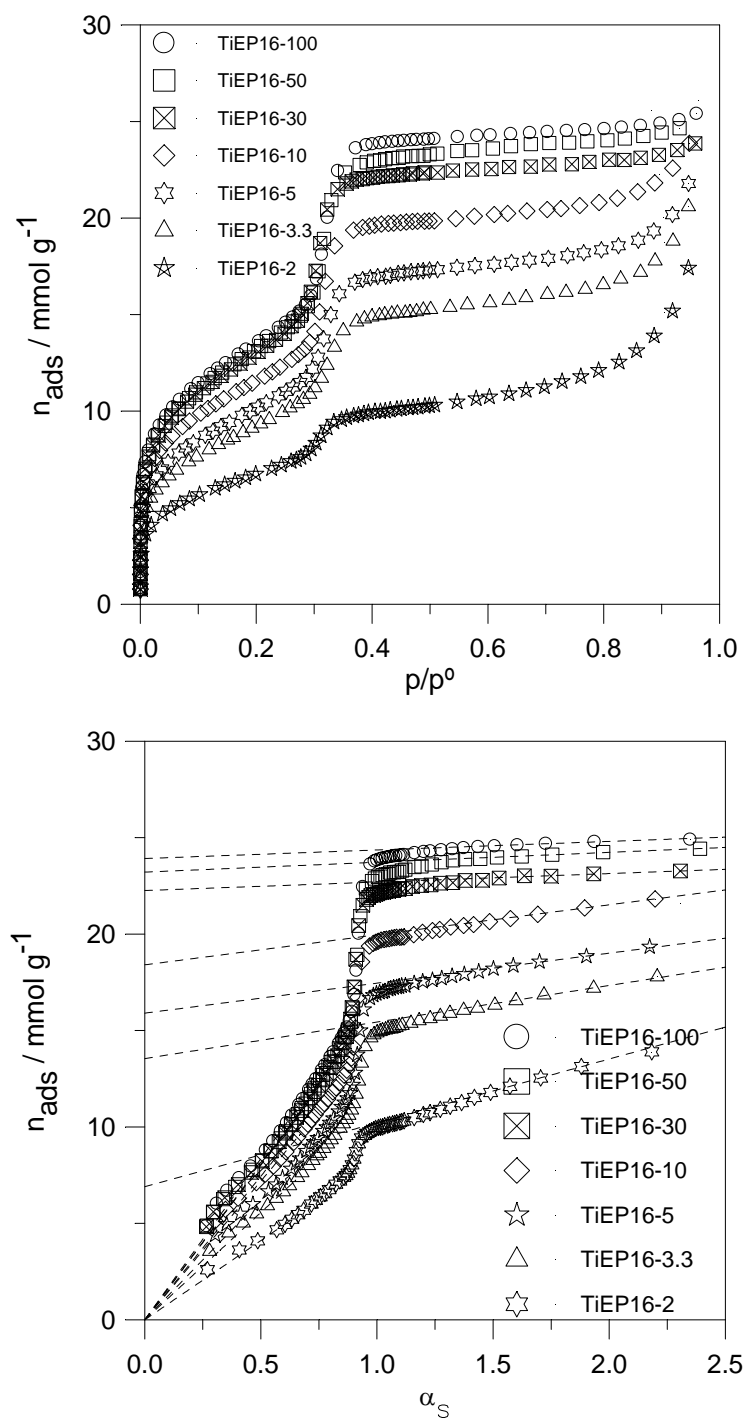


Fig.6.24. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e respectivas representações α_s das amostras da série TiEP16.

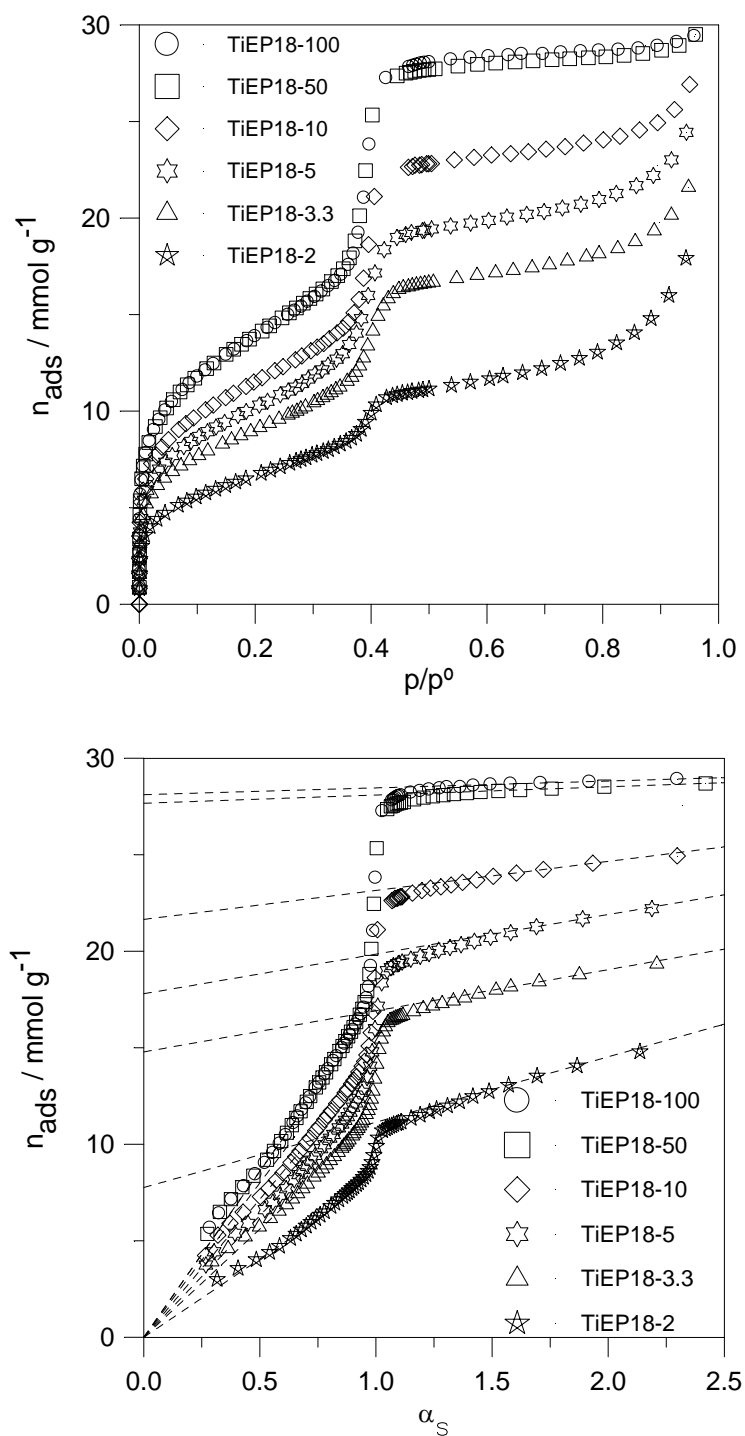


Fig.6.25. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e respectivas representações α_s das amostras da série TiEP18.

Tabela 6.8. Parâmetros estruturais obtidos a partir da análise dos difractogramas de raios X e das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para as amostras da série TiPP.

Amostra	DRX	Método BET ^(a)			Método α_s ^(a)		$r_p(H)^{(a)}$		$t_s^{(b)}$ /nm
	a_0 /nm	C_{BET}	A_{BET}/m^2g^{-1}	A_s/m^2g^{-1}	A_{ext}/m^2g^{-1}	V_p/cm^3g^{-1}	$r_p(G)$ /nm		
C14TMABr									
TiPP14-100nc	4,15	-	-	-	-	-	-	-	-
TiPP14-100 ^a	3,88 (6,5)	129	1024	1029	30	0,70	1,39 1,59	0,59	
TiPP14-50nc	4,10	-	-	-	-	-	-	-	
TiPP14-50	3,85 (6,1)	124	1036	1032	34	0,67	1,35 1,56	0,66	
TiPP14-10nc	4,17	-	-	-	-	-	-	-	
TiPP14-10	3,90 (6,5)	138	912	914	105	0,55	1,37 1,52	0,66	
TiPP14-5nc	4,19	-	-	-	-	-	-	-	
TiPP14-5	4,00 (4,5)	124	797	797	143	0,46	1,42 1,49	0,64	
TiPP14-3.3nc	4,26	-	-	-	-	-	-	-	
TiPP14-3.3	3,98 (6,6)	125	693	692	164	0,36	1,35 1,39	0,79	
TiPP14-2nc	4,17*	-	-	-	-	-	-	-	
TiPP14-2	4,02 (3,6)	129	540	540	236	0,23	1,48 1,22	0,52	
C16TMABr									
TiPP16-100nc	4,63	-	-	-	-	-	-	-	
TiPP16-100 ^a	4,35 (6,0)	130	1039	1042	32	0,79	1,57 1,82	0,64	
TiPP16-50nc	4,56	-	-	-	-	-	-	-	
TiPP16-50	4,29 (5,9)	121	1060	1053	33	0,79	1,55 1,79	0,63	
TiPP16-10nc	4,64	-	-	-	-	-	-	-	
TiPP16-10	4,33 (6,9)	125	902	902	103	0,63	1,58 1,73	0,62	
TiPP16-5nc	4,68	-	-	-	-	-	-	-	
TiPP16-5	4,46 (4,7)	129	788	790	132	0,52	1,57 1,71	0,75	

Tabela 6.8 (cont.). Parâmetros estruturais obtidos a partir da análise dos difractogramas de raios X e das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para as amostras da série TiPP.

Amostra	DRX	Método BET ^(a)			Método α_s ^(a)		$r_p(H)^{(a)}$	$t_s^{(b)}$
	a_0/nm	C_{BET}	A_{BET}/m^2g^{-1}	A_s/m^2g^{-1}	A_{ext}/m^2g^{-1}	V_p/cm^3g^{-1}	$r_p(G)$ /nm	
TiPP16-3.3nc	4,83*	-	-	-	-	-	-	-
TiPP16-3.3*	4,63* (4,1)	127	695	695	177	0,41	1,58 1,67	0,89
TiPP16-2nc	4,74*	-	-	-	-	-	-	-
TiPP16-2*	n.d.	124	533	532	222	0,23	1,50 1,59	-
C18TMABr								
TiPP18-100nc	5,23	-	-	-	-	-	-	-
TiPP18-100 ^a	4,93 (5,7)	133	1051	1058	31	0,89	1,73 2,11	0,84
TiPP18-50nc	5,19	-	-	-	-	-	-	-
TiPP18-50	5,00 (3,7)	130	1024	1030	28	0,90	1,80 2,14	0,73
TiPP18-10nc	5,29	-	-	-	-	-	-	-
TiPP18-10	5,00 (5,5)	135	892	900	82	0,74	1,82 2,07	0,70
TiPP18-5nc	5,14	-	-	-	-	-	-	-
TiPP18-5	5,03 (2,1)	130	798	802	117	0,60	1,75 1,99	0,89
TiPP18-3.3nc	5,45*	-	-	-	-	-	-	-
TiPP18-3.3	5,15* (5,5)	130	696	699	157	0,45	1,67 1,91	1,20
TiPP18-2nc	5,42*	-	-	-	-	-	-	-
TiPP18-2*	5,25* (3,1)	121	533	532	260	0,27	2,01 1,68	0,50

(Valor de contracção do parâmetro da célula unitária, a_0 , expresso em percentagem).

^a Valores apresentados na série TiPP-100.

^(a) Valores obtidos usando $\sigma_{N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$ e $\rho_{N_2} = 0,808 \text{ gcm}^{-3}$.

^(b) Valores calculados considerando o $r_p(H)$ corrigido [$r_p(H)_{corr} = (0,162/0,137) * r_p(H)$].

* Valor de a_0 calculado a partir de d_{100} .

Tabela 6.9. Parâmetros estruturais obtidos a partir da análise dos difractogramas de raios X e das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K das amostras das séries TiEP.

Amostra	DRX	Método BET ^(a)			Método α_s ^(a)		$r_p(H)^{(a)}$		$t_s^{(b)}$ /nm
	a_0 /nm	C_{BET}	A_{BET}/m^2g^{-1}	A_s/m^2g^{-1}	A_{ext}/m^2g^{-1}	V_p/cm^3g^{-1}	$r_p(G)$ /nm		
C14TMABr									
TiEP14-100nc	4,18	-	-	-	-	-	-	-	-
TiEP14-100	3,93 (6,0)	120	1101	1102	30	0,72	1,35 1,62	0,74	
TiEP14-50nc	4,13	-	-	-	-	-	-	-	
TiEP14-50	3,95 (4,4)	124	1054	1053	27	0,70	1,36 1,61	0,74	
TiEP14-10nc	4,18	-	-	-	-	-	-	-	
TiEP14-10	3,94 (5,6)	125	922	922	105	0,57	1,39 1,54	0,65	
TiEP14-5nc	4,18	-	-	-	-	-	-	-	
TiEP14-5	3,96 (5,3)	126	816	816	143	0,46	1,38 1,47	0,70	
TiEP14-3.3nc	4,17	-	-	-	-	-	-	-	
TiEP14-3.3	3,98 (4,6)	121	716	712	165	0,37	1,36 1,40	0,76	
TiEP14-2nc	4,20	-	-	-	-	-	-	-	
TiEP14-2	4,00 (4,8)	126	535	535	184	0,24	1,37 1,23	0,76	
C16TMABr									
TiEP16-100nc	4,64	-	-	-	-	-	-	-	
TiEP16-100	4,43 (4,5)	125	1072	1071	28	0,83	1,59 1,87	0,67	
TiEP16-50nc	4,60	-	-	-	-	-	-	-	
TiEP16-50	4,45 (3,3)	129	1032	1033	33	0,81	1,61 1,87	0,64	
TiEP16-30nc	4,65	-	-	-	-	-	-	-	
TiEP16-30	4,39 (5,6)	126	1029	1028	26	0,78	1,55 1,83	0,72	
TiEP16-10nc	4,61	-	-	-	-	-	-	-	
TiEP16-10	4,42 (4,1)	129	918	921	100	0,64	1,56 1,77	0,73	

Tabela 6.9 (cont.). Parâmetros estruturais obtidos a partir da análise dos difractogramas de raios X e das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K das amostras das séries TiEP.

Amostra	DRX	Método BET ^(a)			Método α_s ^(a)		$r_p(H)^{(a)}$	$t_s^{(b)}$
	a_0/nm	C_{BET}	A_{BET}/m^2g^{-1}	A_s/m^2g^{-1}	A_{ext}/m^2g^{-1}	V_p/cm^3g^{-1}	$r_p(G)$ /nm	
TiEP16-5nc	4,75	-	-	-	-	-	-	-
TiEP16-5	4,48 (5,7)	125	797	796	100	0,55	1,58 1,74	0,74
TiEP16-3.3nc	4,73	-	-	-	-	-	-	-
TiEP16-3.3	4,57 (3,4)	124	715	714	121	0,47	1,58 1,71	0,83
TiEP16-2 nc	4,64	-	-	-	-	-	-	-
TiEP16-2	4,51 (2,8)	125	525	526	212	0,24	1,53 1,39	0,89
C18TMABr								
TiEP18-100nc	5,20	-	-	-	-	-	-	-
TiEP18-100	5,02 (3,5)	128	1100	1102	23	0,98	1,81 2,18	0,74
TiEP18-50nc	5,20	-	-	-	-	-	-	-
TiEP18-50	5,00 (3,8)	128	1108	1104	27	0,96	1,78 2,16	0,80
TiEP18-10nc	5,26	-	-	-	-	-	-	-
TiEP18-10	5,02 (4,6)	126	918	917	96	0,75	1,83 2,08	0,69
TiEP18-5	5,39	-	-	-	-	-	-	-
TiEP18-5	5,16 (4,3)	129	805	807	131	0,62	1,83 2,06	0,83
TiEP18-3.3nc	5,37	-	-	-	-	-	-	-
TiEP18-3.3	5,17 (3,7)	124	715	718	136	0,51	1,77 1,97	0,98
TiEP18-2nc	5,30	-	-	-	-	-	-	-
TiEP18-2	5,13 (3,2)	123	521	519	217	0,27	1,78 1,64	0,92

(Valor de contracção do parâmetro da célula unitária, a_0 , expresso em percentagem).

^(a) Valores obtidos usando $\sigma_{N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$ e $\rho_{N_2} = 0,808 \text{ gcm}^{-3}$.

^(b) Valores calculados considerando o $r_p(H)$ corrigido [$r_{p(H)_{corr}} = 0,162/0,137 * r_p(H)$].

6.3.2.3. Efeito da razão molar de síntese Si/Ti

6.3.2.3.1. Parâmetro da célula unitária

A análise dos valores de parâmetro de célula unitária, a_0 , revela que para amostras similares, isto é, para amostras obtidas a partir do mesmo agente estruturante e precursor de titânio, os valores são aproximadamente constantes e independentes da razão molar de síntese Si/Ti. As exceções mais relevantes dizem respeito às amostras das séries TiPP16 e TiPP18, para as quais se verifica um ligeiro aumento no valor de a_0 com a diminuição da razão Si/Ti de 5 para 3,3.

A comparação dos valores de a_0 das amostras de Ti-MCM-41 obtidas na presença de 2-PrOH com os das correspondentes das séries SiPrOH demonstra, para a maioria das amostras substituídas com titânio não calcinadas e calcinadas, um ligeiro aumento do referido parâmetro.

Nos materiais mesoporosos do tipo Ti-MCM-41 não existe relação quantitativa aparente entre a dimensão da célula unitária hexagonal e o teor de titânio [229] em oposição ao que sucede nos peneiros moleculares de titanossilicato cristalinos com estrutura microporosa, TS-1². Não obstante diferentes autores [78,98,102,115,230] sustentam que a modificação do tamanho da célula unitária, traduzida pelo incremento de a_0 , e o aumento da espessura das paredes dos poros das amostras substituídas, t_s , relativamente às amostras constituídas unicamente por sílica, podem ser considerados como indicadores da incorporação de titânio nas paredes dos mesoporosos da estrutura dos silicatos. Por exemplo, Zhang *et al* [102] reportaram que uma variação positiva de a_0 e t_s , respectivamente, de 0,29 e 0,30 nm, em amostras de Ti-MCM-41 preparadas por via hidrotérmica e por substituição isomórfica com uma razão molar de síntese Si/Ti = 50, sugere a incorporação do titânio. Alba *et al* [230,231], Ahn *et al* [115,185], Li *et al* [128], Srinivas *et al* [186], Chen *et al* [132] e Chatterjee *et al* [137], também constataram o aumento do valor de a_0 em amostras de Ti-MCM-41, obtidas por via hidrotérmica e por substituição isomórfica com diferentes razões molares de síntese, relativamente às de Si-MCM-41. Contudo nenhum dos autores anteriormente citados observou qualquer tipo de variação sistemática do parâmetro em causa em função do teor de titânio incorporado nas diferentes amostras. Além disso, como será posteriormente apresentado, na maioria dos referidos estudos as amostras não apresentavam elevada qualidade estrutural.

² No caso dos TS-1 o volume da célula unitária, obtido por difracção de raios X, é linearmente dependente da fracção molar de titânio presente na estrutura o que permite, inclusive, determinar a solubilidade molar limite de titânio na referida estrutura, o número máximo de iões titânio por célula unitária e o teor máximo de metal a introduzir [229].

De facto Blasco, Corma, Navarro e Pariente [98] referem que os valores de parâmetro de célula unitária, a_0 , são principalmente sensíveis ao grau de organização da estrutura porosa dos materiais Ti-MCM-41 e que uma hipotética variação dos mesmos não pode ser considerada como prova inequívoca da incorporação do titânio, apesar de um aumento de a_0 na ordem dos 0,2 a 0,4 nm poder ser indicativo da incorporação do metal nas paredes do silicato mesoporoso.

Face ao anteriormente exposto e apenas com base na análise comparativa dos valores de a_0 das amostras substituídas com titânio e das constituídas unicamente por sílica, é permissível inferir a substituição isomórfica de silício por titânio no interior e/ou na superfície das paredes dos mesoporos das amostras de Ti-MCM-41 que constituem as séries TiPP e TiEP, conforme o apresentado no esquema 6.26.

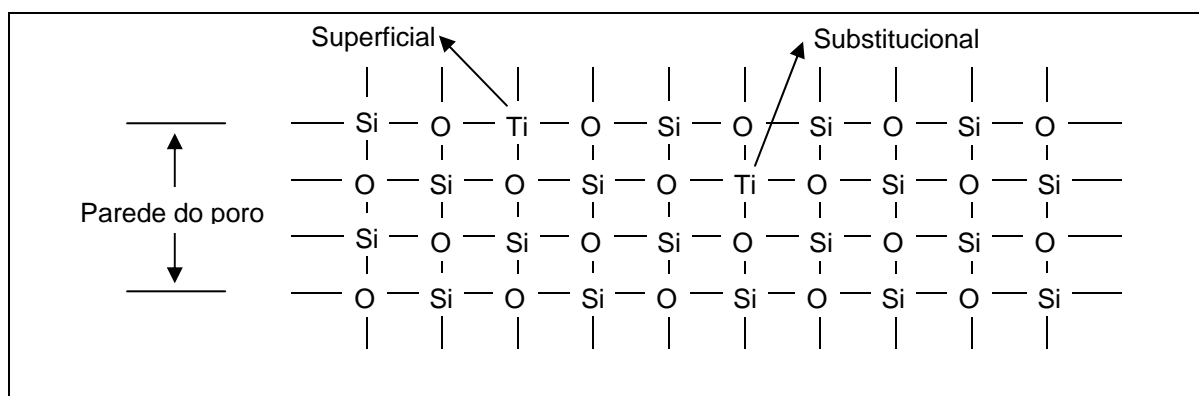


Fig.6.26. Localização do titânio, substituindo isomorficamente Si, nos materiais Ti-MCM-41. Adaptado de [186].

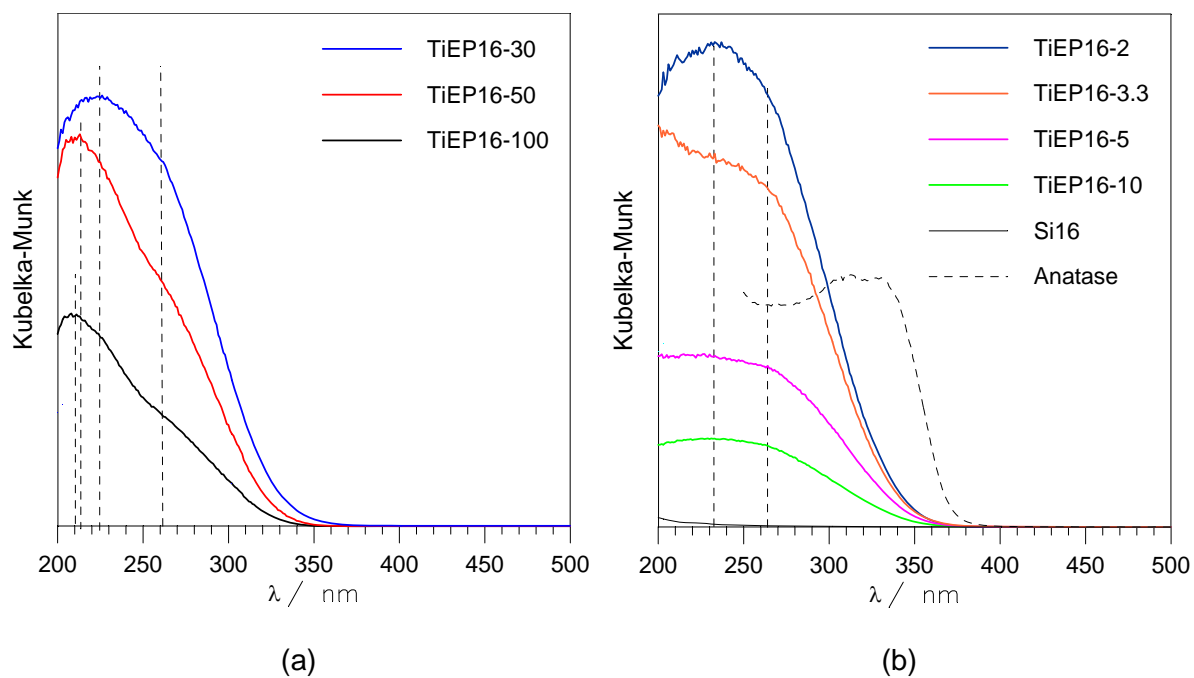
6.3.2.3.2. Natureza e coordenação do titânio

Informação adicional sobre a natureza e a coordenação do titânio nos materiais Ti-MCM-41 pode ser obtida, de acordo com o referido em 3.4, por recurso à técnica espectroscópica de ultravioleta-visível de reflectância difusa.

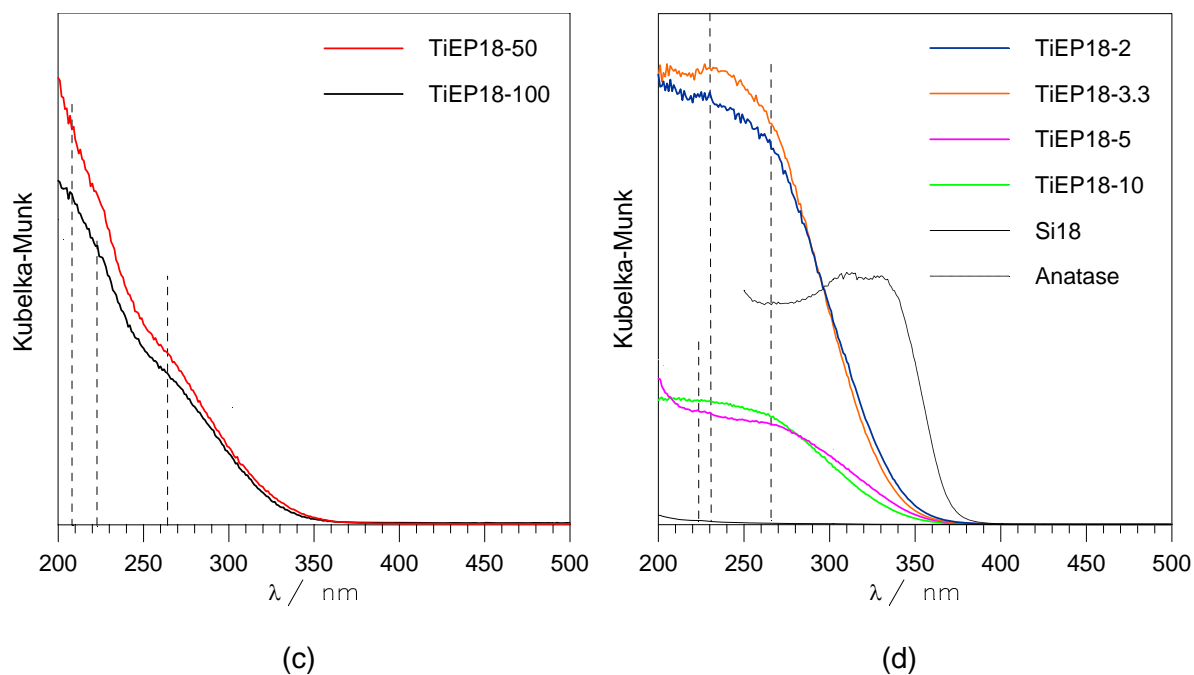
Na figura 6.27 apresentam-se os espectros de absorção UV-Vis DR das amostras de Ti-MCM-41 correspondentes à série TiEP16 e cuja razão molar de síntese Si/Ti se situa entre (a) 100 e 30, e (b) 10 e 2 e os das amostras da série TiEP18 com razão molar de síntese Si/Ti, compreendida entre (c) 100 e 50, e (d) 10 e 2. Na referida figura incluem-se ainda os espectros de absorção UV-Vis DR da fase cristalina de anatase de TiO_2 e os de duas amostras de MCM-41 constituídas unicamente sílica, Si16 e Si18.

O espectro correspondente à anatase apresenta, tal como seria de esperar, uma banda de absorção larga situada entre 300 - 340 nm e centrada a cerca de 325 nm, à semelhança dos espectros apresentados em [87,93,102,114,115,127,132,174,182,190,232,233], a qual é atribuída, tal como já foi referido no capítulo 3, à transferência de carga do ligando para o metal na referida fase de TiO_2 . A amostra Si16 apresenta, na gama de comprimento de onda analisada, uma absorvância praticamente nula traduzida pela sobreposição parcial com eixo das abcissas analogamente ao apresentado em [87,113,120,168,180,182]. A inclusão dos referidos espectros tem como finalidade demonstrar, respectivamente, a inexistência da fase de anatase nas amostras de Ti-MCM-41 em estudo, a qual é inferida pela ausência da banda supracitada, e a inexistência de bandas de absorção na região de 200 a 500 nm em materiais Si-MCM-41.

A análise da figura 6.27 (a) e (b), correspondente às amostras da série TiEP16, permite constatar que todos os espectros apresentam uma banda larga cuja intensidade e posição do máximo de absorção aumentam em função do teor de titânio dos materiais Ti-MCM-41 analogamente ao verificado por outros autores [60,113,120,128,132,165,166,169,174,175,177,183,190,191,233]. O deslocamento do máximo da banda de absorção para valores de comprimento de onda superiores com a diminuição da razão molar Si/Ti está bem patente nas amostras TiEP16-100, TiEP16-50 e TiEP16-30 as quais apresentam máximos, respectivamente, a 211, 213 e 227 nm. Para valores de Si/Ti mais baixos, isto é, em materiais com elevados teores de titânio tal facto já não é perceptível, situando-se o máximo da banda de absorção entre 230 e 235 nm. Paralelamente observa-se um aumento consistente quer da intensidade da banda quer da sua largura com a diminuição da razão molar Si/Ti. É ainda visível a presença do ombro de absorção a 260-270 nm e a inexistência da banda a 330 nm para todas as amostras da série TiEP16.



Série TiEP16



Série TiEP18

Fig.6.27. Espectros de absorção UV-Vis DR das amostras Ti-MCM-41 calcinadas. Série TiEP16: (a) $\text{Si/Ti} \geq 30$ e (b) $\text{Si/Ti} \leq 10$. Série TiEP18: (c) $\text{Si/Ti} \geq 50$ e (d) $\text{Si/Ti} \leq 10$.

Face ao anteriormente exposto pode concluir-se que para valores de $\text{Si/Ti} \geq 30$ o titânio está predominantemente isolado e incorporado na estrutura do titanossilicato com coordenação quatro podendo apresentar-se na forma tripodal, Ti(OH)(OSi)_3 , e/ou tetrapodal, Ti(OSi)_4 [140,212]. Adicionalmente há ainda que considerar a coexistência de titânio isolado em coordenação cinco ou seis devido, provavelmente, à inserção de moléculas de água. Para valores de Si/Ti inferiores a 30 é evidente um aumento da coordenação do titânio, de quatro para seis, devido possivelmente à formação de espécies parcialmente polimerizadas contendo ligações Ti-O-Ti [60,113,128,165,177] e/ou de nanodomínios de TiO_2 , a qual é favorecida por teores de titânio elevados [84,113,128,165,166,174]. Pode assim afirmar-se que pelo menos uma fracção de titânio apresenta coordenação superior a quatro nas amostras TiEP16-10, TiEP16-5, TiEP16-3,3 e TiEP16-2. As quantidades relativas destas espécies, quando comparadas com as isoladas e em coordenação tetraédrica distorcida, provavelmente na forma tripodal, não podem ser estimadas por recurso a esta técnica em virtude do desconhecimento dos coeficientes molares de absorção [84,165].

Considerando agora a figura 6.27 (c) e (d), referente às amostras da série TiEP18, também se verifica que todos os espectros apresentam uma banda larga cuja intensidade e posição do máximo de absorção aumentam em função do teor de titânio dos materiais Ti-MCM-41.

Atendendo à figura 6.27 (c) é permissível atribuir máximos de absorção às amostras da série TiEP18 contendo menor teor de titânio, isto é, TiEP18-100 e TiEP18-50, a aproximadamente 210 nm e correspondentes a bandas de definição imperfeita. Para valores de $\text{Si/Ti} \leq 10$, figura 6.27 (d), observa-se um ligeiro deslocamento da máximo de absorção para valores superiores, 225 - 230 nm, assim como o aumento da largura da banda de absorção em função do aumento do teor de titânio. No que respeita ao aumento da intensidade da banda de absorção com a diminuição da razão Si/Ti verifica-se que as amostras TiEP18-5 e TiEP18-2 constituem as exceções uma vez as respectivas bandas de absorção apresentam, respectivamente, uma intensidade ligeiramente inferior às das amostras TiEP18-10 e TiEP18-3.3. Nesta série de amostras também se observa a presença do ombro de absorção a 260 - 270 nm e a inexistência da banda a 330 nm.

De acordo com o anteriormente referido a análise da figura 6.27 (c) e (d) permite obter conclusões semelhantes às da análise da figura 6.27 (a) e (b), isto é, para valores de Si/Ti superiores a 50 o titânio está predominantemente isolado e incorporado na estrutura do titanossilicato com coordenação quatro e, para valores inferiores a 50, também é evidente a mudança no estado de coordenação. O deslocamento do máximo da banda de absorção, assim como, o aumento da largura e da intensidade são

consistentes com maior tamanho dos nanodomínios de TiO_2 presentes em materiais contendo elevados teores de titânio.

A inexistência da banda absorção localizada a aproximadamente 330 nm, correspondente a titânio coordenado octaédricamente e extra-rede, indica que fase cristalina de anatase está ausente das amostras em estudo corroborando os resultados obtidos por difração de raios X.

Em resumo, a análise comparativa dos valores do parâmetro da célula unitária das amostras de Ti-MCM-41 face às correspondentes Si-MCM-41 conjuntamente com a análise dos espectros de UV-Vis DR evidencia a substituição isomórfica de silício por titânio no interior e/ou na superfície das paredes dos mesoporos e os quais estão predominantemente isolados e incorporados com coordenação quatro na estrutura das amostras obtidas com razão molar de síntese, Si/Ti, igual ou inferior a 30 e que constituem a série TiEP.

6.3.2.3.3. Composição química

Os resultados de determinação da composição química das amostras da série TiEP, apresentados na tabela 6.2, evidenciam que as amostras apresentam uma razão molar Si/Ti final concordante com razão molar de síntese demonstrando assim, e à semelhança o verificado na série TiPP-100, que é possível preparar materiais Ti-MCM-41, segundo o novo método de síntese realizado à temperatura ambiente, definindo à *priori* o teor em silício e titânio.

A proximidade entre os valores da razão molar Si/Ti final e da razão molar de síntese é praticamente independente do teor de titânio que se pretende incorporar. No entanto, os maiores desvios registados são referentes a amostras que apresentam valores mais baixos de Si/Ti, nomeadamente, TiEP14-3,3, TiEP16-2 e TiEP18-2.

6.3.2.3.4. Área superficial total e externa, volume poroso e raio de poro

Os valores de área específica superficial total, A_s , área específica externa, A_{ext} , volume poroso, V_p , raio de poro hidráulico, $r_p(H)$, raio de poro geométrico, $r_p(G)$, e, ainda, de espessura das paredes dos mesoporos, t_s , apresentados nas tabelas 6.8 e 6.9 e correspondentes às amostras de as séries TiPP e TiEP, preparadas à temperatura ambiente e por incorporação conjunta dos precursores Si(OEt)_4 e $\text{Ti(OPr}^i)_4$ ou Ti(OEt)_4 , permitem avaliar o efeito da diminuição da razão molar de síntese Si/Ti.

Na generalidade verifica-se que o decréscimo da razão molar de síntese Si/Ti conduz a uma diminuição dos valores de A_s e V_p . Note-se que para a diminuição da razão molar de síntese Si/Ti de 100 para 50 o referido efeito não tem expressão nos valores de A_s e é pouco significativo nos valores de V_p . No que respeita aos valores de A_{ext} observa-se um aumento expressivo dos mesmos, aproximadamente de 30 para

$100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, por diminuição da razão molar de síntese Si/Ti de 50 (ou de 30, no caso da série TiEP16) para 10, e um aumento progressivo no sentido decrescente de Si/Ti, isto é, 10, 5, 3,3 e 2. A variação dos valores de $r_p(\text{H})$ não apresenta uma tendência regular constatando-se que, excluindo os valores correspondentes às amostras preparadas com maior teor de titânio, os mesmos permanecem aproximadamente constantes para um intervalo de $\pm 0,05 \text{ nm}$. Contrariamente, verifica-se uma diminuição sequencial dos valores $r_p(\text{G})$ com o aumento da razão molar de síntese Si/Ti. Finalmente, para a maioria das subséries de amostras em estudo, TiPP-14, TiPP-16, TiPP-18, TiEP-14, TiEP-16 e TiEP-18, pode considerar-se que aumento do teor de titânio incorporado conduz, com algumas exceções, ao aumento de espessura das paredes dos poros, t_s .

Com o objectivo de avaliar, de forma mais detalhada, a influência do teor de titânio nos valores de A_s , V_p , $r_p(\text{H})$, $r_p(\text{G})$ e t_s obtidos procedeu-se à “normalização” dos resultados de adsorção de azoto a 77K. Para tal considerou-se, hipoteticamente, que os materiais Ti-MCM-41 preparados com diferentes razões molares de síntese Si/Ti eram constituídos exclusivamente por SiO_2 . Após a determinação da fracção de SiO_2 existente em cada uma das amostras das séries TiPP e TiEP e a qual, obviamente, diminui em função do aumento do teor de titânio, recalculou-se a quantidade de azoto adsorvido a 77K por unidade de massa de adsorvente em toda a gama de p/p^0 obtendo-se as isotérmicas designadas por normalizadas e apresentadas nas figuras 6.28 a 6.30 e 6.31 a 6.33. Adicionalmente apresentam-se também as referidas isotérmicas em escala logarítmica no sentido de uma melhor avaliação a valores baixos de pressão relativa.

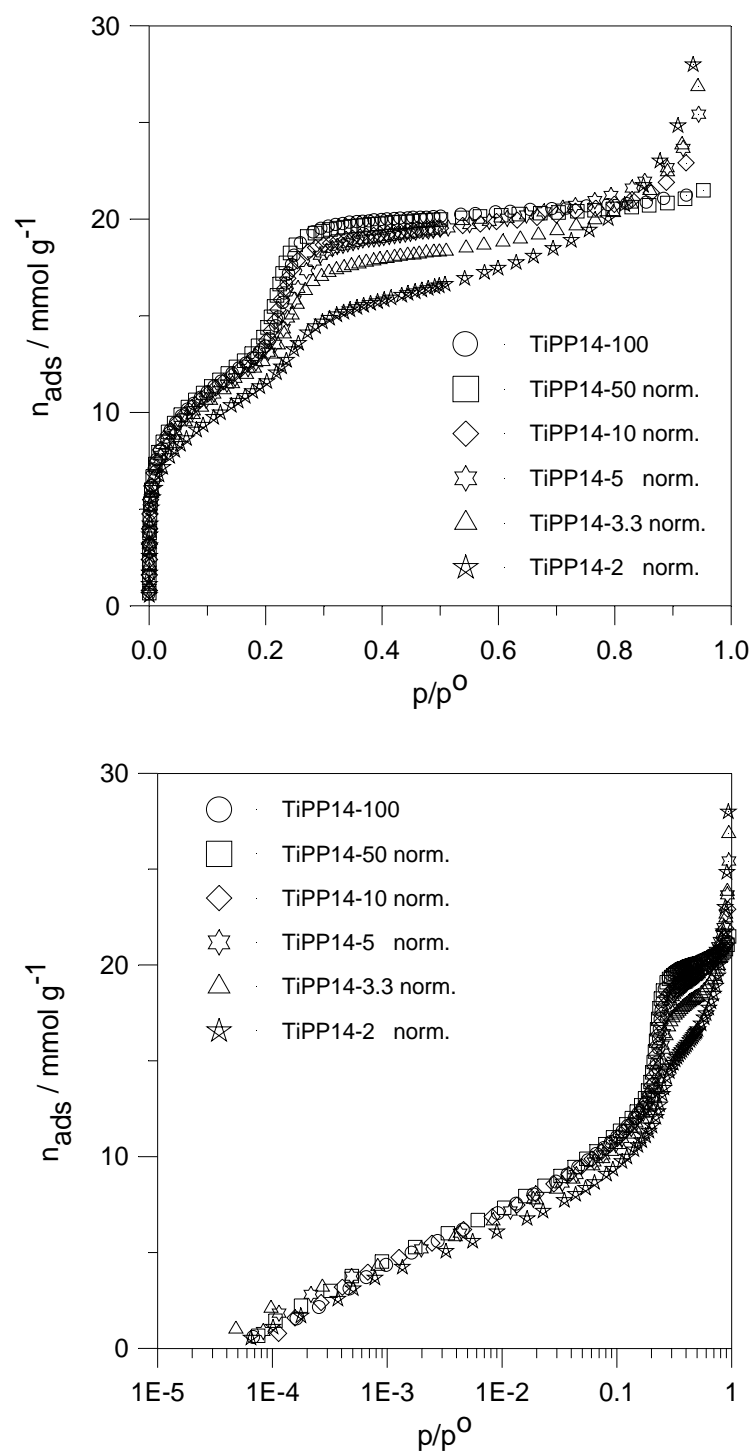


Fig.6.28. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K normalizadas em função de XSiO_2 e respectivas representações logarítmicas para as amostras da série TiPP14.

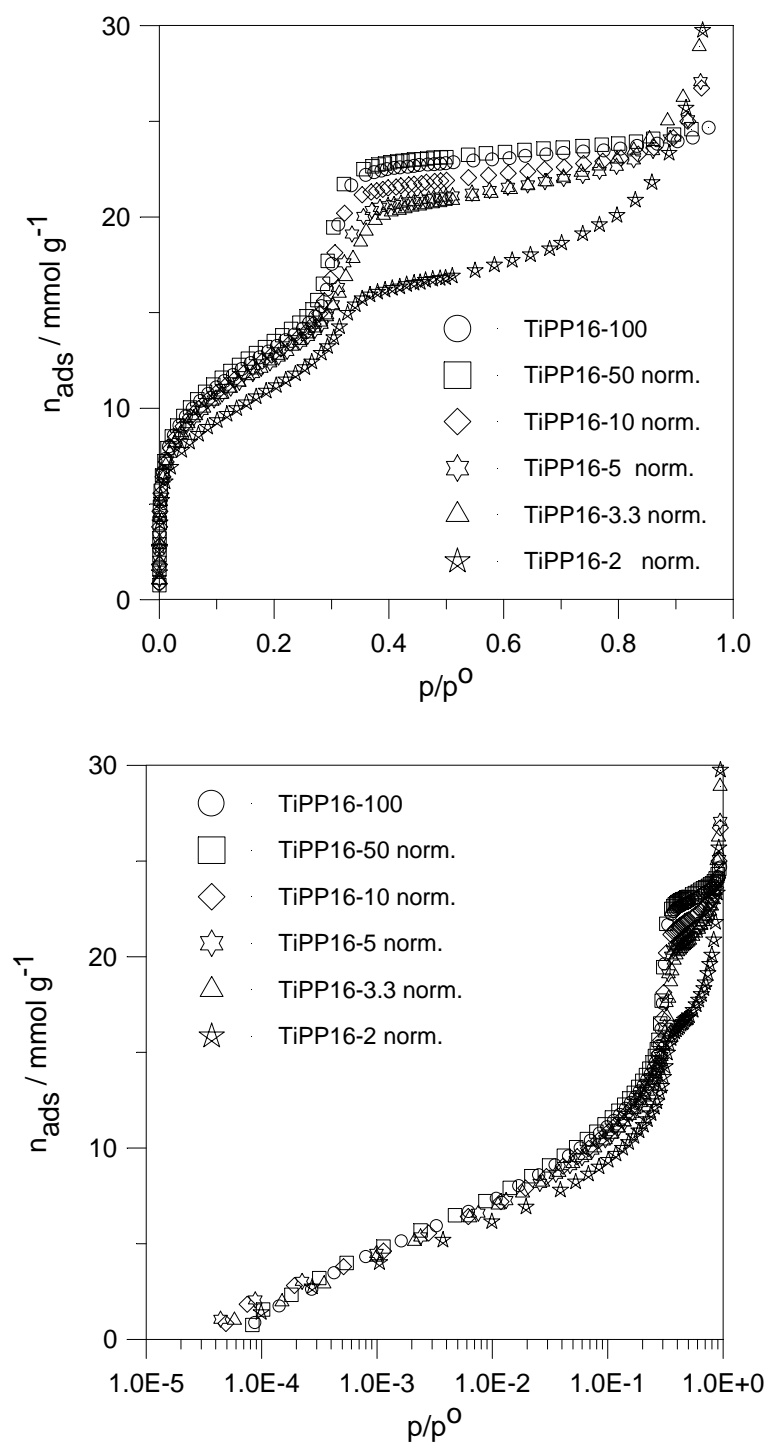


Fig.6.29. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K normalizadas em função de $X\text{SiO}_2$ e respectivas representações logarítmicas para as amostras da série TiPP16.

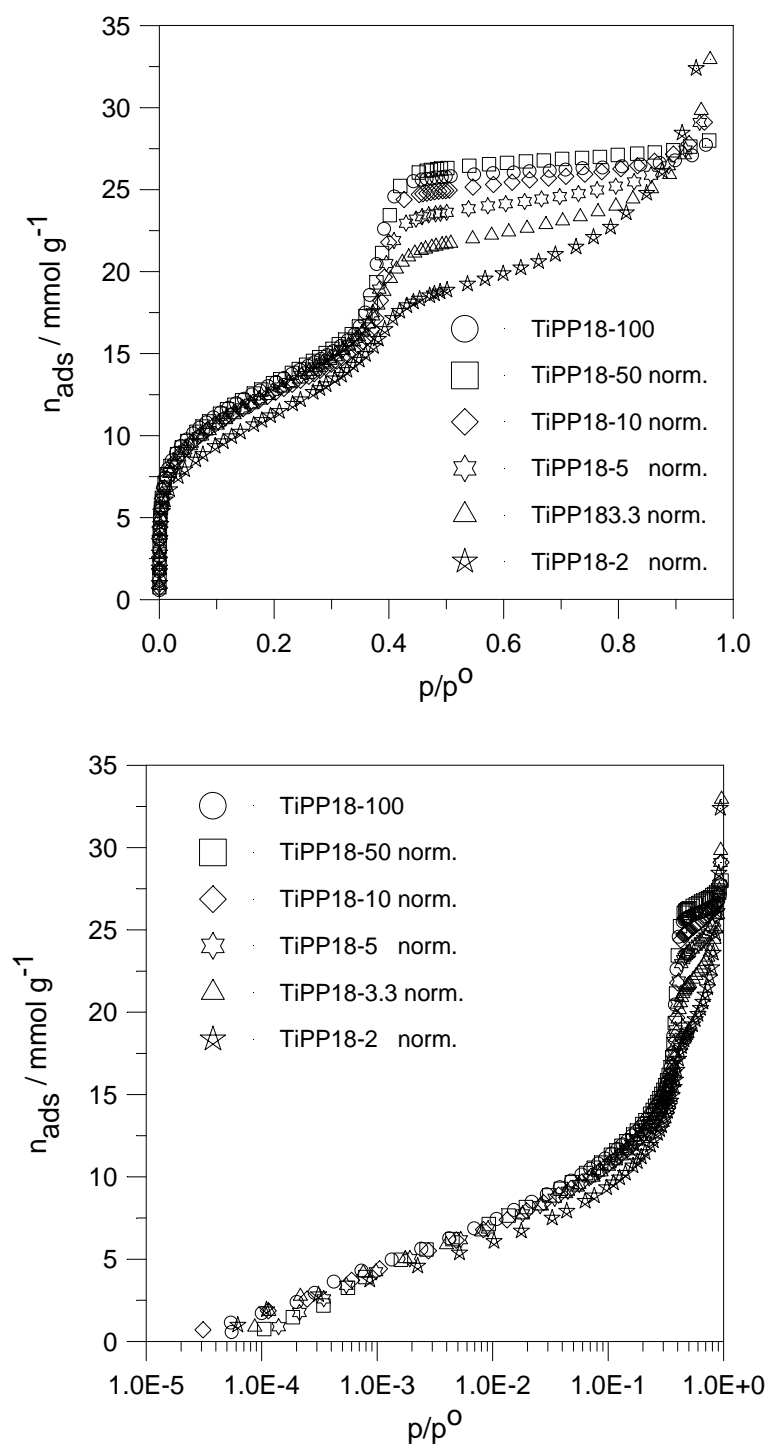


Fig.6.30. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K normalizadas em função de $X\text{SiO}_2$ e respectivas representações logarítmicas para as amostras da série TiPP18.

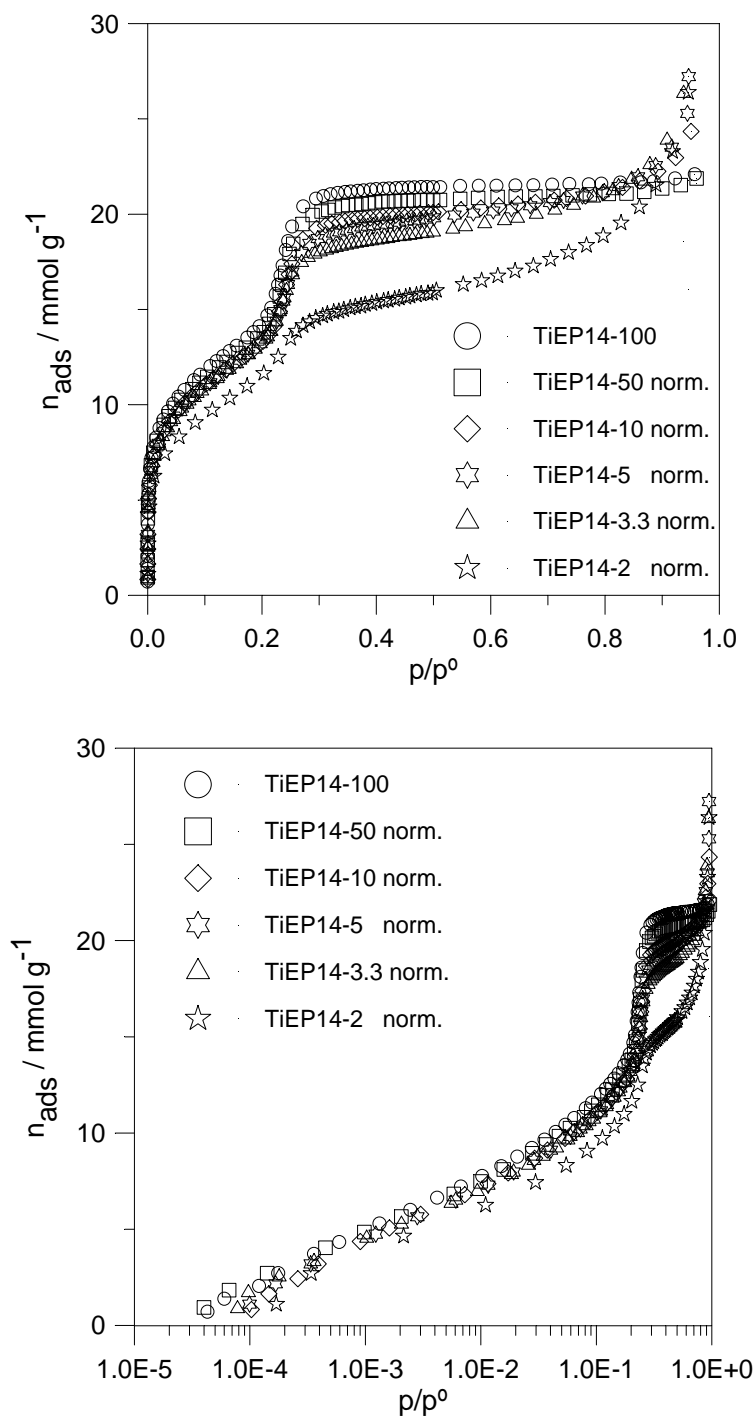


Fig.6.31. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K normalizadas em função de $X\text{SiO}_2$ e respectivas representações logarítmicas para as amostras da série TiEP14.

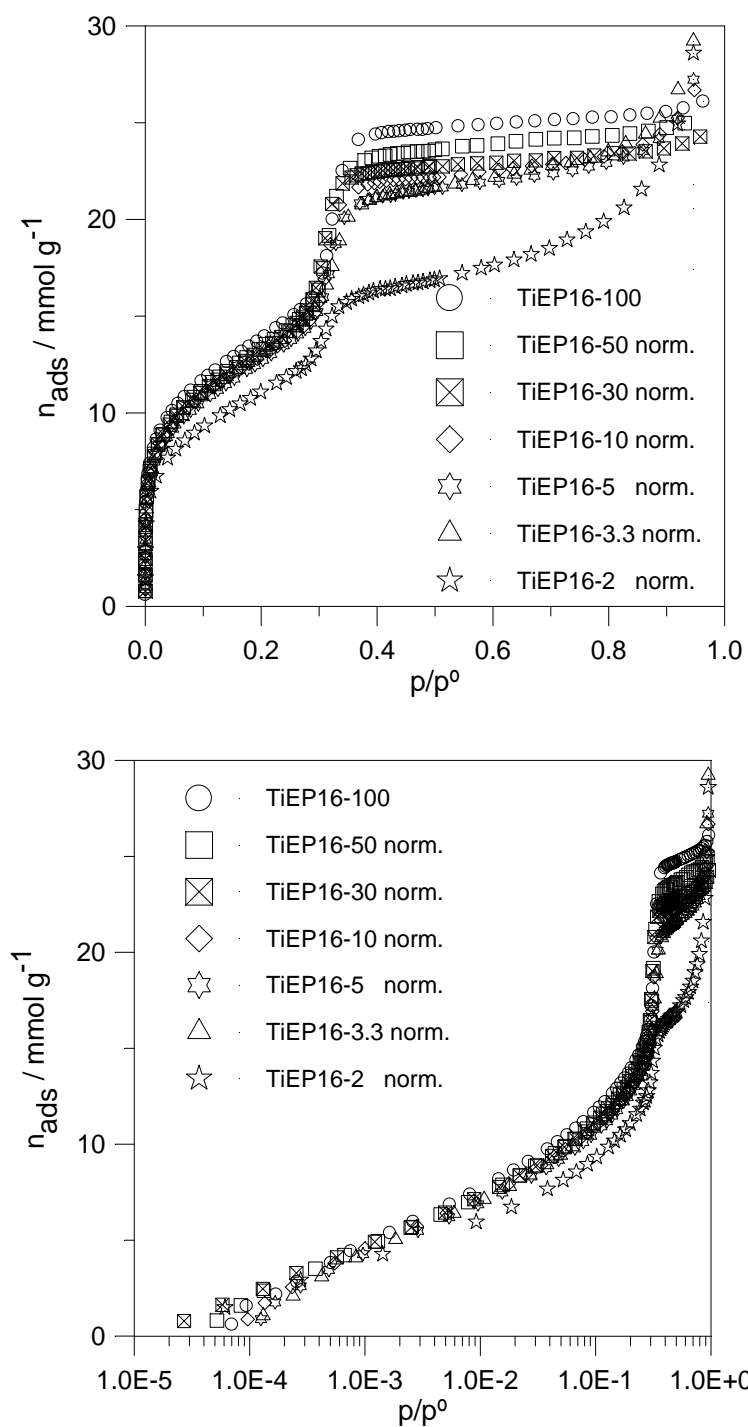


Fig.6.32 Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K normalizadas em função de $X\text{SiO}_2$ e respectivas representações logarítmicas para as amostras da série TiEP16.

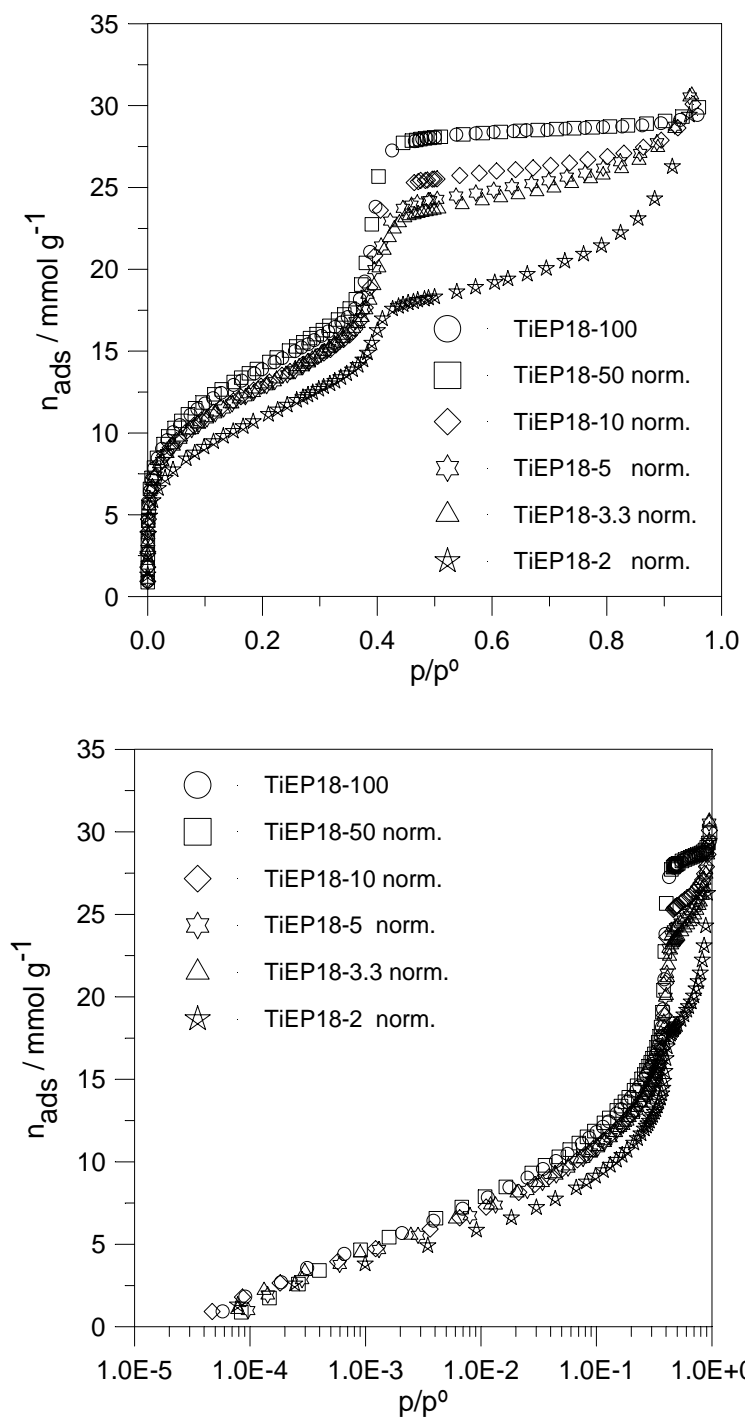


Fig.6.33. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K normalizadas em função de $X\text{SiO}_2$ e respectivas representações logarítmicas para as amostras da série TiEP18.

Na globalidade e exceptuando as amostras preparadas com menor razão molar de síntese, $Si/Ti = 2$, cuja análise estrutural anteriormente efectuada revelou uma regularidade estrutural diminuta, verifica-se, para valores baixos de p/p^0 , uma sobreposição quase total das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K normalizadas o que sugere que as mesmas apresentam valores de área superficial total normalizados aproximadamente iguais. Assim, como estas amostras foram preparadas como iguais razões molares $Si/surfactante$ e com diferentes razões molares Si/Ti podemos afirmar que os agregados micelares que estiveram na sua génese são praticamente constantes e independentes do teor de Ti incorporado, isto é, que a estrutura do edifício poroso é devida principalmente à interacção das espécies inorgânicas resultantes da hidrólise do $Si(OEt)_4$, carregadas negativamente, com as extremidades dos surfactantes, carregadas positivamente, e posterior condensação numa rede contínua sólida.

Adicionalmente a diferença das isotérmicas com o aumento do teor de titânio, no que respeita à posição do patamar a elevados valores de pressão relativa, é consideravelmente atenuada.

Assim, a diminuição dos parâmetros de caracterização estrutural A_s e V_p , anteriormente verificada para valores de razão molar de síntese $Si/Ti \geq 3,3$, pode ser principalmente atribuída ao aumento de massa resultante da substituição de silício por titânio.

O aumento dos valores de área externa, A_{ext} , traduz, como é sabido, a existência de mesoporosidade secundária devida, provavelmente, à aglomeração interpartículas. A progressão do referido efeito é consistente com os resultados obtidos por UV-Vis DR no sentido em que estes sugerem a formação de espécies de titânio parcialmente polimerizadas e/ou nanodomínios de TiO_2 para valores de razão molar de síntese $Si/Ti \leq 10$. Adicionalmente, os resultados de difracção de raios X também demonstram uma diminuição progressiva de regularidade estrutural nas amostras obtidas com uma razão molar de síntese $Si/Ti \leq 10$. Assim esta variação significativa dos valores de A_{ext} em função do teor de titânio incorporado permite afirmar que ocorrem mudanças estruturais no edifício poroso. Provavelmente para valores baixos de razão molar de síntese Si/Ti os materiais Ti-MCM-41 em estudo contêm na sua composição agregados de partículas de fase amorfa de TiO_2 .

A diminuição sequencial dos valores de raio geométrico $r_p(G)$ em função do decréscimo da razão molar de síntese Si/Ti pode, em parte, ser justificada pelo aumento progressivo da fracção de material amorfo não mesoestruturado bem como pelo aumento de massa decorrente da substituição isomórfica de silício por titânio que conduzem a uma diminuição do V_p expresso por unidade de massa de adsorvente. Adicionalmente na determinação de valores de raio de poro dos materiais Ti-MCM-41, com base no modelo geométrico, considera-se o valor de $2,2 \text{ gcm}^{-3}$ para a densidade do material constituinte

das paredes dos poros e que é, geralmente, o admitido para a sílica amorfa. Tal facto pode ter induzido a estimativas erróneas dos valores de $r_p(G)$ apresentados dado que a substituição de silício por titânio pode levar a um aumento da densidade das paredes, com um efeito tanto mais acentuado quanto maior for o teor de titânio incorporado.

É de salientar que, apesar das inúmeras tentativas efectuadas, não foi possível determinar experimentalmente os valores de densidade das paredes das amostras em estudo, por picnometria de hélio, e conseqüentemente recalcular os valores do parâmetro em causa.

As limitações referidas não se verificam no caso do raio de poro hidráulico, $r_p(H)$, uma vez que a sua determinação não envolve qualquer valor de densidade das paredes dos poros e resulta da razão entre volume e área dos poros. Desta forma o efeito da massa, derivado da presença de material amorfo não estruturado e da substituição de silício por titânio, afecta os valores absolutos de V_p e A_p mas é eliminado na razão entre estes dois parâmetros, dado que são ambos expressos por unidade de massa de adsorvente. Embora o $r_p(H)$ estime por defeito os valores de raio de poro [45], em termos comparativos, o método hidráulico permite obter valores rigorosos de raio de poro médio.

Finalmente, a variação da espessura das paredes dos poros, t_s , por diminuição da razão molar de síntese Si/Ti, reflecte o ligeiro aumento dos valores de a_0 , devido à provável incorporação de titânio nas paredes dos poros.

A análise comparativa das propriedades estruturais dos materiais Ti-MCM-41 preparados neste trabalho relativamente aos obtidos por via hidrotérmica por diversos autores, seguidamente apresentada, permite concluir que os primeiros apresentam, na generalidade, uma qualidade estrutural equivalente ou superior.

Zhang e colaboradores na sua publicação de 1996 [102], considerada como referência para os trabalhos subsequentes, embora não estudem o efeito da razão Si/Ti nas propriedades estruturais dos materiais em causa apresentam o difractograma da amostra de Ti-MCM-41 preparada com razão molar Si/Ti = 50 (~ 2% Ti) o qual exhibe apenas o pico correspondente ao plano (100).

Por sua vez Alba *et al* [230,231] apresentam os resultados da caracterização estrutural obtidos por adsorção de azoto a 77K e difracção de raios X em amostras preparadas com razão molar de síntese Si/Ti de 80, 40, 20, 10 e 5. De acordo com os autores a diminuição da razão molar de síntese Si/Ti conduz a um decréscimo dos valores de A_s e a um aumento de V_p . Nos difractogramas apresentados nos trabalhos em causa é possível discernir, para $10 \leq \text{Si/Ti} \leq 40$, os três picos atribuídos aos planos (100), (110) e (200), enquanto que no difractograma correspondente à amostra substituída com maior teor de titânio, Si/Ti = 5, não é visível qualquer pico. Por outro lado, os pronunciados ciclos de histerese do tipo H3 presentes nas isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, assim como as distribuições bimodais de tamanho de poro apresentadas e

referentes às amostras [Si,Ti]-MCM-41-10 e 5, evidenciam a fraca uniformidade do tamanho de poros e a presença de mesoporosidade secundária e demonstram que as amostras em causa possuem uma qualidade estrutural diminuta.

Chen e colaboradores [60] reportam uma diminuição de todos os valores dos parâmetros de caracterização estrutural, nomeadamente, A_s , V_p e d_p , em função do aumento de teor de titânio incorporado. O desaparecimento da estrutura hexagonal característica dos materiais do tipo MCM-41 é verificado para a amostra substituída com 3,76% de titânio. Analogamente Wark *et al* [234] também apresentam uma diminuição de A_s , V_p e d_p no sentido do aumento de teor de titânio incorporado, 1,7, 2,3, 5,6 e 12%, e o desaparecimento da estrutura mesoporosa para valores superiores a 2,3%.

Ahn *et al* [115,185] apresentam o difractograma de raios X de uma amostra de Ti-MCM-41 obtida com razão molar de síntese Si/Ti de 26,3 e o qual exhibe apenas um único pico.

Ocelli, Biz e Auroux [48] concluem, com base nos parâmetros estruturais obtidos a partir da análise dos difractogramas de raios X e das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K determinados em amostras de (Si,Ti)-MCM-41 com razão molar Si/Ti de 24,7 e 14,6, que a ordem estrutural, assim como os valores de A_s e V_p , diminuem com o aumento do conteúdo em titânio. Por sua vez, a substituição isomórfica de silício por titânio não conduz a alterações significativas nos valores de d_p e t_s . Embora no referido estudo não sejam apresentados os difractogramas de raios X os autores afirmam que as evidências da estrutura mesoporosa desaparecem para valores de Si/Ti < 5.

Cabrera *et al* [191,228] constatarem que em materiais do tipo Ti-MCM-41 com Si/Ti = 49,9, 34,9, 19,0, 8,3, 3,2 e 1,9, preparados por recurso a agentes complexantes, a ordem estrutural diminui com o decréscimo da razão Si/Ti. Note-se que apenas o difractograma correspondente à razão molar Si/Ti = 50 apresenta os três picos característicos deste tipo de materiais.

Li *et al* [128] verificaram uma diminuição da ordem estrutural com a diminuição da razão Si/Ti no sentido 200, 120, 80, 60 e 40 e o desaparecimento da estrutura mesoporosa para Si/Ti = 40.

Haruta *et al* [183] e Sinha *et al* [177] reportam uma diminuição de A_s , V_p e d_p , em função da razão molar de síntese Si/Ti. Contudo os difractogramas e as isotérmicas de adsorção de azoto a 77K apresentados em [183] evidenciam, respectivamente, uma única banda larga, um degrau pouco vertical e ainda a presença de um ciclo de histerese associado ao degrau e outro a valores de pressão relativa elevados, denotando a presença de amostras de Ti-MCM-41 de qualidade estrutural reduzida.

Chen *et al* [132] demonstram que para amostras de Ti-MCM-41-100, -50 e -25, a ordem estrutural, A_s e V_p diminuem com o decréscimo da razão Si/Ti enquanto que d_p e t_s não demonstram qualquer tipo de tendência. Mais uma vez os difractogramas e

isotérmicas de adsorção de azoto a 77K apresentados reflectem a preparação de amostras de qualidade estrutural diminuta.

Mais recentemente, Corma e colaboradores [235] prepararam uma série de catalisadores de Ti-MCM-41 com diferentes teores de titânio, designadamente, 0,4, 0,7, 1,0, 2,3, 2,7, 4,4, 5,0, 8,7 e 11,6%, de acordo com o procedimento experimental descrito em [98], as quais apresentam valores de A_{BET} , volume total poroso e dimensão de poro aproximadamente constantes e independentes do teor de titânio incorporado. É de notar que na referida publicação não são apresentadas quaisquer isotérmicas de adsorção de azoto a 77K ou difractogramas de raios X.

6.3.2.3.5. Conclusões

O estudo efectuado permitiu concluir que é possível preparar materiais Ti-MCM-41, à temperatura ambiente, por incorporação conjunta dos precursores $\text{Si}(\text{OEt})_4$ e $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ ou $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, e com razão molar de síntese $\text{Si}/\text{Ti} \geq 30$, de elevada qualidade estrutural. Adicionalmente, a incorporação de titânio, de acordo com a razão molar de síntese anteriormente referida, não conduziu a uma perda significativa de qualidade dos materiais substituídos, em relação às correspondentes amostras constituídas unicamente por sílica. Conteúdos mais elevados de titânio implicam uma diminuição progressiva dos principais parâmetros de caracterização estrutural sem, no entanto, se verificar o desaparecimento integral da estrutura unidireccional de mesoporos cilíndricos dispostos em arranjo hexagonal.

Para valores de Si/Ti baixos, a utilização do $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, como fonte de titânio, proporcionou materiais de Ti-MCM-41 de qualidade estrutural ligeiramente superior à dos análogos sintetizados a partir do $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$.

6.3.3. Série Ti-50

6.3.3.1. Introdução

Os estudos realizados nas amostras das séries TiPP e TiEP permitiram concluir que a incorporação de titânio segundo o novo método apresentado e na razão molar Si/Ti de 100 e 50 possibilita a obtenção materiais Ti-MCM-41 de elevada qualidade. Adicionalmente a regularidade do sistema mesoporoso, assim como as restantes propriedades estruturais são praticamente equivalentes às das amostras obtidas em condições de síntese análogas e constituídas unicamente por sílica. Por outro lado os resultados de UV-Vis DR obtidos para a série TiEP demonstraram que nas amostras TiPP16-100 e TiPP16-50 o titânio está predominantemente isolado e incorporado na estrutura dos materiais Ti-MCM-41 com coordenação quatro.

Perspectivando a potencial aplicação catalítica dos materiais em causa foi seleccionada a razão molar de síntese Si/Ti de 50 no sentido de efectuar um estudo mais pormenorizado do efeito dos parâmetros de síntese, nomeadamente natureza do alcóxido de titânio e tipo de álcool, nas propriedades estruturais dos materiais resultantes.

Este estudo é justificável uma vez que a obtenção de materiais mesoestruturados do tipo M41S constituídos unicamente por sílica, Si-MCM-41, ou contendo titânio, Ti-MCM-41, envolve reacções de hidrólise e de condensação, em redor de micelas cilíndricas de surfactante, que permitem a transformação dos precursores moleculares numa rede de silicato ou titanossilicato. A natureza do ligando orgânico do alcóxido metálico usado como fonte de titânio, nomeadamente a dimensão da cadeia alifática, afecta os processos de hidrólise e de condensação. Para uma série de n-alcóxidos de titânio prevê-se que a velocidade de hidrólise diminua em função do aumento da cadeia alifática [61,226]. Por outro lado o facto de nos alcóxidos monoméricos de metais de transição, $M(OR)_z$, o estado de oxidação do metal, z, ser, geralmente, inferior ao seu número de coordenação, N, o que significa que a coordenação do metal nos referidos compostos não está saturada, permite ao metal expandir a sua coordenação fazendo uso das orbitais d vazias para aceitar electrões disponíveis dos ligandos nucleófilos³. A expansão da coordenação pode ocorrer via oligomerização ou solvatação. Estudos efectuados para vários alcóxidos de titânio demonstraram que o átomo de titânio está tetracoordenado em $Ti(OPr^i)_4$ e $Ti(OAm^t)_4$ enquanto que em $Ti(OEt)_4$, $Ti(OPr^n)_4$ e $Ti(OBu^n)_4$ está pentacoordenado [61,226]. Por outro lado, distâncias da ligação Ti-Ti verificadas nestes últimos alcóxidos demonstram a formação de oligómeros enquanto que para os grupos mais ramificados e volumosos, OPr^i e OAm^t , não se verificam

³ No caso dos alcóxidos de silício, $Si(OR)_4$, a diferença N - z é nula e estes precursores apresentam, invariavelmente, uma estrutura monomérica.

interacções Ti-Ti o que confirma a existência de monómeros. Os alcóxidos de titânio com grupos OR mais volumosos e ramificados, nos quais o átomo de titânio apresenta menor número de coordenação, são mais reactivos perante o processo de hidrólise.

A expansão da coordenação do metal pode também ocorrer por associação de moléculas de solvente uma vez que os alcóxidos metálicos são dissolvidos em solventes orgânicos antes do processo de hidrólise. Estes solventes são, normalmente, os álcoois correspondentes e estão longe de serem inertes em relação ao alcóxido. Regra geral, um maior grau de diluição do alcóxido origina associações menores. Assim o tipo de álcool também tem que ser considerado [61,226].

Com a finalidade de avaliar o efeito conjugado da utilização dos diferentes alcóxidos de titânio, $Ti(OPr^i)_4$, $Ti(OEt)_4$ ou $Ti(OBu^n)_4$ e álcoois, 2-PrOH e EtOH foi preparada uma série de amostras, denominada por série Ti-50, com razão molar de síntese Si/Ti de 50, na presença de C_nTMABr com $14 \leq n \leq 18$ e a partir dos alcóxidos de titânio anteriormente estudados, $Ti(OEt)_4$ e $Ti(OPr^i)_4$, mas usando o EtOH, e do $Ti(OBu^n)_4$ na presença de 2-PrOH e EtOH. As amostras TiPP-50 e TiEP-50 também integram a série Ti-50. Refira-se que resultados de ensaios preliminares, não apresentados, demonstraram a obtenção de mesofases de transição H-L, termicamente instáveis, por utilização conjunta de $Ti(OBu^n)_4/BuOH$ à semelhança do verificado para as amostras da série SiBuOH.

Adicionalmente foi ainda possível avaliar o efeito da dimensão da cadeia alifática do agente estruturante, C_nTMABr com $14 \leq n \leq 18$ nas propriedades estruturais das amostras pertencentes à mesma sub-série, designadamente TiPP-50, TiEP-50, TiBP-50, TiPE-50, TiEE-50 e TiBE-50.

A caracterização estrutural dos materiais obtidos, efectuada por difracção de raios X e adsorção de azoto a 77K, foi complementada utilizando a espectroscopia de UV-Vis DR. O teor de silício e de titânio foi determinado, respectivamente, por AAC e ICP.

6.3.3.2. Resultados de difracção de raios X e adsorção de azoto a 77K

Nas figuras 6.34, 6.35, 6.37, 6.38, 6.40 e 6.41 encontram-se os difractogramas obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$ e $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 39,0^\circ$ das amostras não calcinadas e calcinadas que constituem as sub-séries Ti14-50, Ti16-50 e Ti18-50. Os difractogramas apresentados, com excepção do correspondente à amostra TiBE16-50, exibem os quatro picos emblemáticos deste tipo de materiais e característicos dos planos (100), (110), (200) e (210) num arranjo hexagonal de mesoporos cilíndricos e uniformes, indicativos de uma boa regularidade do sistema mesoporoso confirmando, também a obtenção de materiais com elevada ordem da estrutura porosa na presença de EtOH e partir do $Ti(OBu^n)_4$ em 2-PrOH e EtOH. O difractograma determinado na amostra TiBE18-50

calcinada apresenta um pico bem definido e um pico de fraca resolução indexados, respectivamente, aos planos (100) e (200) revelando, provavelmente, a coexistência de fases hexagonais ou de fases de transição hexagonal-lamelar [202].

Por sua vez, nas figuras 6.36, 6.39 e 6.42 apresentam-se as isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K e correspondentes representações α_s obtidas nas amostras calcinadas das sub-séries Ti14-50, Ti16-50 e Ti18-50. Refira-se que, por uma questão de melhor visualização, as isotérmicas encontram-se deslocadas no eixo das ordenadas.

As isotérmicas apresentadas são características dos materiais M41S, tipo IV de acordo com a IUPAC [16] ou do IVc segundo [18], excepto a da amostra TiBE18-50 que pode ser classificada como IVb segundo o proposto mais recentemente [19]. A presença do ciclo de histerese do tipo H2, associado ao degrau, na amostra com maior r_p reflecte a dependência do processo de adsorção com o tamanho do poro e também a menor uniformidade no tamanho dos mesoporos. A reversibilidade do patamar a pressões relativas elevadas, observada em todas as isotérmicas é, mais uma vez, indicativa da inexistência de mesoporosidade secundária, sugerindo que a morfologia das partículas é regular e que a aglomeração interpartículas não é significativa. O facto do degrau ocorrer numa gama estreita de valores de p/p^0 indicia o preenchimento de mesoporos cilíndricos de dimensão uniforme. A única excepção é novamente a amostra TiBE18-50 cuja isotérmica apresenta um degrau ligeiramente mais inclinado indicando menor uniformidade da dimensão dos poros.

A análise comparativa das figuras 6.36, 6.39 e 6.42, permite, analogamente ao observado nas séries Si, SiROH, TiPP-100, TiPP e TiEP, verificar que a posição relativa do degrau no eixo p/p^0 aumenta com o incremento da cadeia alifática do brometo de alquiltrimetilamónio usado como agente estruturante, isto é, em função do aumento gradual do tamanho do poro.

Os valores de a_0 , determinados a partir dos difractogramas de raios X, e os resultados da análise das isotérmicas de azoto a 77K, obtidos pelos métodos α_s e BET, das amostras da série Ti-50 apresentam-se na tabela 6.10.

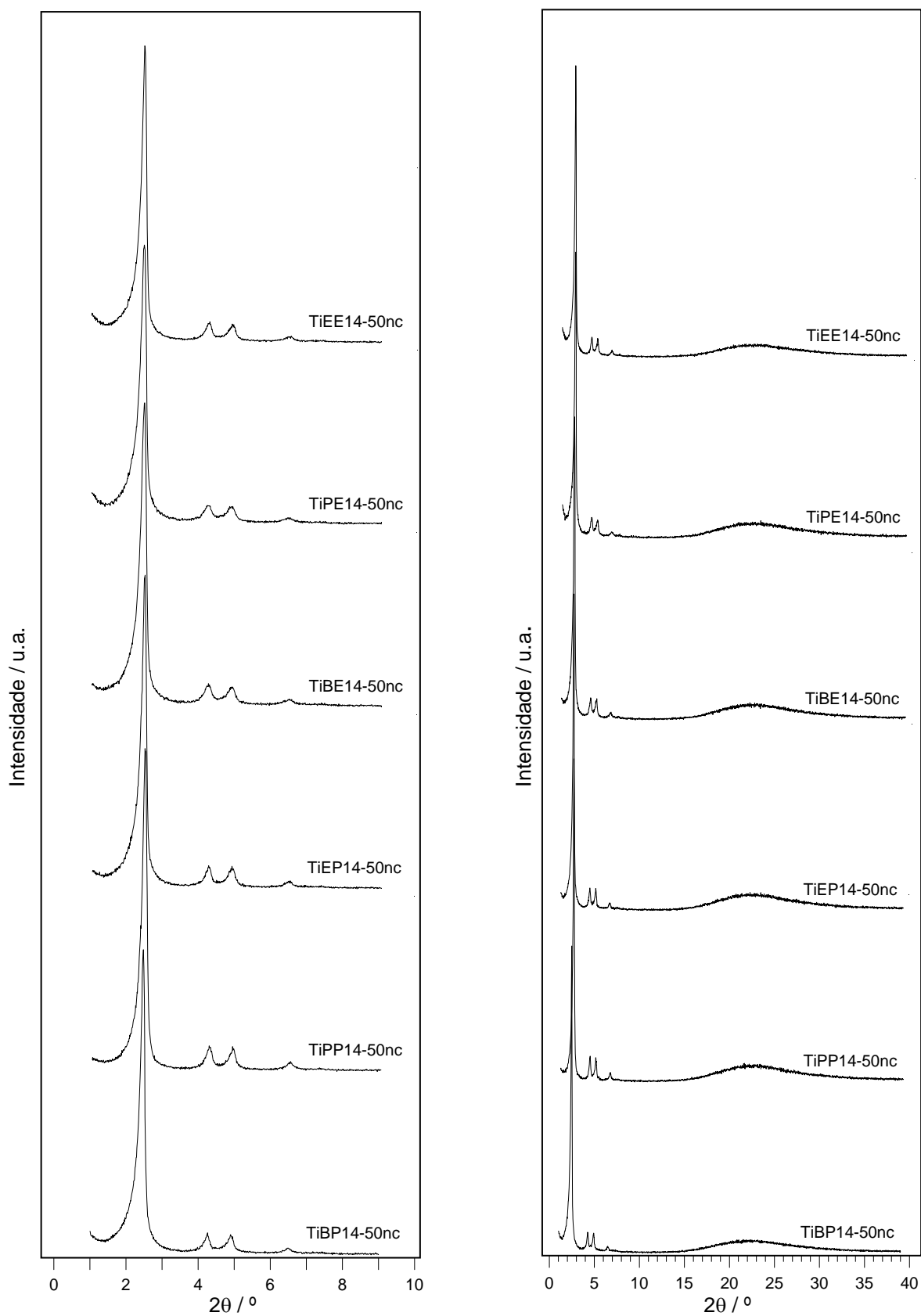


Fig.6.34. Difractogramas de raios X das amostras não calcinadas da série Ti14-50.

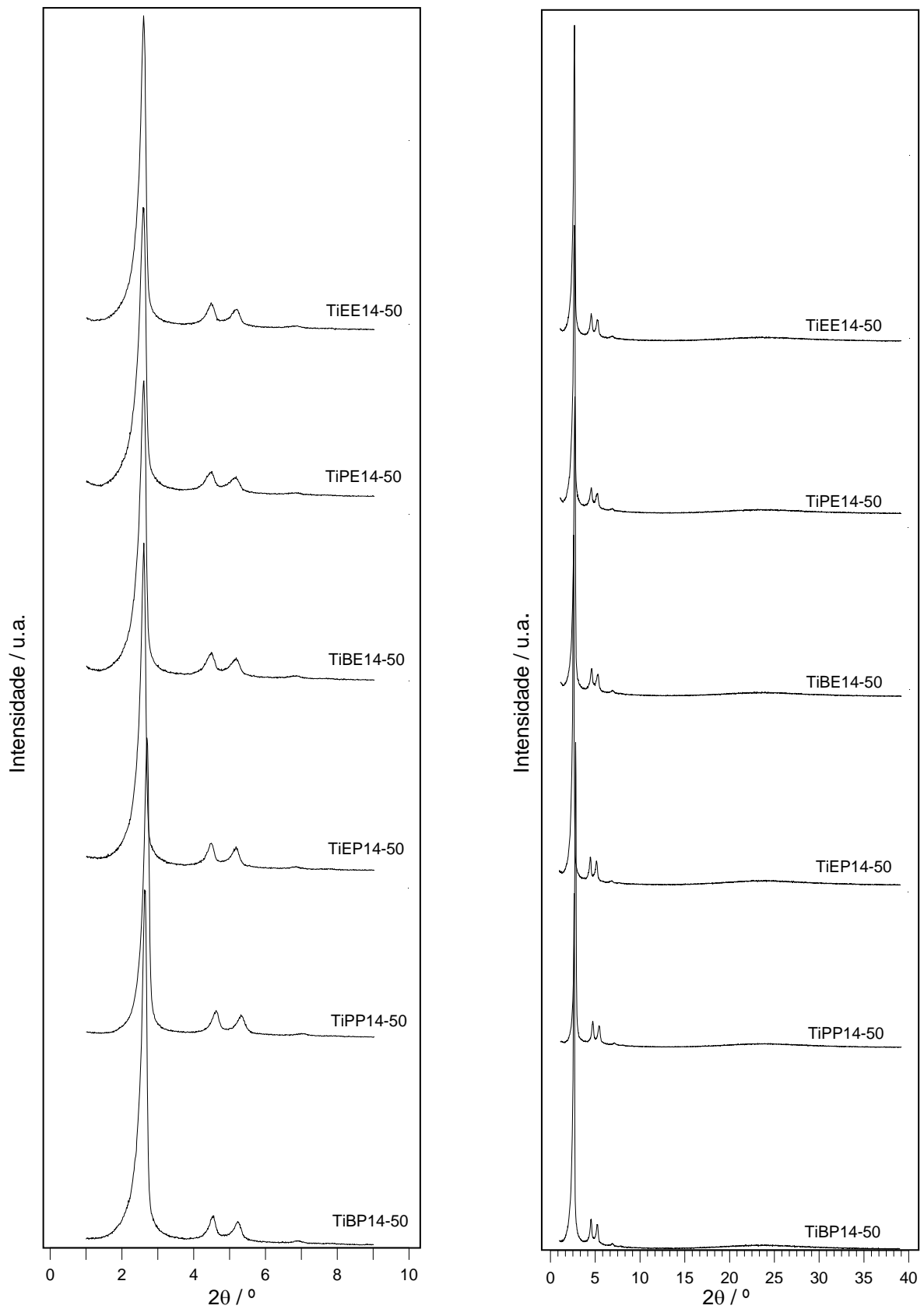


Fig.6.35. Difractogramas de raios X das amostras calcinadas da série Ti14-50.

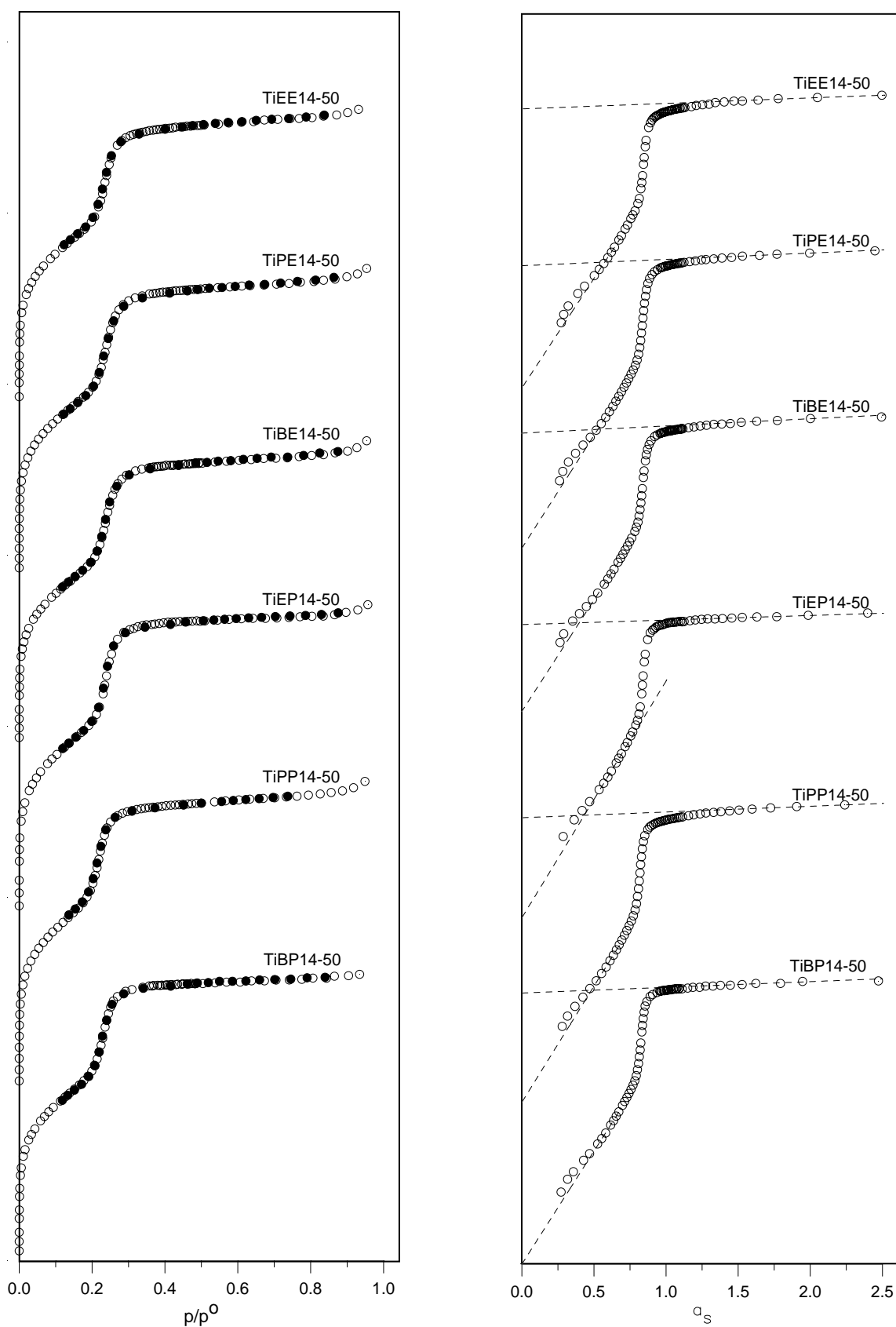


Fig.6.36. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e respectivas representações α_s das amostras calcinadas da série Ti14-50.

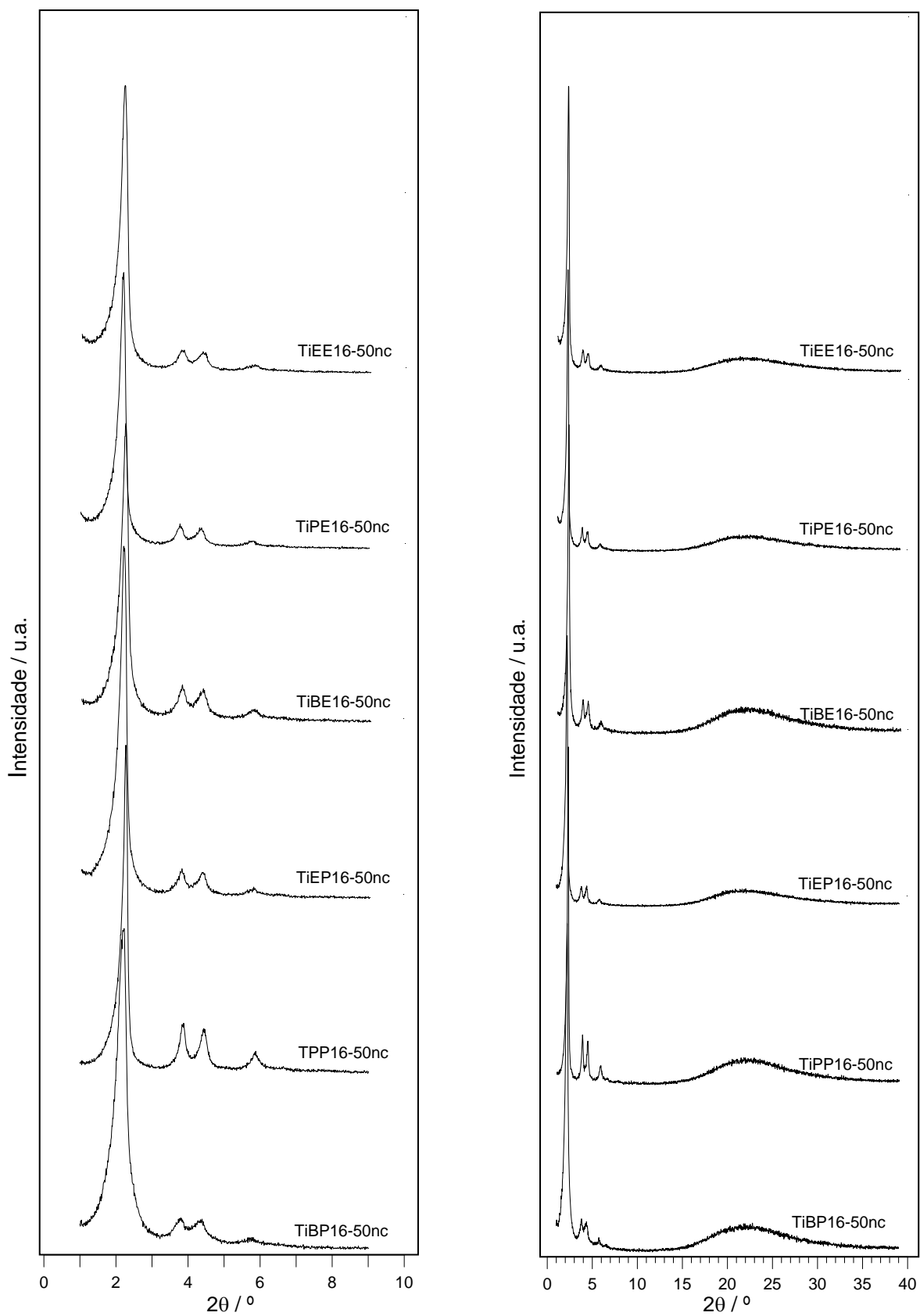


Fig.6.37. Difractogramas de raios X das amostras não calcinadas da série Ti16-50.

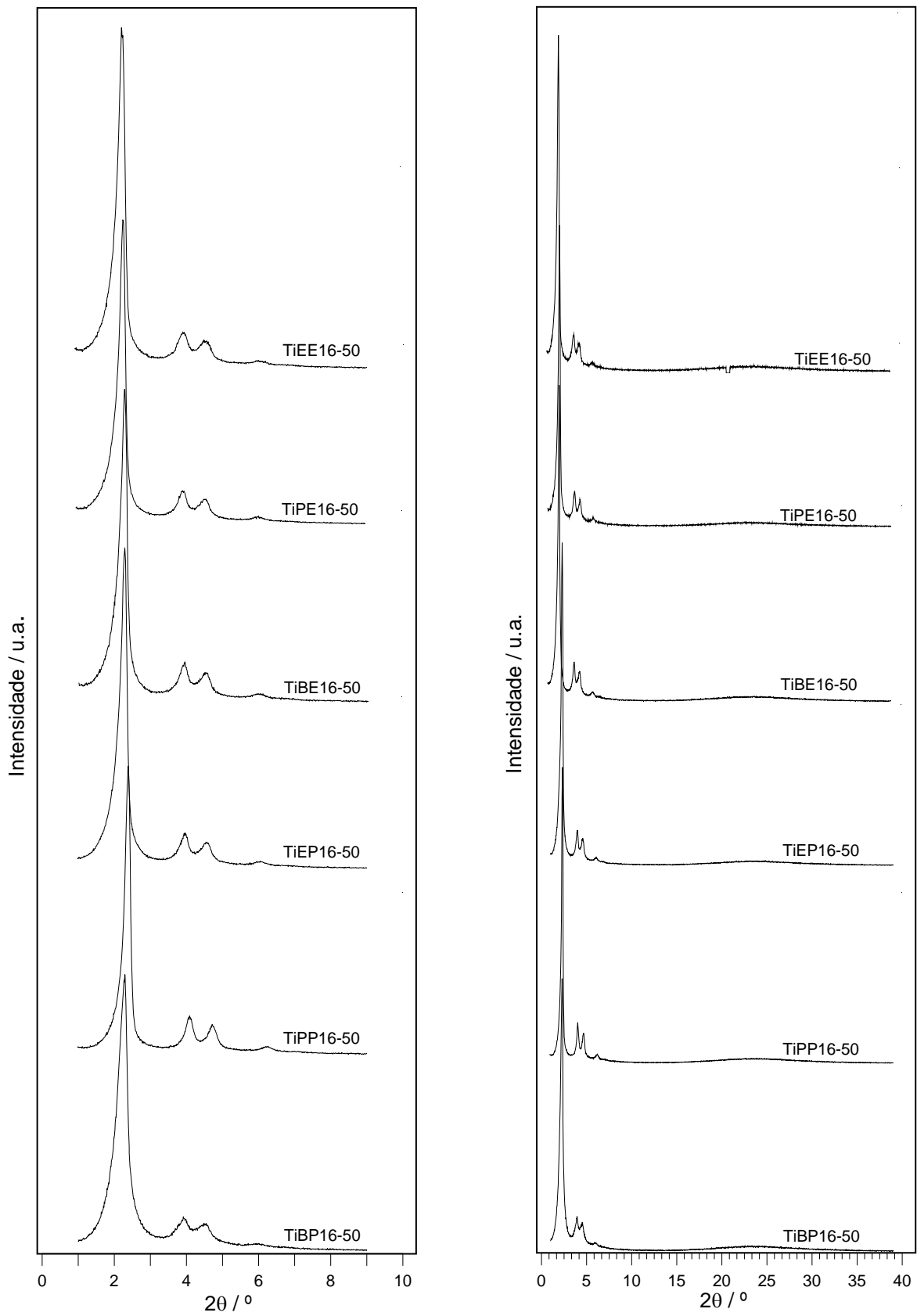


Fig.6.38. Difractogramas de raios X das amostras calcinadas da série Ti16-50.

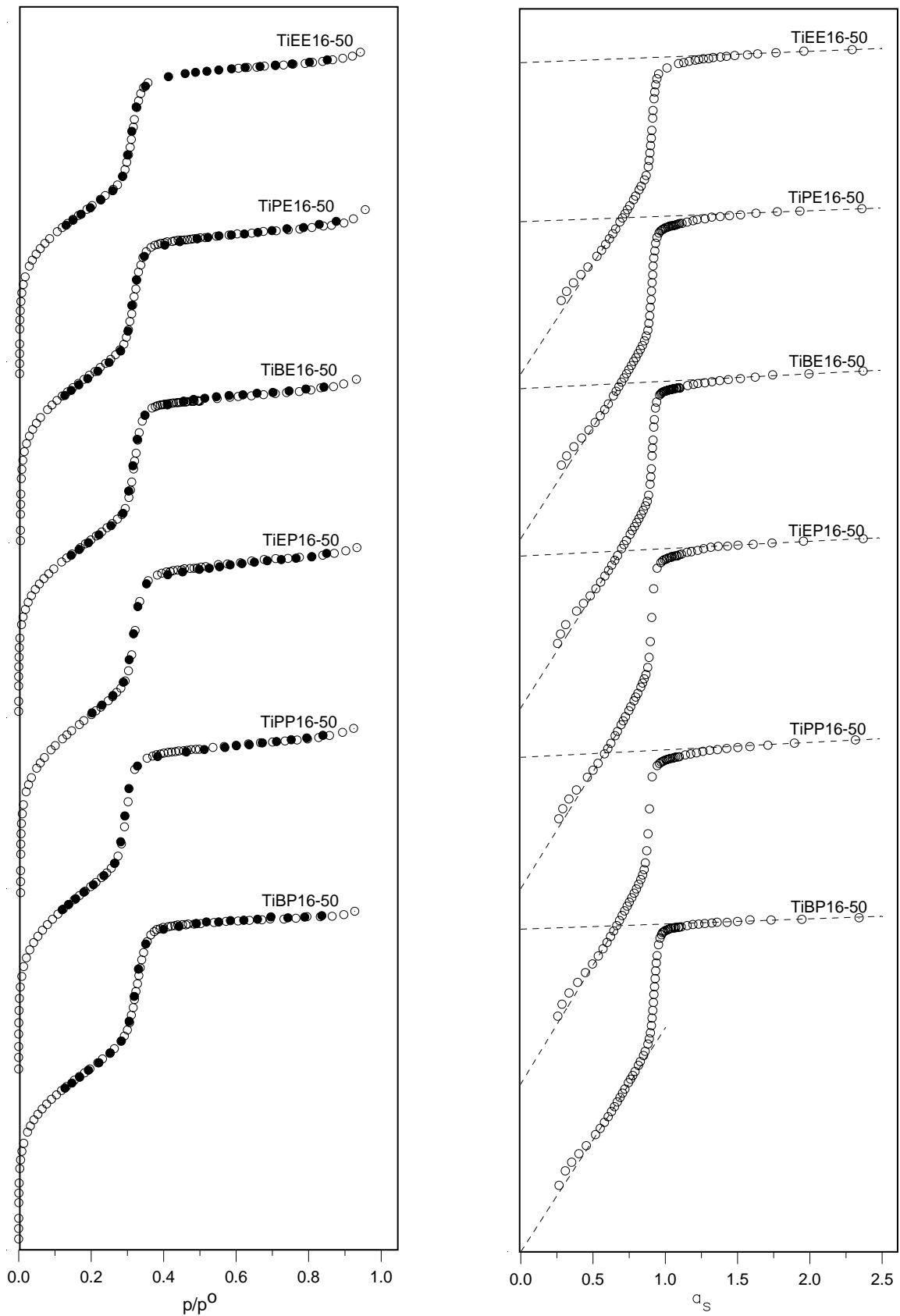


Fig.6.39. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e respectivas representações α_s das amostras calcinadas da série Ti16-50.

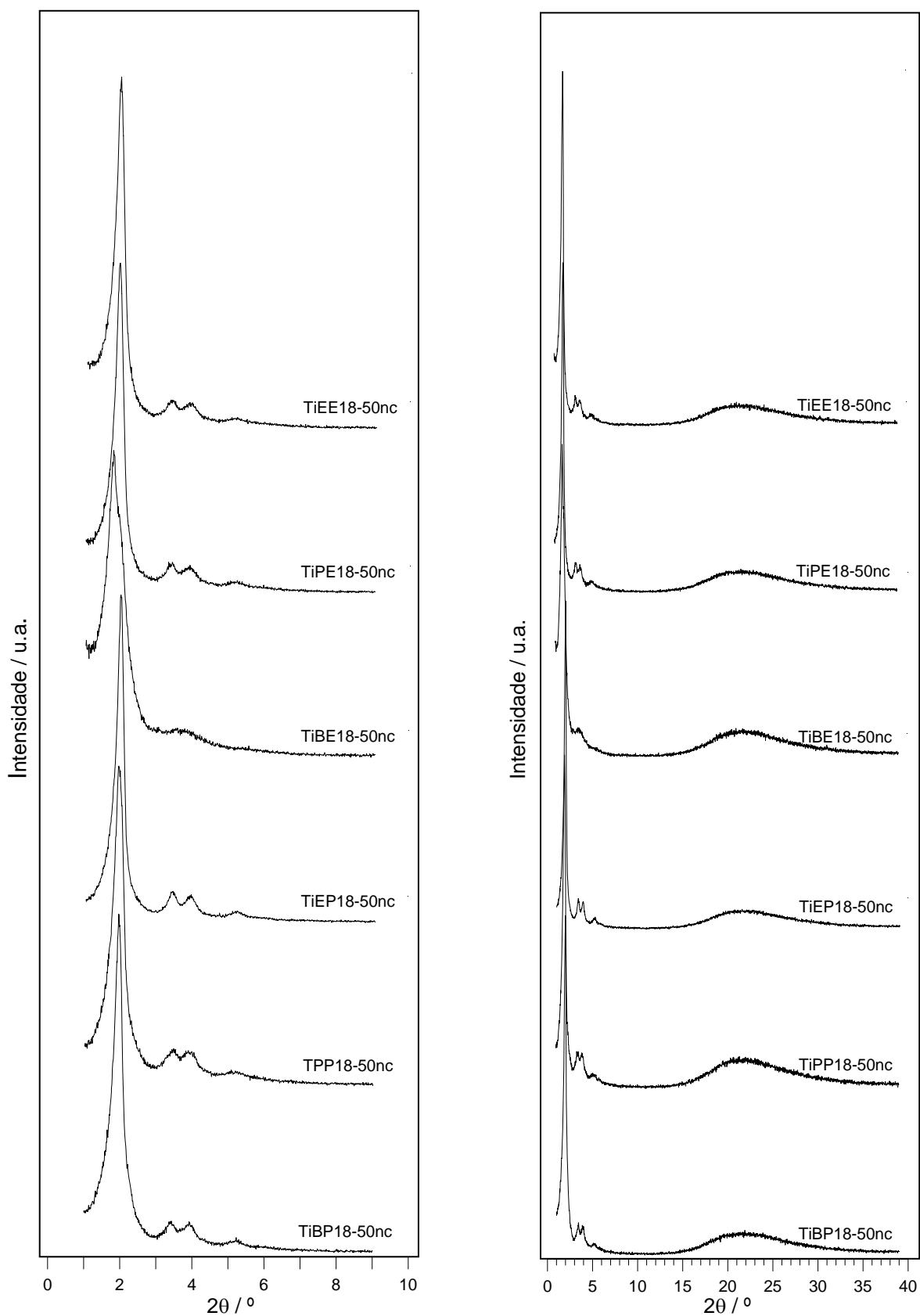


Fig.6.40. Difractogramas de raios X das amostras não calcinadas da série Ti18-50.

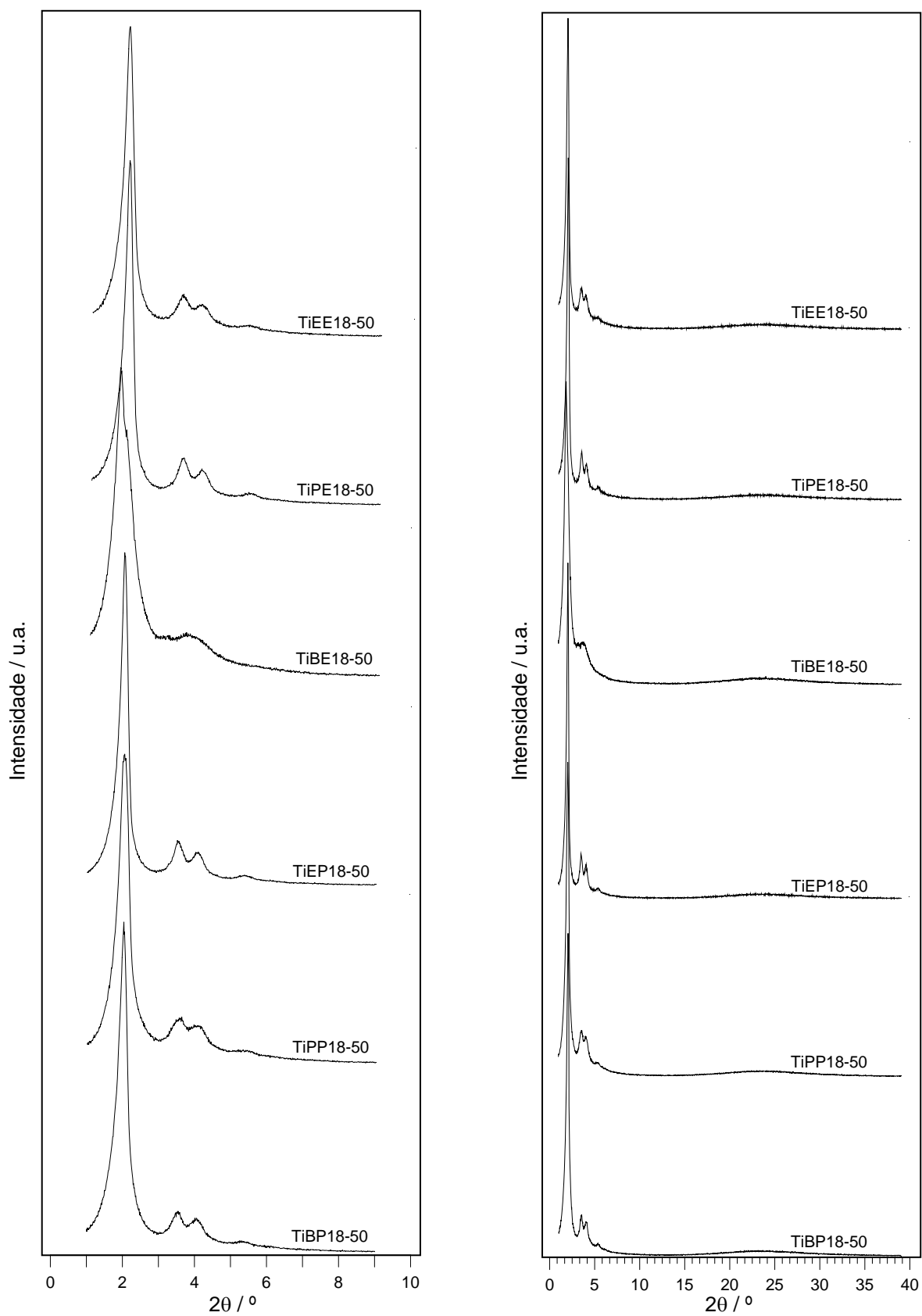


Fig.6.41. Difractogramas de raios X das amostras calcinadas da série Ti18-50.

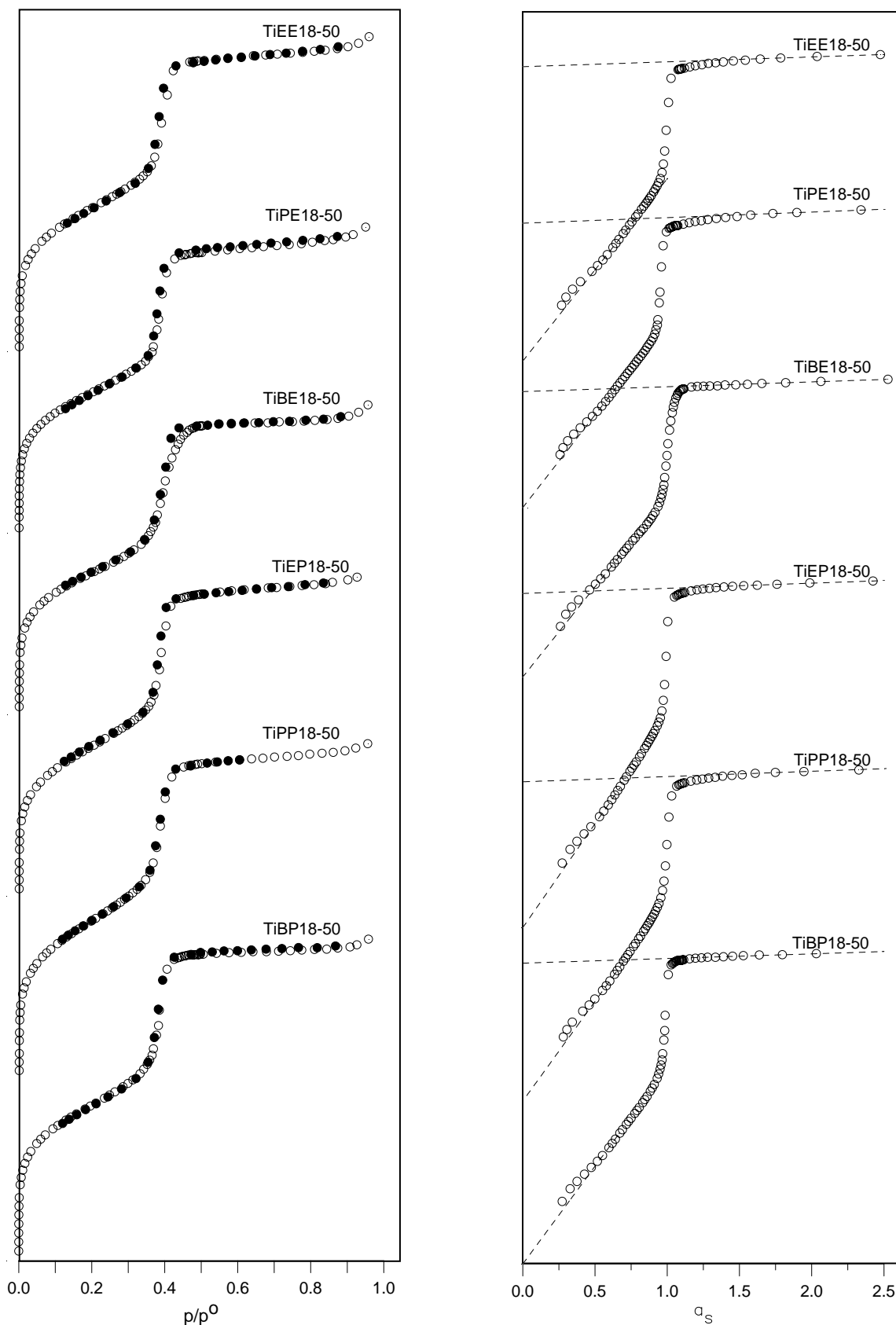


Fig.6.42. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e respectivas representações α_s das amostras calcinadas da série Ti18-50.

Tabela 6.10. Parâmetros estruturais obtidos a partir da análise dos difractogramas de raios X e das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para as amostras da série Ti-50.

Amostra	DRX	Método BET ^(a)		Método α_s ^(a)			r_p ^(a)	
	a_0 /nm	C_{BET}	A_{BET}/m^2g^{-1}	A_s/m^2g^{-1}	A_{ext}/m^2g^{-1}	V_p/cm^3g^{-1}	$r_p(H)$ /nm	$r_p(G)$ /nm
C14TMABr								
TiEE14-50nc	4,17	-	-	-	-	-	-	-
TiEE14-50	3,95 (5,3)	122	978	973	26	0,66	1,40 1,60	0,64
TiPE14-50nc	4,19	-	-	-	-	-	-	-
TiPE14-50	3,96 (5,5)	126	1009	1003	28	0,68	1,39 1,61	0,67
TiBE14-50nc	4,19	-	-	-	-	-	-	-
TiBE14-50	3,95 (5,7)	124	993	990	32	0,67	1,39 1,60	0,64
TiEP14-50nc	4,13	-	-	-	-	-	-	-
TiEP14-50 ^b	3,95 (4,4)	124	1054	1053	27	0,70	1,36 1,61	0,74
TiPP14-50nc	4,10	-	-	-	-	-	-	-
TiPP14-50 ^a	3,85 (6,1)	124	1036	1032	34	0,67	1,35 1,56	0,66
TiBP14-50nc	4,16	-	-	-	-	-	-	-
TiBP14-50	3,90 (6,3)	123	1007	1002	26	0,65	1,33 1,57	0,75
C16TMABr								
TiEE16-50nc	4,68	-	-	-	-	-	-	-
TiEE16-50	4,45 (4,9)	128	979	981	25	0,75	1,57 1,84	0,74
TiPE16-50nc	4,71	-	-	-	-	-	-	-
TiPE16-50	4,46 (5,3)	144	986	985	24	0,76	1,59 1,85	0,70
TiBE16-50nc	4,66	-	-	-	-	-	-	-
TiBE16-50	4,52 (3,0)	122	1008	1003	33	0,77	1,59 1,88	0,77
TiEP16-50nc	4,60	-	-	-	-	-	-	-
TiEP16-50 ^b	4,45 (3,3)	129	1032	1033	33	0,81	1,61 1,87	0,64

Tabela 6.10 (cont). Parâmetros estruturais obtidos a partir da análise dos difractogramas de raios X e das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para as amostras da série Ti-50.

Amostra	DRX	Método BET ^(a)			Método α_s ^(a)		$r_p(H)$ ^(a)	t_s ^(b)
	a_0/nm	C_{BET}	A_{BET}/m^2g^{-1}	A_S/m^2g^{-1}	A_{ext}/m^2g^{-1}	V_p/cm^3g^{-1}	$r_p(G)$ /nm	
TiPP16-50nc	4,56	-	-	-	-	-	-	-
TiPP16-50 ^a	4,29 (5,9)	121	1060	1053	33	0,79	1,55 1,79	0,63
TiBP16-50nc	4,67	-	-	-	-	-	-	-
TiBP16-50	4,51 (3,4)	127	995	995	23	0,78	1,60 1,88	0,73
C18TMABr								
TiEE18-50nc	5,28	-	-	-	-	-	-	-
TiEE18-50	5,05 (4,4)	125	973	971	26	0,85	1,79 2,14	0,80
TiPE18-50nc	5,27	-	-	-	-	-	-	-
TiPE18-50	4,99 (5,3)	134	944	950	30	0,82	1,78 2,10	0,79
TiBE18-50*	5,77	-	-	-	-	-	-	-
TiBE18-50*	5,50 (4,7)	141	949	960	26	0,82	1,76 2,32	1,34
TiEP18-50nc	5,20	-	-	-	-	-	-	-
TiEP18-50 ^b	5,00 (3,8)	128	1108	1104	27	0,96	1,78 2,16	0,80
TiPP18-50nc	5,19	-	-	-	-	-	-	-
TiPP18-50 ^a	5,00 (3,7)	130	1024	1030	28	0,90	1,80 2,14	0,73
TiBP18-50nc	5,18	-	-	-	-	-	-	-
TiBP18-50	5,02 (3,1)	140	1025	1037	25	0,87	1,71 2,14	0,97

(Valor de contracção do parâmetro da célula unitária, a_0 , expresso em percentagem).

^a Valores apresentados na série TiPP.

^b Valores apresentados na série TiEP.

^(a) Valores obtidos usando $\sigma_{N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$ e $\rho_{N_2} = 0,808 \text{ gcm}^{-3}$.

^(b) Valores calculados considerando o $r_p(H)$ corrigido [$r_p(H)_{corr} = (0,162/0,137) * r_p(H)$].

* Valores de a_0 calculados a partir de d_{100} . Amostra que não é exclusivamente do tipo MCM-41.

6.3.3.3. Efeito conjugado da natureza do alcóxido de titânio e do álcool

6.3.3.3.1. Formação de mesoestruturas M41S

À semelhança do verificado para as séries TiPP-100, TiPP e TiEP, a utilização de brometos de alquiltrimetilamónio, $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$ com $14 \leq n \leq 18$ e de $Ti(OEt)_4$, $Ti(OPr^i)_4$ ou $Ti(OBu^n)_4$ na presença de 2-PrOH e EtOH, também permitiu a obtenção de materiais mesoporos com elevada ordem da estrutura hexagonal, Ti-MCM-41, preparados de acordo com o procedimento esquematizado na figura 6.1 e com uma razão molar Si/Ti de 50. Tal como já foi referido a amostra TiBE18-50, obtida a partir $Ti(OBu^n)_4$ em solução de EtOH, constituiu a única exceção apresentando, eventualmente, uma mesoestrutura composta por mais do que uma fase hexagonal e/ou por uma fase de transição hexagonal-lamelar [202]. A não obtenção de um titanossilicato constituído por uma única fase hexagonal ou exclusivamente do tipo MCM-41 pode, eventualmente, ser atribuída à presença do n-BuOH resultante do processo de hidrólise do $Ti(OBu^n)_4$. Apesar da quantidade de álcool de cadeia média originada ser diminuta parece ter influenciado a agregação das moléculas de surfactante no sistema binário C18TMABr-água no sentido da formação de micelas com menor curvatura o que favorece a coexistência de fases hexagonais e/ou a formação de mesofases de transição hexagonais-lamelares, à semelhança do verificado na série SiBuOH. Este efeito é apenas evidente aquando da utilização de brometos de alquiltrimetilamónio de cadeia alifática longa, C18TMABr, devido à sua solubilidade reduzida em água. Obviamente que a hipótese de ter ocorrido uma eventual anomalia durante a síntese da referida amostra também é válida nomeadamente, a formação de uma mistura heterogénea de C18TMABr-água devida à parcial insolubilização do surfactante ou ao arrefecimento incompleto da solução aquosa de surfactante, uma vez que a amostra TiBP18-50, obtida a partir do $Ti(OBu^n)_4$ em solução de 2-PrOH, apresenta a estrutura característica dos materiais Ti-MCM-41.

Os valores de parâmetro de célula unitária, a_0 , área específica superficial total, A_s , área específica externa, A_{ext} , volume poroso, V_p , raio de poro hidráulico, $r_p(H)$, raio de poro geométrico, $r_p(G)$, e de espessura das paredes dos mesoporos, t_s , apresentados na tabela 6.10, correspondentes às amostras preparadas a partir do C14TMABr, C16TMABr e C18TMABr com uma razão molar de síntese Si/Ti de 50, permitem avaliar o efeito conjugado da utilização dos diferentes alcóxidos de titânio, $Ti(OPr^i)_4$, $Ti(OEt)_4$ ou $Ti(OBu^n)_4$ e álcoois, 2-PrOH e EtOH. Adicionalmente é ainda possível estudar a influência da dimensão da cadeia alifática do agente estruturante, C_nTMABr $14 \leq n \leq 18$, nas propriedades estruturais dos materiais pertencentes a uma mesma sub-série, designadamente TiPP-50, TiEP-50, TiBP-50, TiPE-50, TiEE-50 e TiBE-50.

6.3.3.3.2. Parâmetro da célula unitária

Na generalidade verifica-se que os valores de parâmetro de célula unitária das amostras não calcinadas e calcinadas preparadas a partir do mesmo agente estruturante, sub-séries Ti14-50, Ti16-50 ou Ti18-50, exceptuando os valores de a_0 correspondentes à amostra TiBE18-50, são aproximadamente constantes e independentes dos parâmetros de síntese em estudo. Contudo é possível constatar que os valores mínimos de a_0 correspondem às amostras obtidas a partir do $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ em 2-PrOH e que diferença apresentada apenas é expressiva para as amostras TiPP14-50 e TiPP16-50.

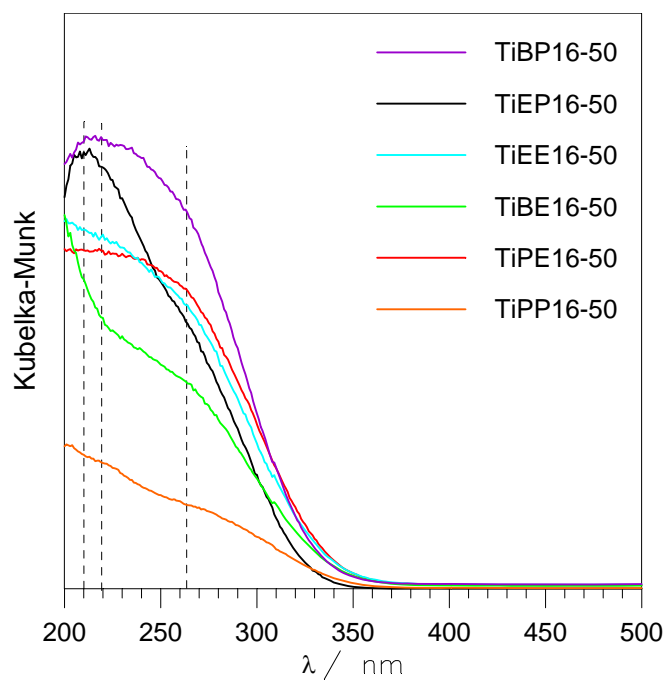
A comparação dos valores de a_0 das amostras da série Ti50 calcinadas e obtidas na presença do 2-PrOH e EtOH com os das correspondentes da série SiPrOH e SiEtOH revela, na generalidade, um ligeiro aumento médio do referido parâmetro o que sugere a substituição isomórfica de silício por titânio nas paredes dos mesoporos das amostras em estudo.

6.3.3.3.3. Natureza e coordenação do titânio

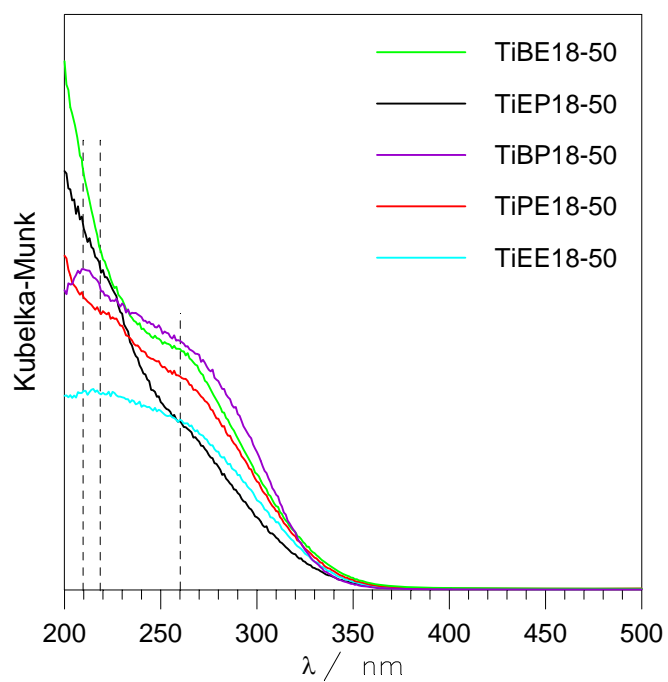
Na figura 6.43 (a) e (b) apresentam-se, respectivamente, os espectros de absorção UV-Vis DR de amostras das sub-séries Ti16-50 e Ti18-50.

A maioria dos espectros apresenta, tal como o verificado anteriormente para amostras com razão molar $\text{Si}/\text{Ti} \geq 50$, uma banda larga de absorção com um máximo no intervalo compreendido entre 210-220 nm e um ombro de absorção a 260-270 nm. Estes aspectos sugerem que as amostras da série Ti50 também contêm titânio isolado e incorporado na estrutura do Si-MCM-41 em coordenação tetraédrica distorcida, podendo apresentar-se na forma tetrapodal, $\text{Ti}(\text{OSi})_4$, e/ou tripodal, $\text{Ti}(\text{OH})(\text{OSi})_3$, em coexistência com titânio isolado e penta ou hexacoordenado. Novamente há que considerar a existência de espécies de titânio parcialmente polimerizadas, dímeros ou oligómeros contendo ligações Ti-O-Ti devido à existência de absorção na região intermédia de 250 a 330 nm. Finalmente a inexistência da banda de absorção localizada a aproximadamente 330 nm permite inferir que a fase de anatase e, conseqüentemente, que titânio coordenado octaedricamente e extra-rede não está presente nos materiais das séries Ti16-50 e Ti18-50 corroborando os resultados obtidos por difracção de raios X.

Refira-se que alguns dos espectros apresentados, nomeadamente os correspondentes às amostras TiPE16-50, TiPP16-50, TiEP18-50, TiPE18-50 e TiBE18-50 não apresentam uma definição clara no que respeita ao máximo da principal banda de absorção. Tal facto pode ser característico dos diferentes estados de coordenação das espécies de titânio nas referidas amostras e/ou, como já foi anteriormente referido, à não preparação prévia das amostras para o traçado dos espectros de UV-Vis DR.



(a)



(b)

Fig.6.43. Espectros de absorção UV-Vis DR de amostras da série Ti-50.

(a) Ti16-50.

(b) Ti18-50.

6.3.3.3.4. Composição química

Os resultados de determinação da composição química das amostras da série Ti50, apresentados na tabela 6.3, evidenciam que as amostras apresentam uma razão molar Si/Ti final próxima da razão molar nominal de síntese demonstrando assim, e à semelhança do verificado para as séries TiPP-100 e TiEP, que é possível preparar materiais Ti-MCM-41 a partir de diferentes combinações $Ti(OR)_4 / ROH / CnTMABr$, segundo o novo método de síntese realizado à temperatura ambiente, definindo à *priori* o teor em silício e titânio.

Constata-se ainda que a natureza do precursor molecular de titânio, do álcool e do agente estruturante utilizados não exercem qualquer tipo de influência nos valores finais de razão molar Si/Ti.

6.3.3.3.5. Área superficial total e externa, volume poroso e raio de poro

Os valores de área específica superficial total, A_s , das amostras da série em estudo situam-se entre 950 e 1104 m^2g^{-1} , sendo o valor médio de 1009 m^2g^{-1} e ao qual está associado um desvio padrão de 39 m^2g^{-1} . Este valor médio de A_s é ligeiramente inferior ao determinado nas séries Si, 1045 m^2g^{-1} , e TiPP-100, 1043 m^2g^{-1} . A análise mais detalhada dos valores de A_s expressos na tabela 6.10 revela que, na maioria dos casos, a utilização dos diferentes álcoois influencia o parâmetro estrutural em causa, sendo evidente que as amostras preparadas na presença de 2-PrOH exibem valores superiores aos das amostras obtidas com EtOH, 1031 vs 980 m^2g^{-1} .

Tal como já era expectável os valores de A_s obtidos são, obviamente, independentes da dimensão da cadeia alifática dos agentes estruturantes utilizados.

A maior dispersão de valores de A_s exibida pela série Ti-50 é principalmente devida à contribuição das amostras preparadas na presença de EtOH. Contudo há ainda que considerar o efeito da existência de rugosidade nas paredes dos poros [45] que, eventualmente, difere nas várias amostras sintetizadas.

Os valores de área externa, A_{ext} , compreendidos entre 25 e 34 m^2g^{-1} sendo o valor médio de 28 m^2g^{-1} e ao qual está associado um desvio padrão de 3,4 m^2g^{-1} , são independentes do precursor de titânio, do álcool e do agente estruturante utilizados. Refira-se que o valor médio de A_{ext} , é equivalente ao determinado na série TiPP-100 e corresponde a 2,8% do valor médio da área total evidenciando a preparação de amostras de Ti-MCM-41 de elevada qualidade.

Os valores de volume poroso, V_p , analogamente ao verificado para os valores de A_s , também parecem ser influenciados pelo álcool utilizado. Assim é possível constatar que, na generalidade, os valores de V_p correspondentes às amostras preparadas na presença de 2-PrOH são ligeiramente superiores aos das amostras obtidas com EtOH. Adicionalmente constata-se que para cada sub-série, Ti50-14, Ti50-16 ou Ti50-18, os

valores máximos de V_p correspondem sempre às amostras obtidas a partir do $Ti(OEt)_4$ em 2-PrOH e que os valores de V_p das amostras da sub-série TiPP-50, apesar de serem ligeiramente inferiores ao da sub-série TiEP-50, são superiores, ainda que de forma pouco expressiva, aos das restantes sub-séries. Por outro lado a análise comparativa dos valores de V_p das amostras da sub-série TiEP-50 com os das amostras das séries SiPrOH e TiPP-100 demonstra que os mesmos são equivalentes. A amostra TiEP18-50 apresenta um valor de V_p inferior em $0,03 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, relativamente à amostra Si18PrOH, sendo esta diferença a máxima observada.

A variação dos valores de raio de poro hidráulico, $r_p(H)$, e raio de poro geométrico, $r_p(G)$, dentro da mesma sub-série, Ti50-14, Ti50-16 ou Ti50-18, é pouco significativa e não apresenta uma tendência regular, isto é, não é influenciada pelo efeito conjunto $Ti(OR)_4/ROH$. Adicionalmente a comparação dos valores médios de $r_p(H)$ das referidas sub-séries, excluindo o valor da amostra TiBE18-50, com os valores médios das análogas de SiPrOH e SiEtOH revela no máximo diferenças de 0,05 nm.

6.3.3.3.6. Conclusões

As diferenças pouco significativas dos valores dos principais parâmetros de caracterização estrutural, nomeadamente, parâmetro da célula unitária, a_0 , área específica superficial total, A_s , volume poroso, V_p , raio de poro hidráulico, $r_p(H)$, raio de poro geométrico, $r_p(G)$, e espessura das paredes dos mesoporos, t_s , apresentadas pelas amostras da série Ti50, parecem indicar que as características intrínsecas dos alcóxidos de titânio e álcoois não são determinantes no processo de formação das mesofases hexagonais de titanossilicato. Assim o facto do $Ti(OPr)_4$ ser aparentemente mais reactivo perante o processo de hidrólise, devido à presença de um grupo OR mais volumoso e ramificado e ao titânio apresentar coordenação quatro, do que os alcóxidos em que o titânio está pentacoordenado, $Ti(OEt)_4$ e $Ti(OBu^n)_4$ e, por sua vez, o $Ti(OEt)_4$ ser mais reactivo do que $Ti(OBu^n)_4$ em virtude de apresentar menor dimensão da cadeia alifática [226], parece não afectar nem a interacção conjunta das espécies inorgânicas resultantes dos processos de hidrólise do $Ti(OR)_4$ e do $Si(OEt)_4$, carregadas negativamente, com as extremidades dos agentes estruturantes, carregadas positivamente, nem a sua posterior condensação numa rede contínua sólida com o surfactante encapsulado no seu interior. Tal pode dever-se à presença de amónia como catalisador que, eventualmente, pode contribuir para uma igualdade das velocidades de hidrólise dos diferentes alcóxidos de titânio e do alcóxido de silício.

Mais uma vez se constata que o incremento do número de átomos de carbono da cadeia alifática do agente estruturante, $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$ e $14 \leq n \leq 18$, origina um aumento linear do parâmetro da célula unitária, a_0 . Assim o aumento de n em uma unidade promove um aumento de a_0 de 0,29 e 0,28 nm, respectivamente, para as

amostras não calcinadas e calcinadas. As amostras TiPP-50 calcinadas constituem a única exceção apresentando um aumento de a_0 , 0,27 nm, ligeiramente inferior ao das restantes. Os valores de incremento de a_0 em função de n apresentados são praticamente coincidentes com os determinados nas séries Si e TiPP-100.

Por outro lado o aumento de V_p e $r_p(H)$ associado ao incremento unitário de n é respectivamente, $0,05 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ e 0,10 nm, sendo estes valores constantes para todas as amostras da série 50 e idênticos aos determinados na série TiPP-100, e nas séries de amostras constituídas unicamente por sílica, Si, SiEtOH e SiPrOH.

Em resumo, o estudo efectuado permitiu concluir que, para a razão molar de síntese $\text{Si/Ti} = 50$ e usando brometos de alquiltrimetilamónio com igual dimensão da cadeia alifática, o efeito conjugado da natureza do alcóxido de titânio e do álcool conduziu a diferenças poucas significativas nas propriedades estruturais dos materiais Ti50. Não obstante verificou-se que as amostras preparadas a partir quer do $\text{Ti}(\text{OBU}^n)_4$ usando o C16TMABr e o C18TMABr, como agentes estruturantes, são ligeiramente inferiores ao nível do ordenamento do sistema poroso e, no caso da utilização conjunta $\text{Ti}(\text{OBU}^n)_4/\text{EtOH}$, também apresentam menor uniformidade. Por outro lado as amostras preparadas a partir quer do $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ quer do $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ em 2-PrOH apresentam valores de A_s e V_p ligeiramente superiores aos das restantes.

Adicionalmente foi ainda possível verificar que a incorporação de titânio, de acordo com a razão molar de síntese anteriormente referida, não conduziu a uma perda significativa de qualidade dos materiais substituídos, em relação às amostras constituídas unicamente por sílica. A regularidade estrutural assim como os restantes parâmetros de caracterização de estrutural, A_s , V_p , $r_p(H)$ e $r_p(G)$, são equivalentes nas amostras das séries Ti-50, TiPP-100, Si, SiEtOH e SiPrOH.

6.3.4. Série TiP-ps: Amostras preparadas por deposição pós-síntese

De acordo com o anteriormente referido foram, também, preparadas amostras por deposição do metal na superfície, através de modificação pós-síntese, segundo o procedimento descrito por R. Ryoo e colaboradores [115], e esquematizado na figura 6.2. As amostras designadas por TiP14-10-ps e TiP16-10-ps foram obtidas, respectivamente, a partir das amostras de Si-MCM-41, Si14 e Si16, usando o $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ como fonte de titânio e uma razão molar Si/Ti = 10. Relembre-se que os estudos efectuados nos materiais mesoestruturados constituídos unicamente por sílica do tipo MCM-41 demonstraram que as amostras Si14 e Si16 possuíam propriedades estruturais de elevada qualidade sendo, obviamente, indicadas para a deposição pós-síntese de titânio.

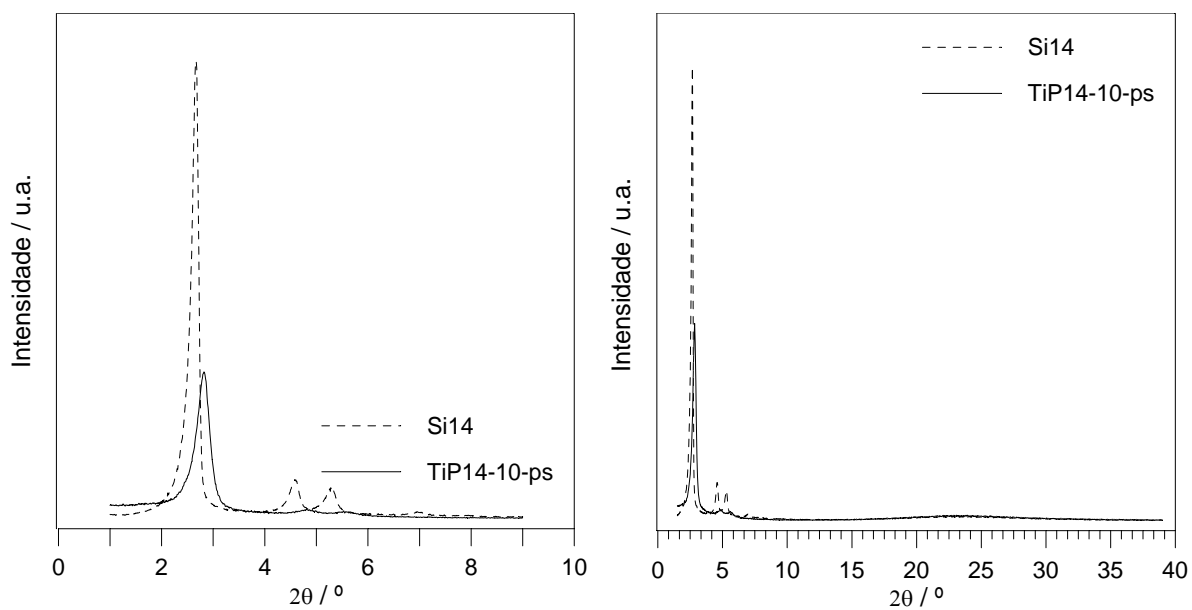
A caracterização estrutural das amostras TiP14-10-ps e TiP16-10-ps foi efectuada recorrendo às técnicas de difracção de raios X e adsorção de azoto a 77K. Os difractogramas obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$ e $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 39,0^\circ$ apresentam-se na figura 6.44 e as isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e respectivas representações α_s encontram-se na figura 6.45.

Com o objectivo de avaliar o grau de diminuição das propriedades estruturais das amostras de Ti-MCM-41 obtidas por modificação pós-síntese, incluem-se, ainda, nas figuras 6.44 e 6.45 os difractogramas de raios X e as isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e respectivas representações α_s das amostras precursoras.

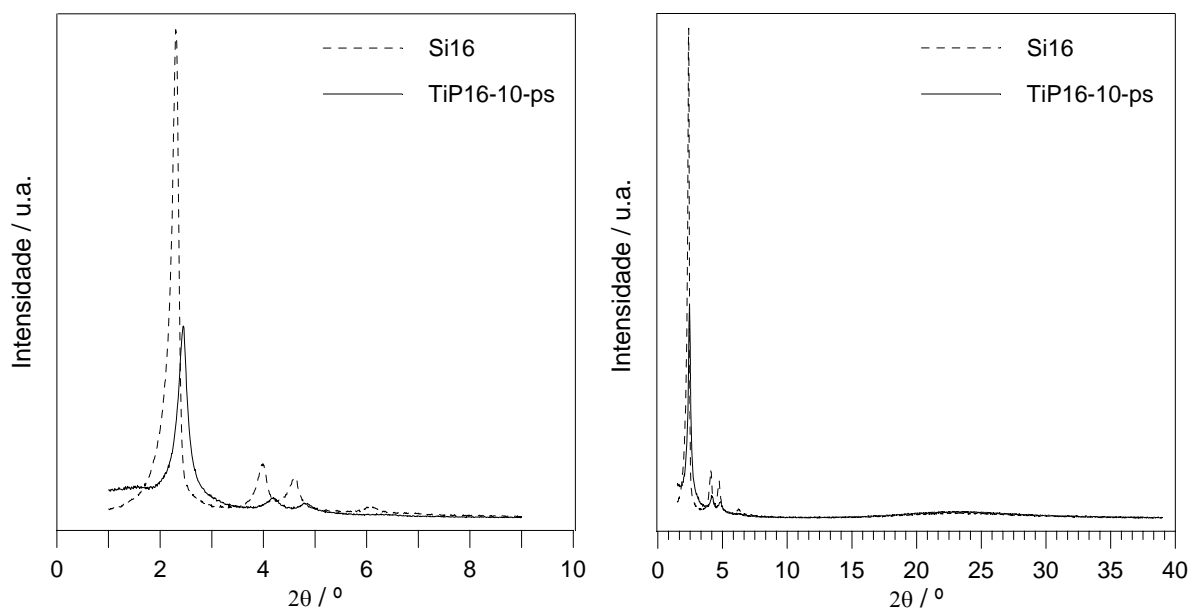
Na tabela 6.11, apresentam-se os valores de a_0 , determinados a partir dos difractogramas de raios X, e os resultados da análise das isotérmicas de azoto a 77K, obtidos pelos métodos α_s e BET, para as amostras da série TiP-ps. De forma a facilitar a análise comparativa são também apresentados os valores correspondentes às amostras precursoras apresentados anteriormente na tabela 5.2.

Os difractogramas determinados nas amostras TiP14-10-ps e TiP16-10-ps são característicos dos materiais do tipo M41S, podendo constatar-se que apresentam três picos atribuídos aos planos (100), (110) e (200) no típico arranjo hexagonal de poros cilíndricos e uniformes, o que indica a presença de materiais com uma boa ordem da estrutura porosa embora inferior à dos materiais precursores. Mais uma vez a observação dos difractogramas obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 39,0^\circ$, e à semelhança do verificado nos materiais Ti-MCM-41 preparados por substituição isomórfica, permite excluir a existência de fases cristalinas de SiO_2 e/ou TiO_2 .

As isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K obtidas nas amostras em estudo, figura 6.45, são do tipo IV ou do IVc, respectivamente, de acordo com a IUPAC [16,17] e [19]. No entanto, é visível, em ambas as isotérmicas, a presença de um degrau pouco definido o que sugere a presença de poros mais estreitos e diferentes distribuições de tamanho de poro para cada amostra. Adicionalmente, a isotérmica correspondente à amostra TiP14-10-ps apresenta um ligeiro ciclo de histerese associado ao patamar, do



(a)



(b)

Fig.6.44. Difractogramas de raios X, obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$ e $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 39,0^\circ$, das amostras obtidas por deposição pós-síntese de $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ e das amostras precursoras.

(a) TiP14-10-ps e Si14.

(b) TiP16-10-ps e Si16.

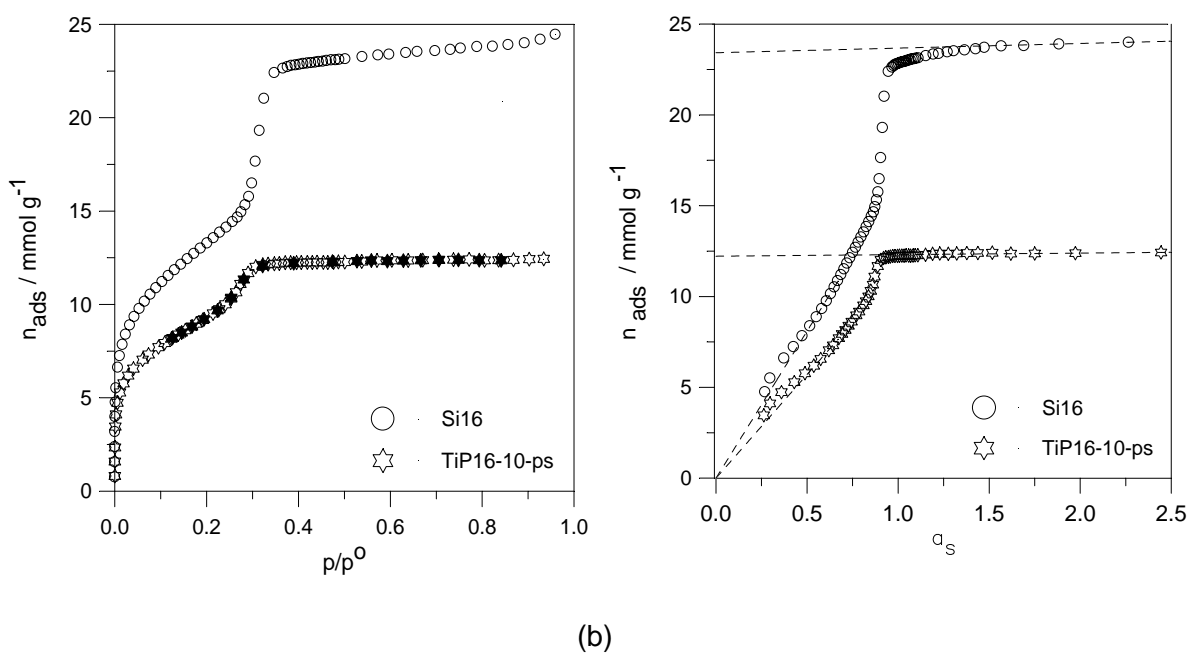
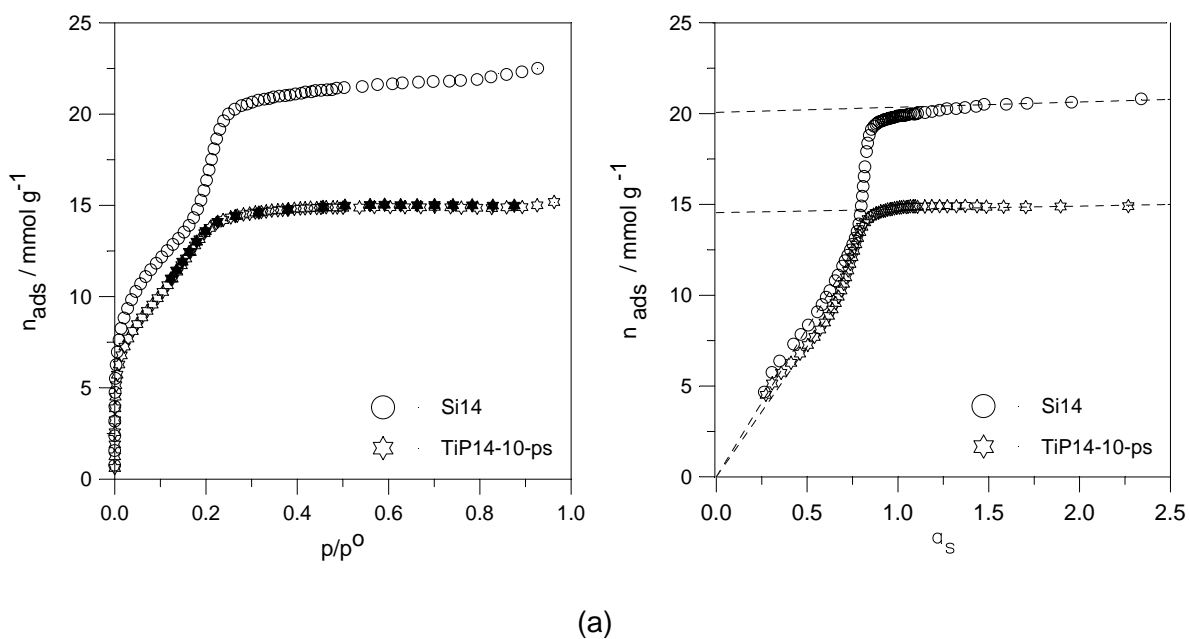


Fig.6.45. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e respectivas representações α_s das amostras obtidas por deposição pós-síntese de $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ e das amostras precursoras.

(a) TiP14-10-ps e Si14.

(b) TiP16-10-ps e Si16.

Tabela 6.11. Parâmetros estruturais obtidos a partir da análise dos difractogramas de raios X e das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para as amostras da série TiP-ps e nas amostras precursoras.

Amostra	DRX	Método BET ^(a)		Método α_s ^(a)			$r_p(H)^{(a)}$	$t_s^{(b)}$
	a_0/nm	C_{BET}	A_{BET}/m^2g^{-1}	A_s/m^2g^{-1}	A_{ext}/m^2g^{-1}	V_p/cm^3g^{-1}	$r_p(G)/nm$	
Si14 ^a	3,86	128	1047	1048	18	0,70	1,35 1,57	0,66
TiP14-10-ps	3,64	133	910	916	11	0,50	1,11 1,38	1,01
Si16 ^a	4,44	125	1038	1037	16	0,81	1,59 1,87	0,67
TiP16-10-ps	4,20	132	727	731	5	0,42	1,17 1,52	1,43

^a Valores já apresentados na série Si.

^(a) Valores obtidos usando $\sigma_{N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$ e $\rho_{N_2} = 0,808 \text{ gcm}^{-3}$.

^(b) Valores calculados considerando o $r_p(H)$ corrigido [$r_{p(H)_{corr}} = (0,162/0,137) * r_p(H)$].

tipo H4, evidenciando a existência de mesoporosidade secundária possivelmente interpartículas.

A análise das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K das amostras obtidas por deposição pós-síntese do alcóxido de titânio e das amostras precursoras permite constatar que, nas primeiras, a quantidade total de azoto adsorvida total é muito inferior e que o degrau característico de preenchimento de poros se desvia para valores de p/p^0 inferiores indicando que a deposição de $Ti(OPr^i)_4$ provoca uma diminuição da área superficial, A_s , do volume poroso, V_p , e da dimensão média dos poros, r_p . Estes resultados são consistentes com os de difração de raios X segundo os quais se verifica, após deposição, um decréscimo do número de picos do difractograma, assim como, a diminuição da sua intensidade e resolução, o que evidencia, de forma inequívoca, a diminuição da regularidade estrutural e ainda o deslocamento para valores de 2θ superiores. A diminuição de A_s e de V_p resulta não só do decréscimo da largura média dos poros devido, possivelmente, à deposição das espécies de titânio na superfície das paredes do sistema poroso da matriz de sílica, por hidrólise e condensação entre o $Ti(OPr^i)_4$ e os grupos silanol superficiais [60,77,127,115,136,190,236], conforme o apresentado na figura 6.46, mas também do acréscimo do valor de massa em relação às amostras precursoras devido aos processos anteriormente mencionados.

O acentuado decréscimo dos valores de V_p sugere ainda o bloqueamento parcial do sistema poroso.

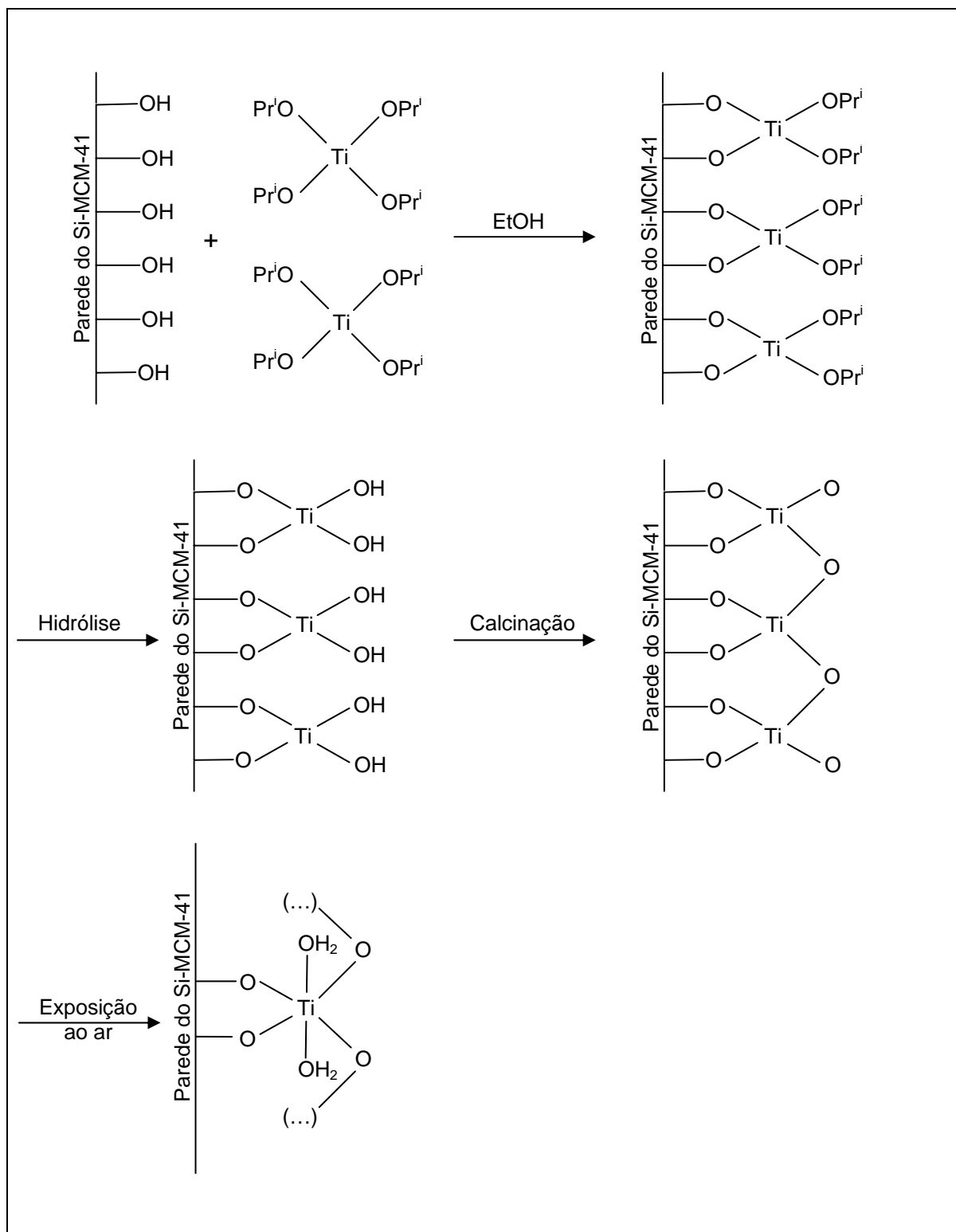


Fig.6.46. Representação esquemática da deposição pós-síntese do $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ na matriz de Si-MCM-41 . Adaptado de [127,190].

O aumento da espessura das paredes, t_s , é consequência directa da deposição do metal na amostra precursora de Si-MCM-41.

A comparação das propriedades estruturais das amostras de Ti-MCM-41, preparadas a partir do $Ti(OPr)_4$ com razão molar Si/Ti = 10, de acordo com os métodos apresentados no presente trabalho, deposição pós-síntese do alcóxido de titânio e substituição isomórfica do mesmo na matriz de sílica (amostras TiP14-10-ps, TiPP14-10 e TiP14-10, e TiP16-10-ps, TiPP16-10 e TiP16-10), revela que as amostras obtidas por deposição pós-síntese apresentam uma qualidade estrutural inferior, traduzida por um decréscimo de V_p , $r_p(H)$, $r_p(G)$ e de ordem da estrutura porosa, sendo essa diminuição mais acentuada para amostra TiP16-10-ps. Obviamente que o resultado destes dois métodos não é necessariamente idêntico dado que o tratamento pós-síntese modifica, numa primeira fase, a superfície das paredes porosas e, seguidamente, conduz ao incremento da concentração do heteroelemento, enquanto que, o método directo resulta numa incorporação relativamente homogénea do metal na matriz precursora.

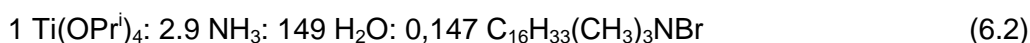
Em resumo, a deposição pós-síntese de titânio, de acordo com o procedimento efectuado, provoca uma considerável diminuição da qualidade estrutural das amostras substituídas relativamente às amostras precursoras constituídas unicamente por sílica e às análogas obtidas por substituição directa. Pode assim concluir-se que os materiais em causa não possuem as características estruturais ideais de MCM-41. Adicionalmente, a quantidade de amostra obtida é diminuta o que limita, de forma significativa, a quantidade de estudos a realizar, e o processo de síntese não conduz necessariamente à obtenção de amostras com características análogas e reproduzíveis.

6.3.5. Óxido de titânio “mesoporoso ou mesoestruturado”

Tal como foi referido no capítulo 2 o mecanismo de emparelhamento de carga proposto por Stucky e colaboradores não era específico para mesoestruturas constituídas unicamente por sílica podendo ser generalizado e aplicado na síntese de outros sistemas em que existam iões capazes de sofrer policondensação, nomeadamente na preparação de óxidos metálicos [237].

Por outro lado, o primeiro óxido mesoporoso estável de um metal de transição foi, precisamente, o TiO_2 preparado por Antonelli e Ying [62] por recurso ao método sol-gel modificado. A síntese foi efectuada por hidrólise controlada do $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, na presença de um surfactante de tetradecilfosfato e de um agente quelante (acetilacetona). Após calcinação a 623K o TiO_2 obtido exibia estrutura hexagonal, distribuição de tamanho de poro estreita e centrada a 3,2 nm, e uma área superficial de $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Estudos espectroscópicos de infravermelho demonstraram a presença de iões fosfato no material calcinado. Adicionalmente o referido óxido mesoporoso também apresentava uma fraca estabilidade térmica.

Face ao anteriormente exposto pretendeu-se, com o presente estudo, averiguar a hipotética obtenção de óxido de titânio mesoporoso constituído por um sistema unidireccional de mesoporos cilíndricos de dimensão uniforme e dispostos em arranjo hexagonal, e preparado em condições de síntese análogas às do método implementado para os materiais Ti-MCM-41. Para tal foram sintetizadas duas amostras, Ti-MCM-41p e Ti-MCM-41s, de acordo com as razões molares expressas em (6.2), respectivamente, por adição directa do alcóxido de titânio puro, $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, e em solução de 2-PrOH, à solução aquosa de surfactante, C16TMABr, e amónia. Saliente-se que a utilização do $\text{Si}(\text{OEt})_4$, como fonte de sílica foi, obviamente, excluída desta metodologia de síntese. As etapas subsequentes foram efectuadas seguindo rigorosamente o procedimento experimental desenvolvido no presente trabalho para a obtenção de materiais Ti-MCM-41.



As amostras foram caracterizadas recorrendo às técnicas de difracção de raios X, antes e após calcinação, e de adsorção de azoto a 77K, após calcinação, visando, respectivamente, a avaliação da regularidade estrutural e a das características porosas.

Os difractogramas obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 39,0^\circ$ e $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 140^\circ$, para as amostras Ti-MCM-41p e Ti-MCM-41s não calcinadas e calcinadas apresentam-se, respectivamente, na figura 6.47 (a) e (b). A análise da figura permite constatar a obtenção de dois tipos distintos de difractogramas. Assim, nos difractogramas determinados nas amostras não calcinadas pode observar-se um único pico a baixos ângulos e correspondente, provavelmente, ao plano (100) indiciando um deficiente arranjo do

sistema poroso. Nos difractogramas correspondentes às amostras calcinadas é notória a ausência do pico localizado a baixos ângulos, o que traduz o colapso da estrutura porosa, e a presença de picos a valores de 2θ elevados denotando a formação de fases cristalinas de TiO_2 .

Na tabela 6.12 apresentam-se os principais picos característicos das fases cristalinas do TiO_2 , anatase (sistema tetragonal, grupo de simetria $I4_1/amd$) e rutilo (sistema tetragonal, grupo de simetria $P4_2/mnm$) [238] e a correspondente atribuição nas amostras TiO_{2p} e TiO_{2s} . Saliente-se que, nas estruturas cristalinas anatase e rutilo, apenas foram considerados os picos com intensidade relativa, Int., igual ou superior a 10%.

De acordo com os difractogramas correspondentes às amostras calcinadas e os valores apresentados na tabela 6.12 é possível identificar, nas amostras em estudo, os principais picos da anatase e alguns picos característicos do rutilo com carácter predominante da estrutura cristalina de baixa temperatura. A obtenção das referidas fases é sustentada no facto das amostras terem sido calcinadas a uma temperatura de 823K. Refira-se que a conversão de óxido de titânio amorfo em anatase ocorre aproximadamente a 573K enquanto que a transição de fase de anatase em rutilo é, geralmente, observada entre 773 e 1173K [239-241]. A temperatura de transição das diferentes fases do TiO_2 depende das condições de síntese das amostras em causa [238].

Na figura 6.48 apresentam-se as isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K e correspondentes representações α_s obtidas, respectivamente, nas amostras TiO_{2p} e TiO_{2s} calcinadas. Os valores de d_{100} , determinados a partir dos difractogramas de raios X das amostras não calcinadas, e os resultados da análise das isotérmicas de azoto a 77K, obtidos pelos métodos α_s e BET, para as amostras TiO_{2p} e TiO_{2s} , encontram-se na tabela 6.13.

As isotérmicas obtidas apresentam ciclo de histerese H3, segundo a classificação da IUPAC [16,17] e podem ser consideradas do tipo IIb de acordo com o proposto por Sing *et al* [19]. Tal como se pode observar as isotérmicas em causa não apresentam o degrau indicativo da condensação capilar do azoto nos mesoporos dos materiais M41S. A parte inicial da isotérmica, até $0,5p^0$, sugere a presença de microporos secundários. Após este valor de pressão relativa a isotérmica apresenta uma subida contínua da quantidade adsorvida e um ciclo de histerese do tipo H3 característico da condensação capilar em agregados de partículas lamelares com poros não rígidos em forma de fenda.

As representações α_s apresentadas foram determinadas usando como referência uma isotérmica padrão de adsorção de azoto a 77K obtida numa sílica não porosa parcialmente hidroxilada, TK800. Este material de referência não é o mais indicado devido às dessemelhanças químicas exibidas pelo mesmo relativamente às amostras em

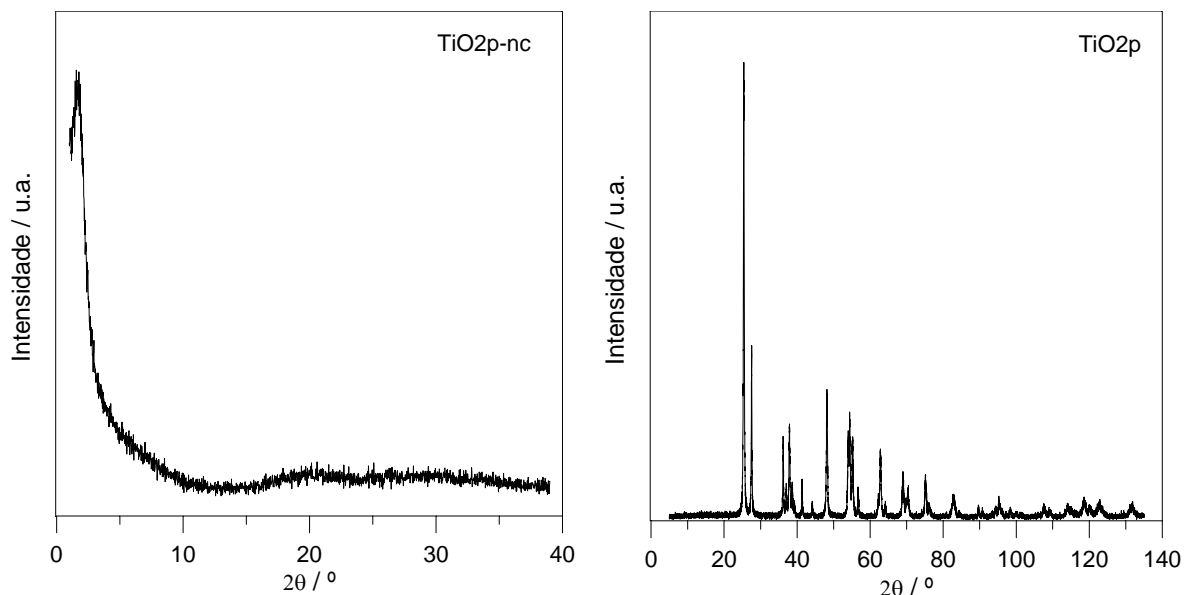
análise. No entanto a concordância dos valores de área superficial total determinados pelos métodos BET e α_s torna permissível a utilização da referida sílica. Saliente-se que correctamente deveria ter sido usado, como material referência, um óxido de titânio não poroso.

A forma inicial das representações α_s reflecte o preenchimento de microporos secundários por um processo cooperativo sendo possível estimar os valores de volume correspondentes ao preenchimento dos microporos secundários, apresentados na tabela 6.13.

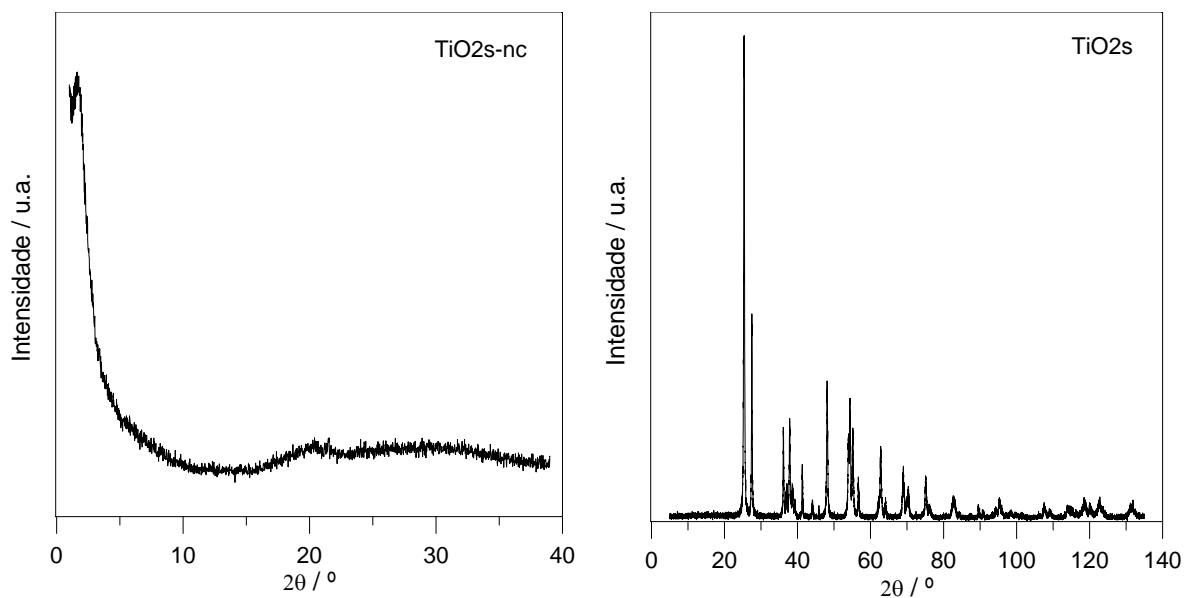
A análise das figuras 6.47 e 6.48 e das tabelas 6.12 e 6.13 permite concluir que as amostras preparadas por adição directa da fonte de titânio ou em solução de 2-PrOH são estruturalmente equivalentes.

Tal como seria expectável a síntese de óxido de titânio mesoporoso com arranjo hexagonal de poros cilíndricos e uniformes e termicamente estável, utilizando condições de síntese análogas às do método implementado para os materiais Ti-MCM-41, não foi conseguida tendo-se obtido, após calcinação, materiais cristalinos com alguma porosidade. O insucesso da referida síntese deve-se, provavelmente, ao facto dos alcóxidos dos metais de transição, onde se incluem os $Ti(OR)_4$, serem precursores moleculares muito reactivos devido à presença dos grupos alcóxido, OR, altamente electronegativos. A elevada electronegatividade dos grupos alcóxido torna o metal altamente propenso ao ataque nucleófilo. Assim, na presença da solução aquosa de C16TMABr/ NH_3 , o processo, não controlado, de hidrólise/condensação do precursor molecular de titânio, $Ti(OPr^i)_4$, conduziu à formação de agregados de partículas de óxido de titânio [22,61], isto é, a velocidade extremamente elevada das reacções de hidrólise/condensação não permitiu uma conveniente interacção electrostática entre as eventuais espécies iónicas, formadas por hidrólise parcial do $Ti(OPr^i)_4$, e as moléculas do agente estruturante no sentido da formação de uma mesoestrutura hexagonal de elevada ordem.

A instabilidade térmica exibida pelas amostras não calcinadas, mesofases de ordem diminuta, pode ser atribuída à complexidade química dos iões de metais de transição quando comparada com a do silício. O titânio, à semelhança de outros catiões metálicos usados na preparação das estruturas em causa, apresenta mais do que um estado de oxidação estável, pelo que, podem ocorrer processos de oxidação e/ou redução que conduzem ao colapso da estrutura durante o processo térmico de remoção do agente estruturante [21,22,25].



(a)



(b)

Fig.6.47. Difractogramas de raios X, obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 39,0^\circ$ e $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 140^\circ$, correspondentes às amostras não calcinadas e calcinadas.

(a) TiO_2p .

(b) TiO_2s .

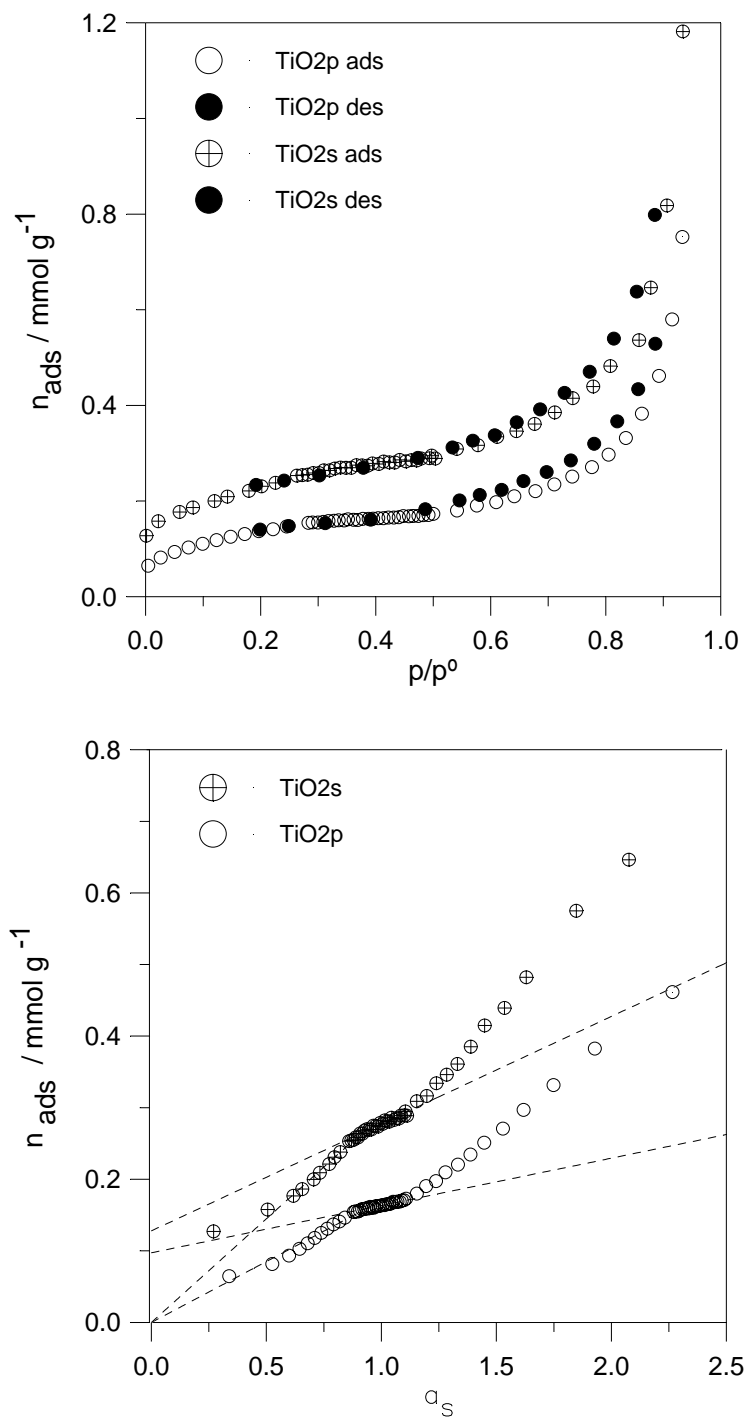


Fig.6.48. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e respectivas representações α_s das amostras TiO₂p e TiO₂s.

Tabela 6.12. Principais picos característicos das fases cristalinas do TiO₂, anatase e rutilo, e correspondente atribuição nas amostras TiO₂p e TiO₂s [238].

Anatase			TiO ₂ p		TiO ₂ s	
hkl	2θ	Int. /%	2θ	Int. /%	2θ	Int. /%
101	25,281	100	25,396	100	25,349	100
103	36,946	10	37,034	7	37,015	8
004	37,80	20	37,885	21	37,850	21
112	38,575	10	38,669	8	38,632	8
200	48,049	35	48,15	29	48,105	29
105	53,890	20	54,009	18	53,959	18
211	55,060	20	55,182	18	55,118	19
204	62,688	14	62,801	(16)	62,782	(15)
215	75,029	10	75,141	10	75,123	9
Rutilo			TiO ₂ p		TiO ₂ s	
hkl	2θ	Int. /%	2θ	Int. /%	2θ	Int. /%
110	27,446	100	27,526	38	27,477	43
101	36,085	50	36,167	18	36,129	19
111	41,225	25	41,329	9	41,294	12
210	44,050	10	44,142	4	44,0877	4
211	54,322	60	54,402	22	54,364	25
220	56,640	20	56,696	7	56,658	9
002	62,740	10	62,801	(16)	62,782	(15)
310	64,038	10	ni	-	ni	-
301	69,008	20	69,045	10	69,010	11
112	69,788	12	69,876	5	69,884	5
521	140,044	12	-	-	-	-

ni. Não identificado.

Tabela 6.13. Parâmetros estruturais calculados a partir dos difractogramas de raios X e da análise das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para as amostras TiO₂p e TiO₂s.

Amostra	DRX	Método BET		Método α_s	
	d ₁₀₀ /nm	C _{BET}	A _{BET} /m ² g ⁻¹	A _s /m ² g ⁻¹	V _{ms} ×10 ³ /cm ³ g ⁻¹
TiO ₂ pnc	4,75	-	-	-	-
TiO ₂ p	-	71	11	11	3,37
TiO ₂ snc	4,80	-	-	-	-
TiO ₂ s	-	116	18	19	4,43

V_{ms} - Volume correspondente aos microporos secundários.

Em resumo, o insucesso relativo⁴ da síntese de óxido de titânio mesoporoso, baseada no mecanismo de emparelhamento de carga de Stucky *et al* (S⁺I) e utilizando condições de síntese análogas às dos materiais Ti-MCM-41, veio, por um lado, demonstrar o papel fundamental do Si(OEt)₄ na edificação da estrutura mesoporosa, e por outro, valorizar o novo método desenvolvido e implementado no presente trabalho para a obtenção de materiais contendo titânio com estrutura mesoporosa hexagonal ordenada e cataliticamente activos.

⁴ O insucesso da síntese de TiO₂ é considerado como relativo em virtude da mesma não constituir objectivo do trabalho apresentado.

6.4. Efeito dos parâmetros de calcinação nas propriedades estruturais dos materiais Ti-MCM-41

6.4.1. Introdução

Com este estudo sumário pretendeu-se analisar o efeito da velocidade de aquecimento e do tempo de calcinação, parâmetros característicos do processo de calcinação em ar, nas propriedades estruturais dos materiais resultantes. Assim, preparou-se uma amostra de razão molar Si/Ti = 30 utilizando o Si(OEt)₄ e o Ti(OEt)₄ em 2-PrOH, respectivamente, como precursores de silício e titânio, e o C16TMABr como agente estruturante.

O estudo da influência da velocidade de aquecimento foi executado subdividindo a amostra não calcinada, TiEP16-30nc, em fracções equitativas as quais foram posteriormente calcinadas utilizando velocidades de aquecimento de 1, 3 e 12 Kmin⁻¹, mantendo-se constante o tempo de 15 horas à temperatura final de calcinação, 823K. O efeito do tempo de calcinação foi estudado monitorizando algumas das amostras calcinadas com diferentes velocidades de aquecimento no final de distintos ciclos de calcinação.

A designação das amostras e as condições experimentais utilizadas apresentam-se na tabela 6.14. Assim, por exemplo, a amostra TiEP16-30 1-2 foi calcinada à temperatura final de 823K durante dez horas a qual foi atingida usando uma velocidade de aquecimento de 1 Kmin⁻¹ (dois ciclos), enquanto que a amostra TiEP16-30 1-3 foi calcinada nas condições anteriormente mencionadas tendo sido o processo repetido três vezes (três ciclos) o que implicou um tempo total à temperatura final de quinze horas.

Tabela 6.14. Velocidade de aquecimento e tempo de calcinação utilizados no processo de calcinação da amostra TiEP16-30nc.

Amostra	v_a / Kmin^{-1}	t_a / h	$t_{\text{cTf}} / \text{h}$	nº de ciclos
TiEP16-30 1-2	1	8,75	10	2
TiEP16-30 1-3	1	8,75	15	3
TiEP16-30 3-2	3	3,00	10	2
TiEP16-30 3-3	3	3,00	15	3
TiEP16-30 12-2	12	0,75	10	2
TiEP16-30 12-3	12	0,75	15	3

v_a . Velocidade de aquecimento.

t_a . Tempo de aquecimento.

t_{cTf} . Tempo total de calcinação à temperatura final.

6.4.2. Velocidade de aquecimento

As amostras TiEP16-30 1-3, TiEP16-30 3-3 e TiEP16-30 12-3 foram usadas para estudar o efeito da velocidade de aquecimento. Assim na figura 6.49 apresentam-se os difractogramas de raios X, obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$ e $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 39,0^\circ$, as isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e respectivas representações α_s , e os espectros de absorção de UV-Vis DR das referidas amostras. Os valores de a_0 calculados a partir dos difractogramas de raios X e os resultados da análise das isotérmicas de azoto a 77K obtidos pelos métodos α_s e BET figuram na tabela 6.15.

Novamente, quer as isotérmicas de adsorção de azoto a 77K quer os difractogramas de raios X determinados nas amostras TiEP16-30 obtidas com diferentes velocidades de calcinação são representativos dos materiais do tipo MCM-41. A forma das referidas isotérmicas, classificadas como do tipo IV ou IVc, nomeadamente, a gama estreita de valores de p/p^0 a que está confinado o degrau correspondente à condensação capilar do azoto nos mesoporos e a reversibilidade do patamar a pressões relativas elevadas são mais uma vez indicativas da uniformidade do tamanho de poro e da inexistência de mesoporosidade secundária o que indicia a existência de partículas de morfologia regular. Estas observações aliadas aos quatro picos de difracção exibidos pelos difractogramas de raios X das referidas amostras, e os quais podem ser atribuídos aos planos (100), (110), (200) e (210) num arranjo hexagonal de poros cilíndricos e uniformes, são indicativos de uma boa regularidade do sistema poroso confirmando, mais uma vez, a presença de materiais com elevada ordem estrutural.

A análise mais detalhada das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, figura 6.49 (c), evidencia a sobreposição, quase total, das mesmas para valores de pressão relativa inferiores a 0,35 e o paralelismo do patamar localizado, aproximadamente, entre $0,35 < p/p^0 < 1$, permitindo afirmar que as amostras obtidas com diferentes taxas de aquecimento apresentam valores similares de área superficial total, A_s , raio de poro, r_p , e de área externa A_{ext} , diferindo, ligeiramente, no que respeita ao valores de volume de poro, V_p . Contudo, de acordo com os valores apresentados na tabela 6.15 e apesar das diferenças em causa não serem muito significativas, é possível destacar a amostra TiEP16-30 3-3 por exibir o maior valor de área específica superficial total, A_s , e de volume poroso, V_p .

Os difractogramas de raios X obtidos nas amostras em causa, figura 6.49 (a) e (b) são praticamente coincidentes indicando que as amostras são equivalentes no referente à regularidade da estrutura porosa. Estas observações são corroboradas pelos valores dos parâmetros estruturais apresentados na tabela 6.15.

Adicionalmente as amostras também exibem valores similares de t_s .

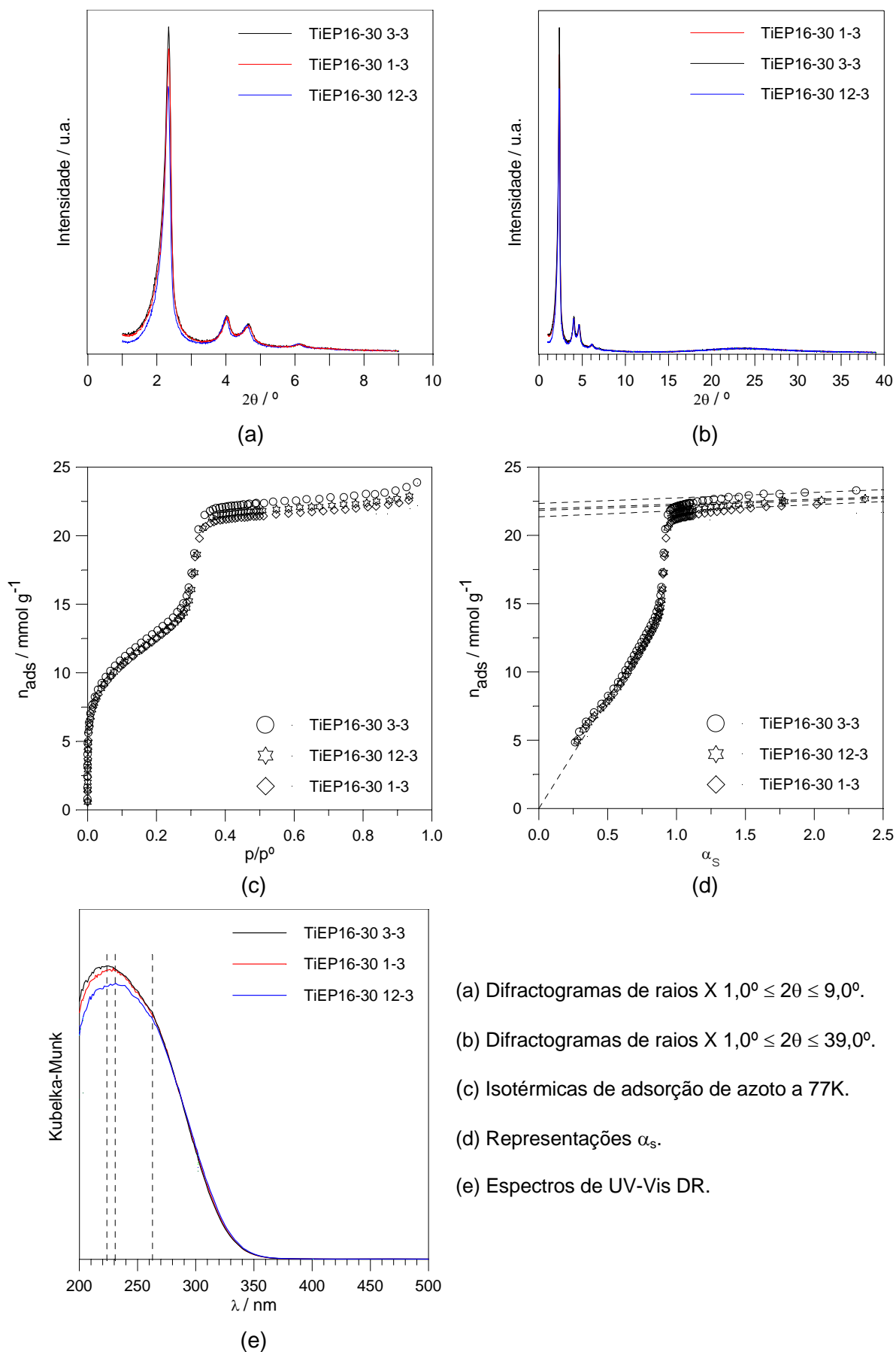


Fig.6.49. Amostra TiEP16-30 calcinadas com diferentes velocidades de aquecimento.

Tabela 6.15. Parâmetros estruturais obtidos a partir da análise dos difractogramas de raios X e das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para as amostras da série TiEP16-30.

Amostra	DRX	Método BET ^(a)		Método α_s ^(a)			$r_p(H)$ ^(a)	t_s ^(b)
	a_0/nm	C_{BET}	A_{BET}/m^2g^{-1}	A_s/m^2g^{-1}	A_{ext}/m^2g^{-1}	V_p/cm^3g^{-1}	$r_p(G)$ /nm	
TiEP16-30 nc	4,65	-	-	-	-	-	-	-
TiEP16-30 1-2	4,39 (5,6)	-	-	-	-	-	-	-
TiEP16-30 1-3	4,38 (5,8)	132	950	989	28	0,74	1,54 1,81	0,74
TiEP16-30 3-2	4,40 (5,4)	-	-	-	-	-	-	-
TiEP16-30 3-3 ^b	4,39 (6,2)	126	1029	1028	26	0,78	1,55 1,83	0,72
TiEP16-30 12-2	4,44 (4,5)	-	-	-	-	-	-	-
TiEP16-30 12-3	4,42 (5,0)	121	1000	996	23	0,76	1,56 1,84	0,73

(Valor de contracção do parâmetro da célula unitária, a_0 , expresso em percentagem).

^(a) Valores obtidos usando $\sigma_{N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$ e $\rho_{N_2} = 0,808 \text{ gcm}^{-3}$.

^(b) Valores calculados considerando o $r_p(H)$ corrigido [$r_p(H)_{corr} = (0,162/0,137) * r_p(H)$].

^b Valores apresentados na série TiEP.

Os espectros de UV-Vis DR correspondentes às amostras TiEP16-30 1-3, TiEP16-30 3-3 e TiEP16-30 12-3, figura 6.49 (e), e à semelhança dos espectros das amostras da série TiEP obtidas com uma razão molar de síntese $Si/Ti \geq 30$, apresentam uma banda larga de absorção com um máximo a aproximadamente 225 nm. A amostra calcinada com uma velocidade de 12 Kmin^{-1} apresenta um desvio, pouco significativo, no máximo de absorção o qual se situa a cerca de 232 nm. Esta banda, tal como já foi anteriormente referido, é indicativa da presença de titânio isolado e incorporado na estrutura do titanossilicato com coordenação quatro podendo apresentar-se na forma tetrapodal, $Ti(OSi)_4$, ou na forma tripodal, $Ti(OH)(OSi)_3$. Mais uma vez a presença, em todas as amostras, de um ombro a 260-270 nm reflecte a coexistência de titânio isolado e penta ou hexacoordenado devido, provavelmente, à inserção de moléculas de água. A inexistência de espécies de titânio parcialmente polimerizadas, dímeros ou oligómeros contendo ligações Ti-O-Ti não pode ser excluída uma vez que géis amorfos de TiO_2-SiO_2 exibem bandas de absorção na região intermédia dos 250-330 nm. A ausência da banda

de absorção localizada a aproximadamente 330 nm é prova inequívoca da inexistência da fase cristalina do TiO₂, anatase, e, conseqüentemente, que o titânio coordenado octaetricamente e extra-rede não figura em nenhuma das amostras da série TiEP16-30. Este facto aliado à existência de um máximo de absorção a 225 nm significa indubitavelmente que uma quantidade significativa de titânio está isolada e tetracoordenada nas referidas amostras de Ti-MCM-41.

De acordo com a figura 6.49 (e) é ainda possível verificar que a banda de absorção com o máximo localizado a aproximadamente a 225 nm apresenta uma maior intensidade nos espectros correspondentes às amostras TiEP16-30 1-3 e TiEP16-30 3-3 o que evidencia uma quantidade superior de titânio isolada e tetracoordenada nas referidas amostras.

Os resultados obtidos demonstram que a utilização de diferentes velocidades de aquecimento no processo de calcinação, de acordo com a metodologia experimental definida, não parece influenciar de forma significativa nem a formação dos grupos silanol e/ou titanol superficiais, causada pela remoção das moléculas de agente estruturante, nem a sua posterior desidroxilação, por efeito térmico, no sentido da formação de ligações Si-O-Si(Ti). Assim, o incremento progressivo da temperatura de calcinação promove, aparentemente, um grau de condensação das espécies silicato ou titanossilicato, na estrutura dos materiais estudados, similar e independente da taxa de aquecimento como a mesma é atingida, traduzido pela similaridade dos principais parâmetros de caracterização estrutural apresentados na tabela 6.15. No entanto é de salientar que a utilização da velocidade de aquecimento de 3 Kmin⁻¹ conduz à obtenção de um material Ti-MCM-41 com valores de A_s e V_p ligeiramente superiores.

Por outro lado os resultados obtidos por espectroscopia de UV-Vis DR demonstram que a utilização de velocidades de aquecimento mais baixas proporcionam uma maior quantidade de titânio isolado e tetracoordenado nos materiais Ti-MCM-41. Tal facto é provavelmente devido ao maior tempo de aquecimento a que as amostras estão sujeitas o qual deverá proporcionar uma maior desidroxilação dos grupos silanol e/ou titanol superficiais e conseqüentemente promover a incorporação de titânio.

6.4.3. Tempo de calcinação

O efeito do tempo de calcinação nas propriedades estruturais e na natureza e coordenação do titânio presente nas amostras da série TiEP16-30 foi efectuado monitorizando as amostras calcinadas com uma taxa de aquecimento de 1, 3 e 12 Kmin⁻¹ após o segundo e terceiro ciclos, recorrendo simultaneamente às técnicas de DRX e UV-Vis DR.

Os valores de a_0 calculados a partir dos difractogramas de raios X figuram na tabela 6.15. Verifica-se, para todas as amostras, uma ligeira diminuição dos valores do parâmetro da célula unitária, a_0 , do segundo para o terceiro ciclo de calcinação. Apesar da diferença de valores de a_0 ser praticamente irrelevante a mesma é consistente com a contração da célula unitária das amostras de Ti-MCM-41 por acção de mais um ciclo de calcinação.

Na figura 6.50 (a) e (b) apresentam-se, respectivamente, os espectros de absorção de UV-Vis DR das amostras TiEP16-30 1 e TiEP16-30 12 submetidas diferentes tempos de calcinação. Os espectros de absorção das amostras submetidas a menor tempo de calcinação, são análogos aos das correspondentes TiEP16-30 3-3 e TiEP16-30 12-3 no que respeita ao posicionamento das bandas de absorção, situadas a aproximadamente 225 e 260-270 nm, e à ausência da banda a 330 nm. A principal diferença reside na menor intensidade da banda localizada a 225 nm o que demonstra uma menor quantidade de titânio isolado e tetracoordenado nas referidas amostras.

Considerando que a incorporação do titânio na estrutura dos materiais do tipo MCM-41 é promovida pela desidroxilação dos grupos silanol e/ou titanol superficiais, é lógico que, um aumento do tempo de calcinação possa conduzir a uma saída progressivamente maior dos referidos grupos e, conseqüentemente, favorecer a incorporação de titânio.

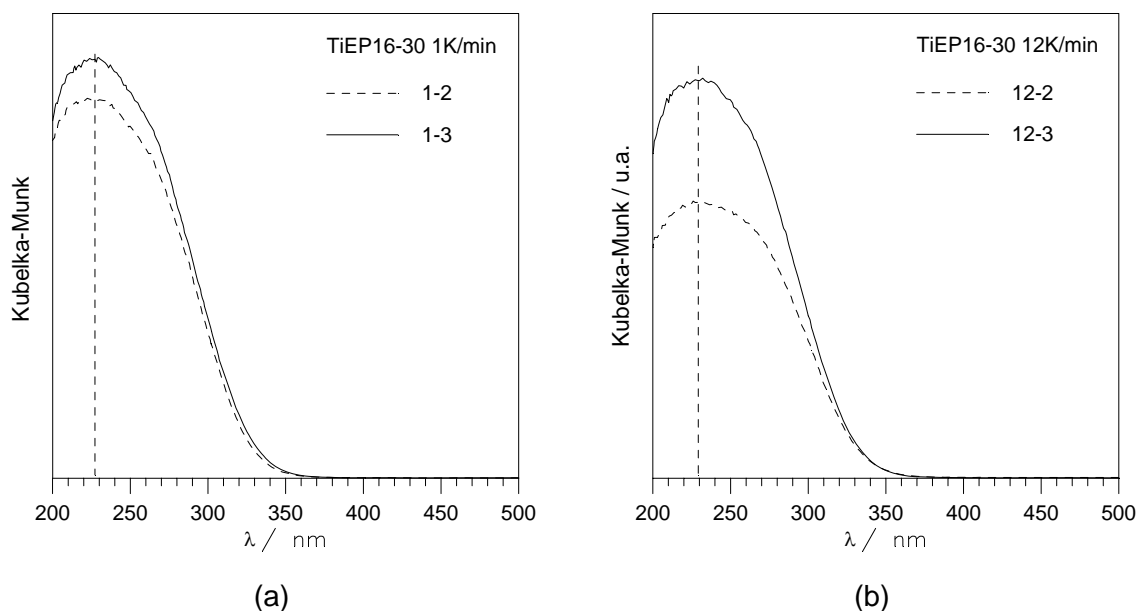


Fig.6.50 Espectros de absorção de UV-Vis DR das amostras submetidas a diferentes tempos de calcinação.

(a) TiEP16-30 1.

(b) TiEP16-30 12.

6.4.4. Conclusões

Os resultados do estudo efectuado permitem concluir que a utilização de diferentes velocidades de aquecimento no processo de calcinação, 1, 3 e 12 Kmin^{-1} , de acordo com a metodologia experimental definida, não influenciou de forma significativa as propriedades estruturais das amostras da série TiEP16-30. No entanto, e no sentido de obter materiais com maior teor de titânio isolado e tetracoordenado devem ser utilizadas preferencialmente as taxas de aquecimento mais baixas. No que respeita ao tempo de calcinação pode concluir-se que a realização de um terceiro ciclo de calcinação não conduziu a alterações expressivas do valor do parâmetro da célula unitária, em relação ao segundo ciclo, mas promoveu a incorporação do titânio na estrutura das amostras em estudo.

Assim e face ao anteriormente exposto devem ser seleccionados, para o processo de calcinação, velocidades de aquecimento mais baixas, 1 ou 3 Kmin^{-1} , e tempos de calcinação correspondentes a três ciclos visando a obtenção de materiais Ti-MCM-41 de elevada qualidade estrutural e com maior teor de titânio incorporado na matriz do titanossilicato. Por questões económicas é obviamente preferível a utilização da taxa de aquecimento de 3 Kmin^{-1} uma vez que diminui o tempo de aquecimento, de 8,75 para 3 horas, necessário para se atingir a temperatura final do processo de calcinação.

7. Estabilidade térmica dos materiais Ti-MCM-41 e Si-MCM-41

7.1. Introdução

A aplicação industrial e tecnológica dos materiais Ti-MCM-41, nomeadamente a sua utilização como catalisadores, suportes de catalisadores e adsorventes, pressupõe que estes exibam estabilidade estrutural, designadamente, estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica [2,59,215,218,233,242,243,245].

Com o objectivo de avaliar a estabilidade térmica dos materiais Ti-MCM-41 e, simultaneamente, estudar o efeito do aumento da temperatura de calcinação na evolução da estrutura porosa e na regularidade estrutural, foram seleccionadas amostras com diferentes razões molares Si/Ti das séries TiE16, TiEP16, TiE18 e TiEP18, isto é, amostras preparadas segundo o novo processo realizado à temperatura ambiente a partir do $\text{Si}(\text{OEt})_4$ como fonte de silício, do $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ como fonte de titânio, por adição directa ou em solução de 2-PrOH, do C16TMABr ou do C18TMABr como agentes estruturantes e de amónia como catalisador.

Paralelamente, e visando a comparação directa relativamente à introdução de titânio, efectuou-se o mesmo tipo de estudo nos materiais mesoestruturados constituídos unicamente por sílica. Para tal foram usadas as amostras Si16 e Si18 preparadas utilizando os brometos de hexa- e octadeciltrimetilamónio, como agentes estruturantes, e de acordo com o procedimento experimental descrito em 5.2.

Os estudos de estabilidade térmica foram efectuados numa mufla Carbolite, modelo ELF11/6, por calcinação das amostras em ar entre 823 e 1373K usando uma velocidade de aquecimento 3 Kmin^{-1} .

A amostra TiEP16-10 foi calcinada por duas vias distintas, nomeadamente, por calcinação directa da amostra contendo o agente estruturante até à temperatura em estudo, conforme o descrito em 4.7, via A, e efectuando sucessivos processos de calcinação a partir da amostra calcinada a 823K até à temperatura final, via B. A amostra Si16 foi calcinada pela via A e as restantes amostras foram calcinadas recorrendo à via B.

Saliente-se que quer a velocidade de aquecimento quer o tempo de permanência à temperatura final de calcinação foram mantidos constantes no processo de calcinação de todas as amostras em estudo.

Atendendo aos resultados obtidos e, mais uma vez, à disponibilidade apenas parcial dos equipamentos, nomeadamente, da mufla e do aparelho de adsorção volumétrico de azoto a 77K, as amostras obtidas pela via A foram caracterizadas por adsorção de azoto a 77K e difracção de raios X, enquanto que as obtidas pela via B apenas foram caracterizadas recorrendo à última técnica mencionada.

7.2. Resultados de difracção de raios X e adsorção de azoto a 77K

7.2.1. Via de calcinação A

Nas figuras 7.1 e 7.2 apresentam-se, respectivamente, os difractogramas de raios X obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$ e $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 39,0^\circ$ das amostras Si16 e TiEP16-10 calcinadas a diferentes temperaturas pela via A, assim como as isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e correspondentes representações α_s . Adicionalmente nas tabelas 7.1 e 7.2 figuram os valores de a_0 , determinados a partir dos difractogramas de raios X, e os resultados da análise das isotérmicas de azoto a 77K, obtidos pelos métodos α_s e BET.

Os difractogramas apresentados permitem identificar quatro picos indexados aos planos (100), (110), (200) e (210) e característicos de uma célula unitária hexagonal, demonstrando, mais uma vez, que tanto a amostra de MCM-41 constituída unicamente por sílica, Si16, como a amostra substituída com titânio, TiEP16-10, apresentam uma estrutura mesoporosa altamente regular após a remoção do surfactante C16TMABr por calcinação a 823K, em ar e pela via A

Para a amostra Si16 a elevada ordem estrutural é mantida até 1073K verificando-se, em seguida, uma diminuição progressiva em função do aumento da temperatura de calcinação traduzida pela diminuição do número de picos dos difractogramas, respectivamente, três e um, para as amostras calcinadas a 1173 e 1223K. A ausência de picos no difractograma da amostra calcinada a 1273K evidencia, de forma inequívoca, o colapso total da estrutura porosa. Para a amostra TiEP16-10 a elevada regularidade do sistema mesoporoso é mantida até 1173K observando-se a destruição total do mesmo aos 1373K.

As figuras 7.1 (a) e 7.2 (a) mostram o deslocamento gradual dos picos de difracção característicos deste tipo de materiais, para valores de 2θ superiores, em função do aumento da temperatura de calcinação. Para as amostras Si16 e TiEP16-10 este incremento é mais pronunciado quando estas são calcinadas, respectivamente, a 1173 e a 1273K.

Os difractogramas obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 39,0^\circ$ para a amostra Si16, figura 7.1 (b), permitem inferir que não há formação de fases cristalinas de SiO_2 em toda a gama de temperatura estudada. Para a amostra TiEP16-10, figura 7.2 (b), verifica-se o aparecimento, para valores de temperatura de calcinação iguais e superiores a 1273K, de um pico localizado a $25,3^\circ$ e o qual é atribuído ao plano (101) da fase cristalina do TiO_2 , anatase [238,246]. É evidente que a calcinação a valores de temperatura de 1373K conduz ao colapso total da estrutura mesoporosa.

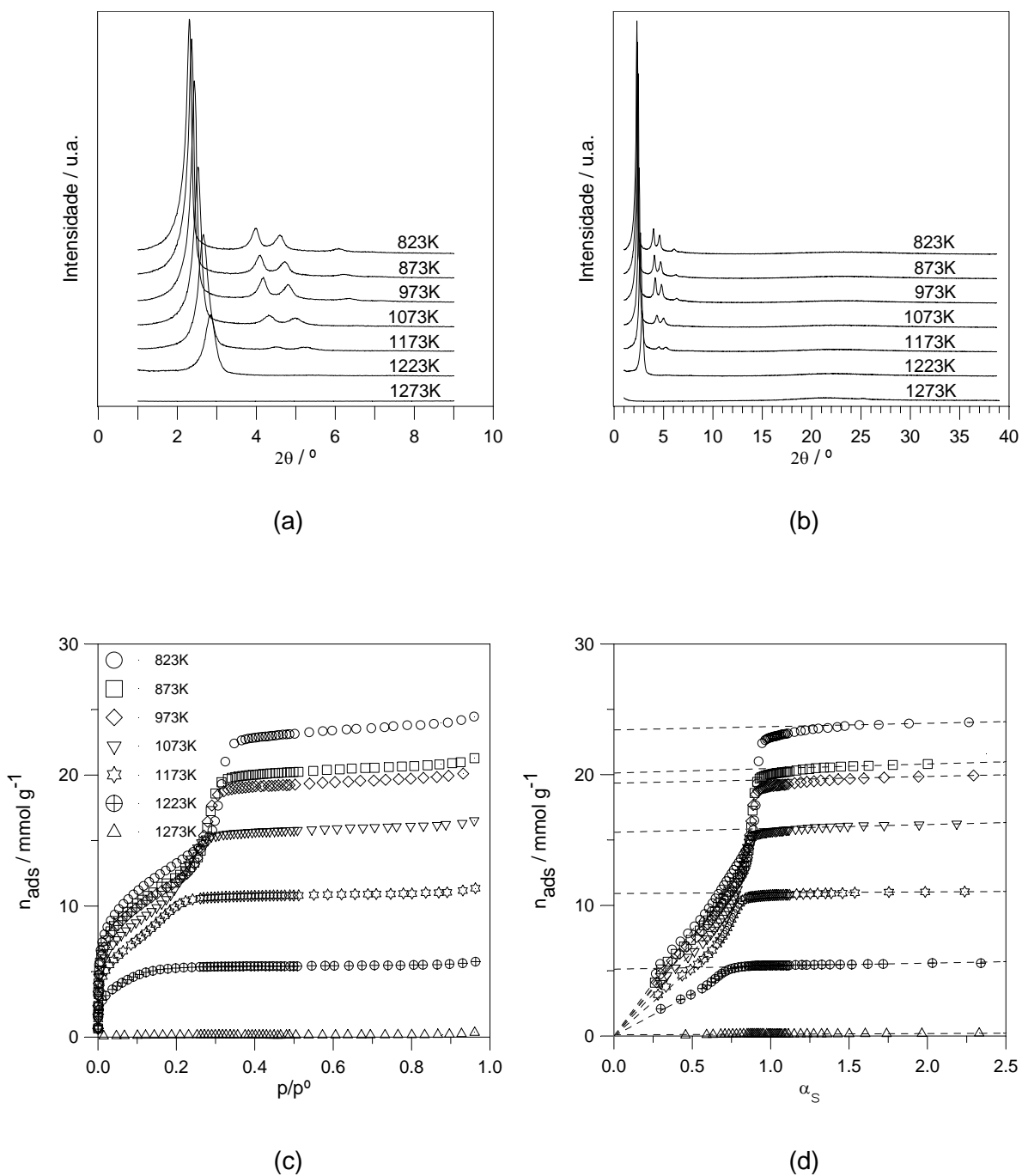


Fig.7.1. Amostra Si66 calcinada a diferentes temperaturas pela via A.

- (a) Difractogramas de raios X $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$. (b) Difractogramas de raios X $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 39,0^\circ$.
 (c) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K. (d) Representações α_s .

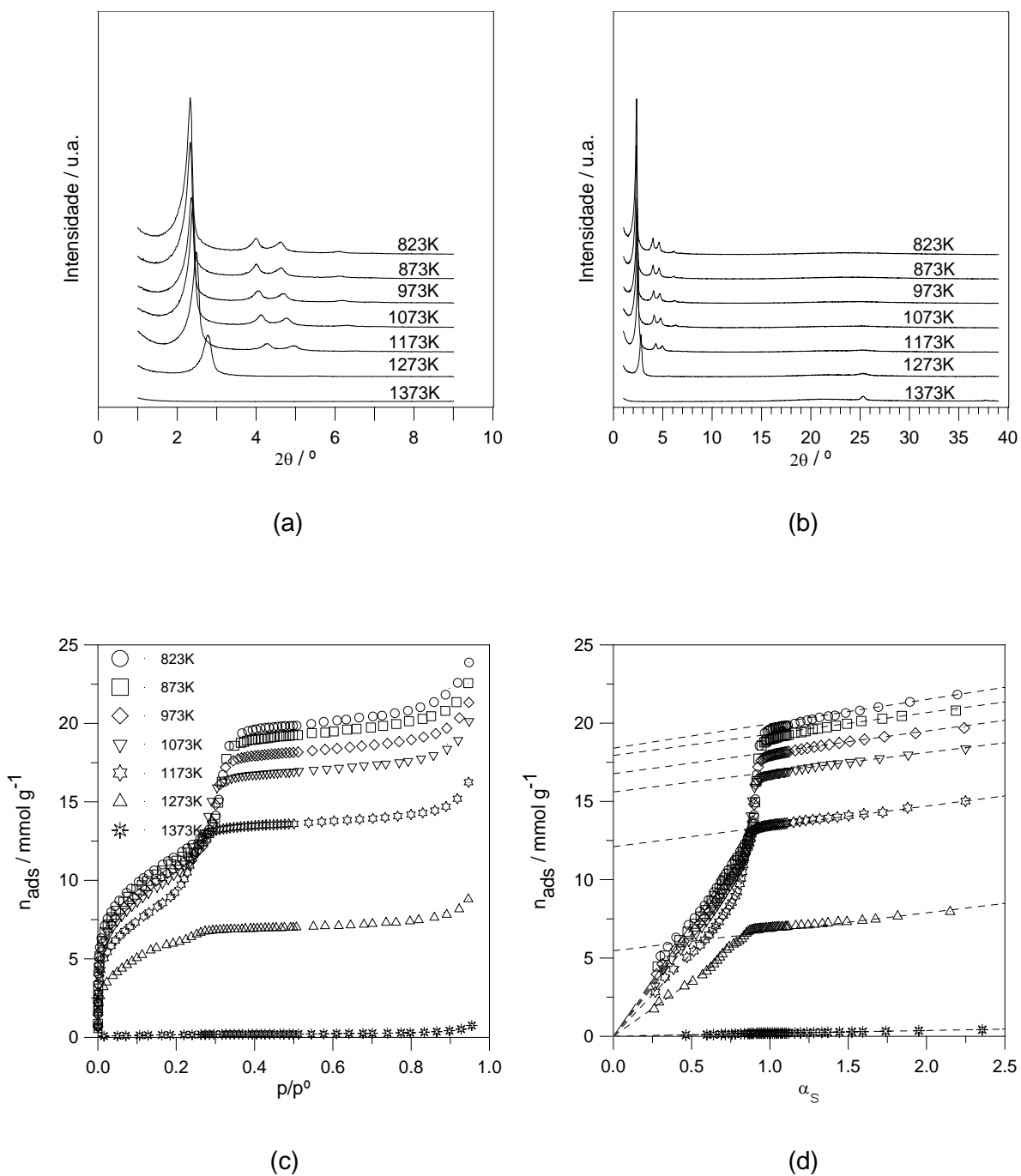


Fig.7.2. Amostra TiEP16-10 calcinada a diferentes temperaturas pela via A.

- (a) Difractogramas de raios X $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$. (b) Difractogramas de raios X $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 39,0^\circ$.
 (c) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K. (d) Representações α_s .

Tabela 7.1. Parâmetros estruturais obtidos a partir da análise dos difractogramas de raios X e das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para a amostra Si16 calcinada a diferentes temperaturas pela via A.

T _{cal} /K	DRX	Método BET ^(a)			Método α_s ^(a)		r _p (H)/nm ^(a)		t _s ^(b)
	a ₀ /nm	C _{BET}	A _{BET} /m ² g ⁻¹	A _S /m ² g ⁻¹	A _{ext} /m ² g ⁻¹	V _p /cm ³ g ⁻¹	r _p (G)/nm	/nm	
nc ^a	4,73	-	-	-	-	-	-	-	
823 ^a	4,44 (6,1)	125	1038	1037	16	0,81	1,59 1,87	0,67	
873	4,33 (8,5)	120	950	947	16	0,70	1,50 1,77	0,78	
973	4,23 (10,6)	121	923	919	16	0,67	1,48 1,71	0,73	
1073	4,07 (14,0)	125	808	809	16	0,54	1,37 1,57	0,83	
1173	3,88 (18,0)	112	675	668	16	0,37	1,13 1,36	1,21	
1223	3,59* (24,1)	83	448	443	15	0,18**	-	-	
1273	-	54	12	-	-	-	-	-	

Tabela 7.2. Parâmetros estruturais obtidos a partir da análise dos difractogramas de raios X e das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para a amostra TiEP16-10 calcinada a diferentes temperaturas pela via A.

T _{cal} /K	DRX	Método BET ^(a)			Método α_s ^(a)		r _p (H)/nm ^(a)		t _s ^(b)
	a ₀ /nm	C _{BET}	A _{BET} /m ² g ⁻¹	A _S /m ² g ⁻¹	A _{ext} /m ² g ⁻¹	V _p /cm ³ g ⁻¹	r _p (G)/nm	/nm	
nc ^b	4,61	-	-	-	-	-	-	-	
823 ^b	4,42 (4,1)	129	918	921	100	0,64	1,56 1,77	0,73	
873	4,41 (4,3)	122	886	882	88	0,62	1,56 1,76	0,72	
973	4,35 (5,6)	124	839	838	87	0,58	1,55 1,71	0,68	
1073	4,28 (7,2)	122	799	798	84	0,54	1,51 1,66	0,71	
1173	4,12 (10,6)	125	679	680	83	0,42	1,41 1,50	0,79	
1273	3,68* (20,2)	120	450	449	78	0,19	1,02 1,05	1,27	
1373	-	84	12	-	-	-	-	-	

(Valor de contracção do parâmetro da célula unitária, a₀, expresso em percentagem).

* Valores de a₀ calculados a partir de d₁₀₀.

** Volume correspondente aos microporos secundários.

^(a) Valores obtidos usando $\sigma_{N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$ e $\rho_{N_2} = 0,808 \text{ gcm}^{-3}$.

^(b) Valores calculados considerando o r_p(H) corrigido [$r_{p(H)corr} = (0,162/0,137) \cdot r_p(H)$].

^a Valores apresentados na série Si. ^b Valores apresentados na série TiEP.

A análise das figuras 7.1 (c) e 7.2 (c) permite verificar que, após a remoção do surfactante C16TMABr por calcinação a 823K, em ar e pela via A, as amostras Si16 e TiEP16-10 apresentam isotérmicas de adsorção de azoto a 77K do tipo IVc, características dos materiais MCM-41.

O aumento progressivo da temperatura de calcinação conduz a um ligeiro deslocamento do degrau característico da condensação capilar do azoto nos mesoporos para valores de pressão relativa menores traduzindo um decréscimo de raio de poro e corroborando os resultados de difracção de raios X. De facto, e como já tinha sido anteriormente referido, os difractogramas evidenciam, principalmente, uma translação do pico mais intenso (100) para valores de 2θ superiores, o que corresponde a uma diminuição do espaçamento d_{100} , que é consistente com a diminuição da dimensão do poro e/ou aumento da espessura das paredes dos mesmos. Adicionalmente, a diminuição gradual da amplitude e da verticalidade do referido degrau são indicativos do decréscimo progressivo do volume poroso e do aumento da dispersão a dimensão dos poros, em função do aumento da temperatura de calcinação.

No caso da amostra Si16 é interessante notar que a alteração da temperatura de calcinação de 1173 para 1223K induz a uma modificação da forma das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, do tipo IVc para o tipo I, indiciando a presença de microporosidade secundária. Yu e colaboradores [247], e, Chen e Wang [248] reportam o mesmo tipo de alteração para amostras de Si-MCM-41 preparadas por via hidrotérmica após calcinação em ar a 1273K e durante o período correspondente a uma hora.

7.2.1. Via de calcinação B

Nas figuras 7.3 e 7.4 apresentam-se os difractogramas de raios X, obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$, respectivamente, para as amostras das séries TiE16/TiEP16 e TiE18/TiEP18 calcinadas a diferentes temperaturas pela via B. Os valores de a_0 , calculados a partir dos difractogramas de raios X, figuram nas tabelas 7.3 e 7.4.

À semelhança do observado para as amostras Si16 e TiEP16-10 os difractogramas apresentados nas figuras 7.3 e 7.4, referentes às amostras de Ti-MCM-41 e Si18 calcinadas a 823K por recurso à via B, também apresentam os quatro picos característicos dos materiais mesoporosos com estrutura hexagonal altamente regular. A amostra TiEP18-5 constitui a única exceção, no entanto, a presença de três picos no correspondente difractograma é indicativa de uma boa regularidade estrutural.

Mais uma vez a elevada regularidade estrutural da amostra de MCM-41 puramente siliciosa, Si18, é mantida até 1073K verificando-se o colapso total do edifício mesoporoso quando é atingida a temperatura de calcinação de 1273K.

Na generalidade e no que respeita aos materiais Ti-MCM-41 constata-se que as amostras preparadas com razão molar $\text{Si/Ti} \leq 10$ exibem a elevada regularidade estrutural até 1273K, enquanto que, as substituídas com menor teor de titânio, amostras TiEP16-50 e TiEP18-100, apresentam uma diminuição da ordem estrutural a esse valor de temperatura de calcinação. Invariavelmente a estrutura mesoporosa de todas as amostras de Ti-MCM-41 estudadas colapsa a 1373K.

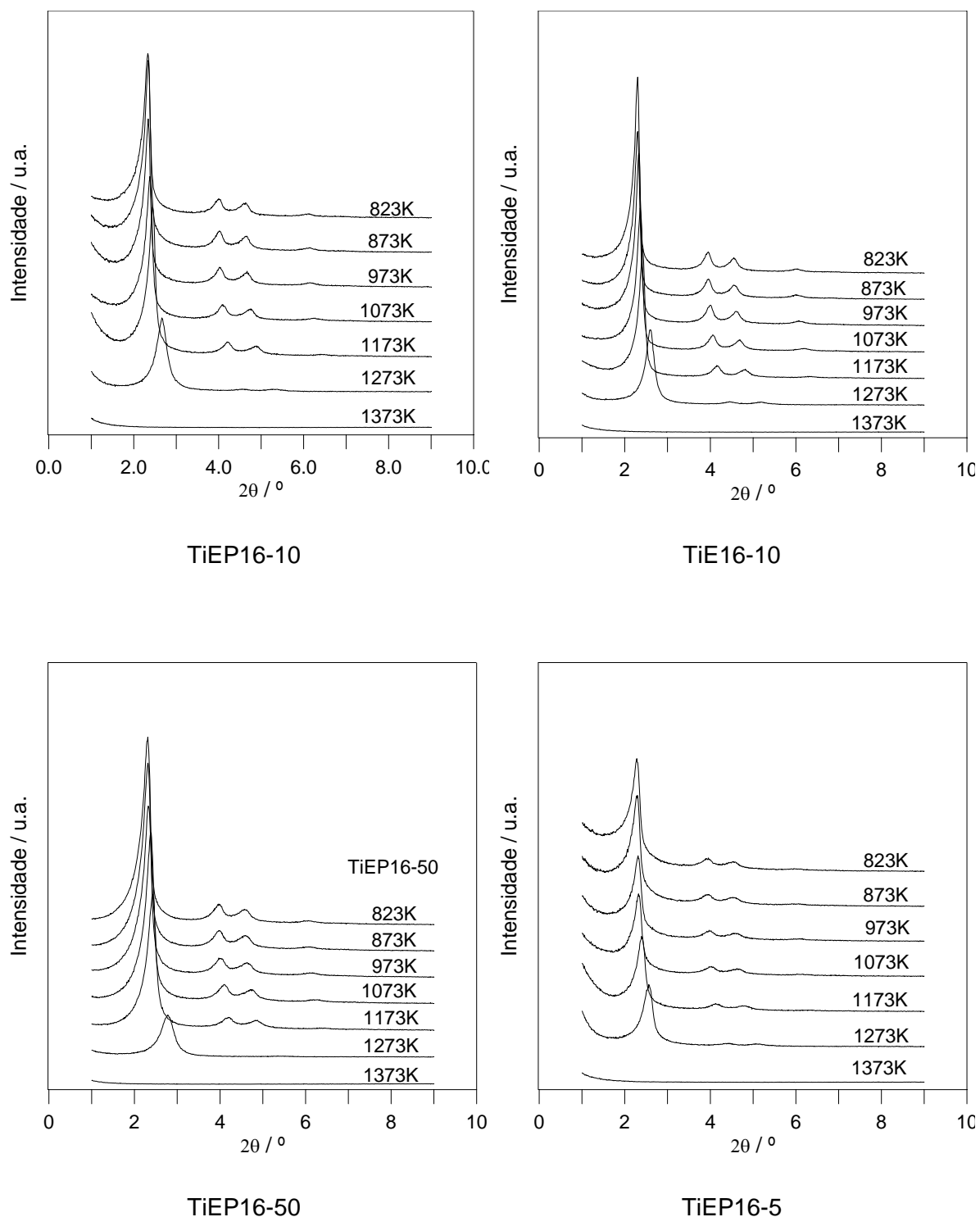


Fig.7.3. Diffractogramas de raios X, obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$, das amostras das séries TiE16 e TiEP16 calcinadas a diferentes temperaturas pela via B.

7. Estabilidade térmica dos materiais Ti-MCM-41 e Si-MCM-41

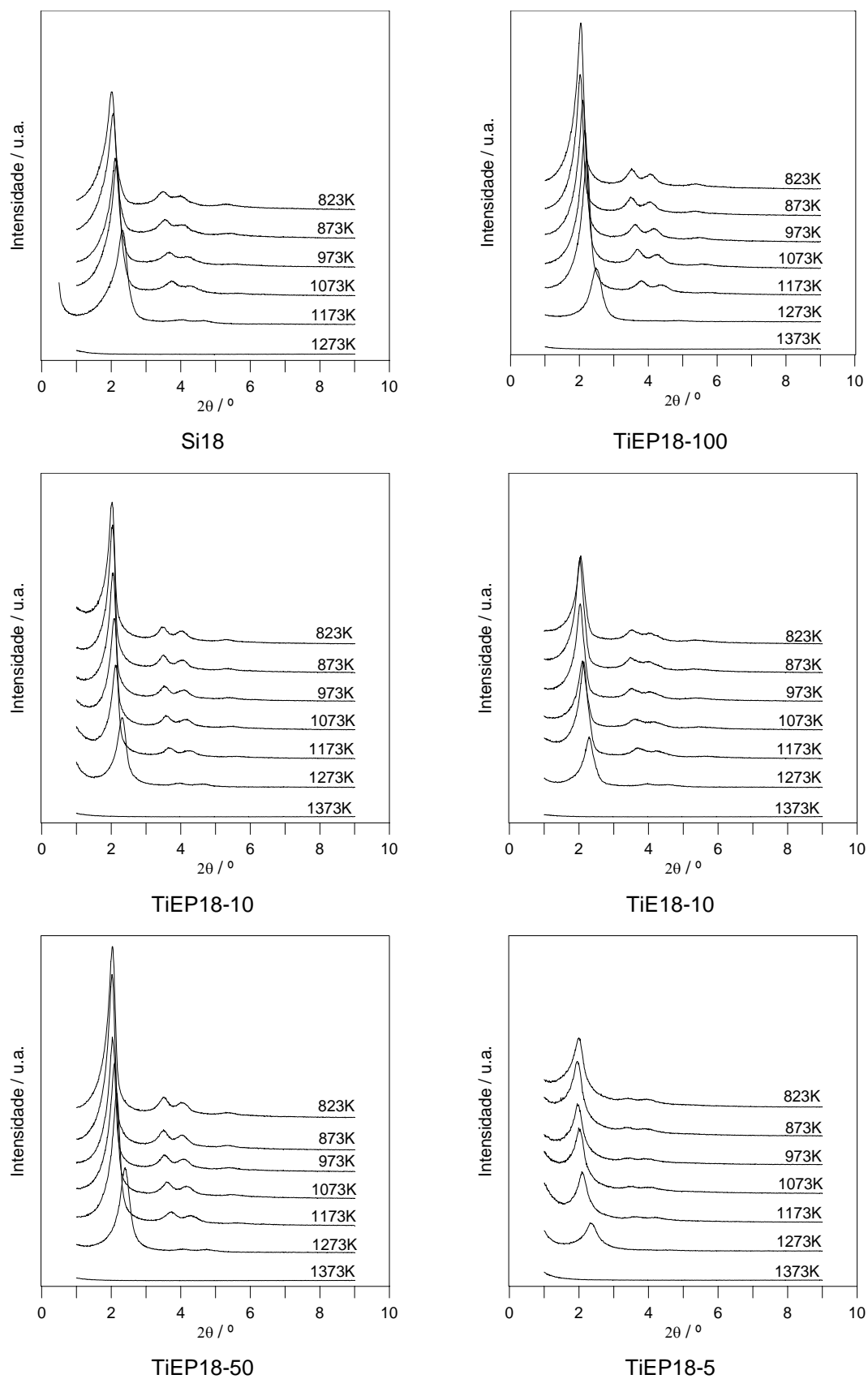


Fig.7.4. Diffractogramas de raios X, obtidos entre $1,0^{\circ} \leq 2\theta \leq 9,0^{\circ}$, da amostra Si18 e das amostras das séries TiE18 e TiEP18 calcinadas a diferentes temperaturas pela via B.

Tabela 7.3. Efeito do aumento da temperatura de calcinação no valor do parâmetro de célula unitária, a_0 , dos materiais de Ti-MCM-41 preparados a partir do C16TMABr e calcinados pela via B.

Amostra \downarrow T_{cal}/K	a_0 / nm			
	TiEP16-50	TiEP16-10	TiE16-10	TiEP16-5
-	4,59	4,61	4,69	4,75
823	4,45 (3,1)	4,41 (4,3)	4,48 (4,5)	4,49 (5,5)
873	4,44 (3,3)	4,40 (4,6)	4,47 (4,7)	4,49 (5,5)
973	4,41 (3,9)	4,38 (5,0)	4,42 (5,8)	4,44 (6,5)
1073	4,31 (6,1)	4,31 (6,5)	4,35 (7,2)	4,40 (7,4)
1173	4,22 (8,1)	4,19 (9,1)	4,25 (9,4)	4,27 (10,1)
1273	3,67* (20,0)	3,82 * (17,1)	3,95 (15,8)	4,03 (15,2)
1373	-	-	-	-

Tabela 7.4. Efeito do aumento da temperatura de calcinação no valor do parâmetro de célula unitária, a_0 , dos materiais de Ti-MCM-41 preparados a partir do C18TMABr e calcinados pela via B.

Amostra \downarrow T_{cal}/K	a_0 / nm					
	Si18	TiEP18-100	TiEP18-50	TiEP18-10	TiE18-10	TiEP18-5
-	5,37	5,15	5,18	5,22	5,26	5,36
823	5,09 (5,2)	5,05 (1,9)	5,05 (2,5)	5,07 (2,9)	5,07 (3,6)	5,23 (2,4)
873	5,00 (6,9)	5,02 (2,5)	5,04 (2,7)	5,04 (3,4)	5,02 (4,6)	5,16 (3,7)
973	4,83 (10,1)	4,88 (5,2)	5,00 (3,5)	4,99 (4,4)	5,02 (4,4)	5,16 (3,7)
1073	4,76 (11,4)	4,77 (7,4)	4,89 (5,6)	4,93 (5,6)	4,90 (6,8)	5,05 (5,8)
1173	4,38 (18,4)	4,65 (9,7)	4,75 (8,3)	4,80 (8,0)	4,79 (8,9)	4,88 (9,0)
1273	-	4,09* (20,6)	4,30 (17,0)	4,42 (15,3)	4,46 (15,2)	4,33* (19,2)
1373	-	-	-	-	-	-

(Valor de contração do parâmetro da célula unitária, a_0 , expresso em percentagem)* Valor de a_0 calculado a partir de d_{100} .

7.3. Efeito do aumento da temperatura de calcinação

7.3.1. Parâmetro da célula unitária

Os resultados obtidos para as amostras em estudo permitem verificar que quer o processo de calcinação directa das amostras contendo o agente estruturante até à temperatura em estudo, via A, quer o processo de calcinação das amostras a 823K e subsequente incremento da temperatura de calcinação, via B, conduzem a uma diminuição gradual dos valores de parâmetro da célula unitária, a_0 . Tal facto traduz a contracção da estrutura dos materiais Si- e Ti-MCM-41 como consequência da remoção do agente estruturante e/ou do aumento da temperatura de calcinação.

Os presentes resultados são consistentes com as propriedades superficiais dos materiais em estudo. De acordo com um estudo efectuado Zhao e colaboradores [42], baseado em técnicas de ^{29}Si CP/MAS NMR, FTIR, TPD-piridina e TGA, e, na similaridade estrutural existente entre paredes dos materiais Si-MCM-41 e a sílica amorfa, é possível identificar três tipos de grupos silanol, SiOH, designados por (1) simples $(\text{SiO})_3\text{Si-OH}$, (2) ligados por pontes de hidrogénio $(\text{SiO})_3\text{Si-OH-O-Si}(\text{SiO})_3$ e (3) geminais $(\text{SiO})_2(\text{SiOH})_2$ e os quais são apresentados na figura 7.5.

A formação dos grupos silanol superficiais deverá estar relacionada com o mecanismo de formação de materiais mesoporosos ordenados do tipo M41S. Tal como já foi anteriormente referido a síntese de materiais Si-MCM-41 e Ti-MCM-41, baseada na utilização de agregados supramoleculares de moléculas de surfactante organizados numa estrutura de cristal líquido, pressupõe que após ser atingido o grau de condensação suficiente das espécies silicato e/ou tianossilicato as referidas fases liotrópicas sejam removidas no sentido da edificação da estrutura mesoporosa. Refira-se que na generalidade as mesofases de sílica-surfactante (ou sílica/titânia-surfactante) contêm, aproximadamente, 50%, em massa, de agente estruturante [42,203,249-251]. De acordo como esquema apresentado na figura 7.6 a remoção de uma molécula de agente estruturante conduz à formação de um grupo silanol isolado. Por efeito térmico ocorre a desidroxilação dos grupos silanol ligados por pontes de hidrogénio e dos geminais no sentido da formação de ligações siloxano, Si-O-Si, e, simultaneamente, de mais grupos SiOH livres [42,159,252-255]. Adicionalmente, nos materiais contendo titânio, a desidroxilação dos grupos titanol leva à formação de ligações Si-O-Ti.

O incremento progressivo da temperatura de calcinação promove o processo de desidroxilação dos grupos silanol e/ou titanol e, conseqüentemente, o aumento do grau de condensação justificando a contracção gradual da estrutura dos materiais mesoporosos Si- e Ti-MCM-41 estudados.

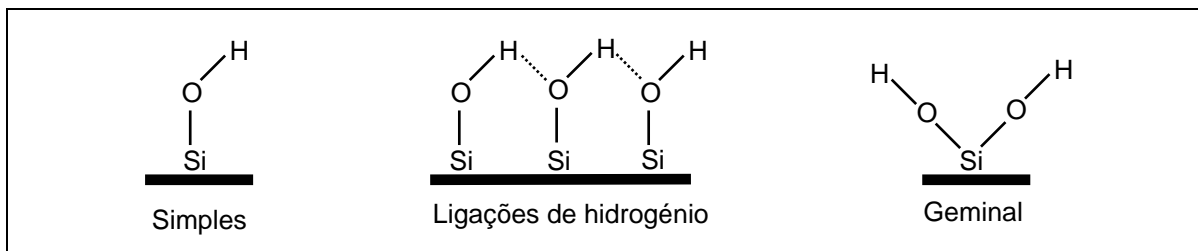


Fig.7.5. Representação esquemática dos tipos de grupos silanol presentes nos materiais Si-MCM-41 [42].

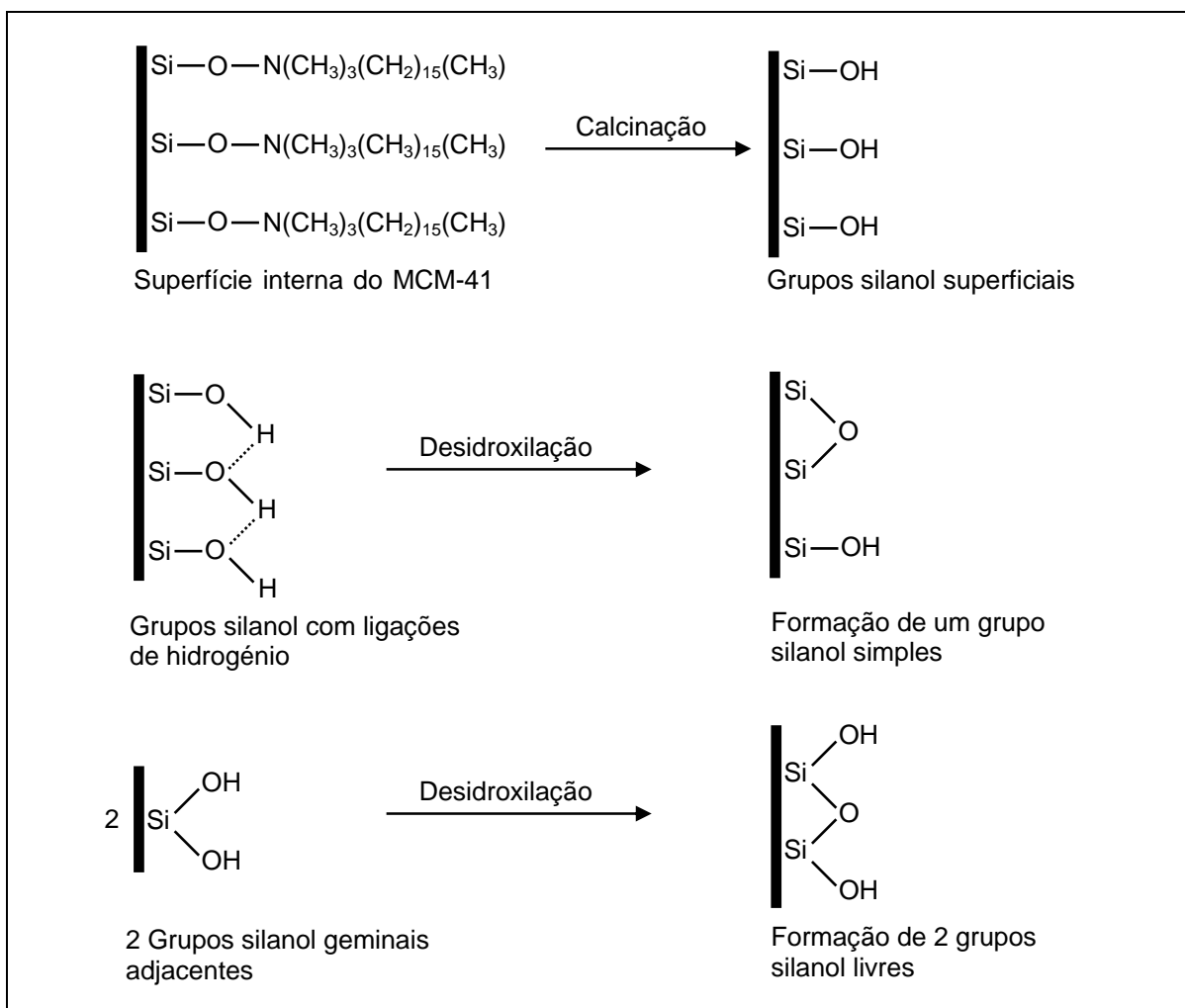


Fig.7.6 Representação esquemática do processo de formação de grupos silanol e subsequente desidroxilação da superfície dos materiais Si-MCM-41 [42].

A figura 7.7 ilustra a diminuição percentual relativa do parâmetro da célula unitária, a_0/a_{0nc} , em função do aumento da temperatura de calcinação para amostras seleccionadas de Si-MCM-41 e de Ti-MCM-41, preparadas a partir do C16TMABr e do C18TMABr.

A análise conjunta referida figura, dos difractogramas apresentados nas figuras 7.1 a 7.3 e das tabelas 7.1 a 7.3 permite estabelecer as seguintes considerações:

. Os materiais Ti-MCM-41 sintetizados a partir do C16TMABr, contendo diferentes razões molares Si/Ti, nomeadamente, 50, 10 e 5 e calcinados pela via B apresentam uma evolução da ordem estrutural, em função do aumento da temperatura de calcinação, praticamente equivalente. A diminuição relativa do valor de a_0 é pouco dependente do teor de titânio presente na amostra não sendo possível estabelecer qualquer tipo de correlação entre os referidos parâmetros;

. As amostras TiE16-10 e TiEP16-10, contendo igual razão molar Si/Ti e obtidas, respectivamente, na ausência e na presença de 2-PrOH exibem comportamentos similares;

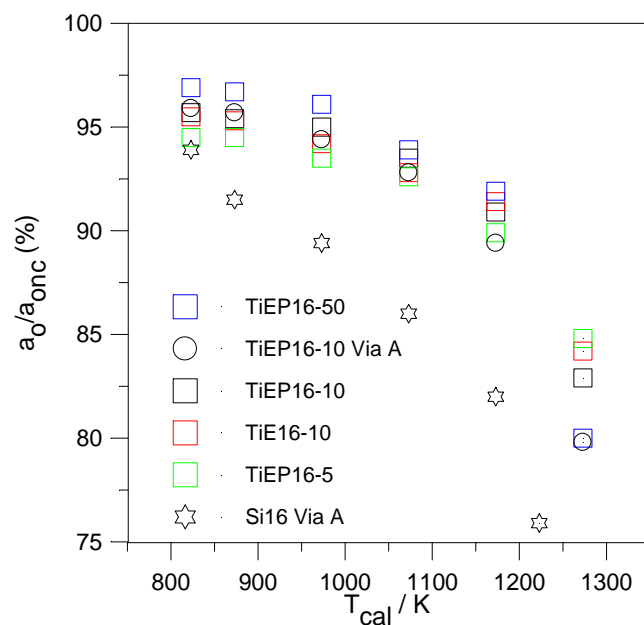
. A amostra preparada a partir do C16TMABr e com uma razão molar de síntese Si/Ti de 50 apresenta a menor diminuição relativa dos valores de a_0 até 1173K;

. As duas vias de calcinação adoptadas A e B conduzem a amostras equivalentes no que respeita à regularidade do sistema poroso e à diminuição relativa do valor de a_0 ;

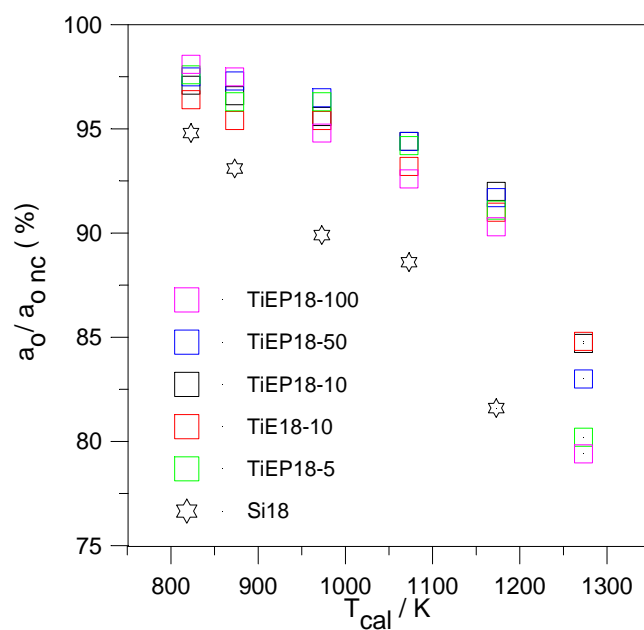
. A amostra constituída unicamente por sílica, Si16, apresenta o valor máximo de diminuição relativa do parâmetro da célula unitária a 1223K enquanto que nas amostras substituídas com titânio o referido valor é observado a 1273K; Adicionalmente, tal como já tinha sido referido, os difractogramas determinados na amostra Si16 a 1223K e na amostra TiEP16-10 a 1273K evidenciam, de forma inequívoca, uma diminuição significativa de ordem estrutural;

Considerações análogas podem ser estabelecidas para as amostras de Ti-MCM-41, preparadas a partir do C18TMABr, tendo por base a análise conjunta das figuras 7.7 (b) e 7.4, e os dados da tabela 7.4.

Paralelamente, confrontando os resultados obtidos para as amostras das séries TiE16/TiEP16 e TiE18/TiEP18 é ainda possível afirmar que a dimensão da cadeia alifática do agente estruturante não influencia a estabilidade térmica dos materiais Si-MCM-41 e Ti-MCM-41.



(a)



(b)

Fig.7.7. Diminuição percentual relativa do parâmetro da célula unitária em função do aumento da temperatura de calcinação para amostras de Si-MCM-41 e de Ti-MCM-41, preparadas a partir dos surfactantes:

(a) C16TMABr.

(b) C18TMABr.

Face ao anteriormente exposto pode concluir-se que as diferentes condições de síntese utilizadas na preparação das amostras Ti-MCM-41 em estudo, nomeadamente o uso de agentes estruturantes com diferente dimensão de cadeia alifática, C16TMABr e C18TMABr, a introdução de diferentes teores de titânio, Si/Ti = 100, 50, 10 e 5 e a adição do $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ puro ou em solução de 2-PrOH, não influenciaram a estabilidade térmica sugerindo que a remoção do agente estruturante e o processo de desidroxilação dos grupos silanol e titanol superficiais e subsequente condensação no sentido da formação de ligações Si-O-Si(Ti) são similares em todas as amostras estudadas.

Na generalidade os materiais Ti-MCM-41 apresentam estabilidade térmica similar, avaliada pela diminuição percentual relativa do parâmetro da célula unitária a_0 e pela diminuição do número de picos exibidos pelo difractograma em função do incremento da temperatura de calcinação. A amostra TiEP16-50 destaca-se por exibir uma estabilidade térmica ligeiramente superior às restantes até valores de temperatura de calcinação iguais ou inferiores a 1173K.

Analogamente a via de calcinação, A ou B, também não influenciou a estabilidade térmica. A via de calcinação B apresenta como principais vantagens a utilização da mesma amostra ao longo de todo o processo e a diminuição dos efeitos nocivos sobre o ambiente em virtude da eliminação do agente estruturante ser apenas efectuada uma única vez.

A menor estabilidade térmica dos materiais Si-MCM-41 face aos Ti-MCM-41 será posteriormente abordada.

7.3.2. Área superficial total e externa, volume poroso e raio de poro

Os resultados obtidos para as amostras calcinadas pela via A permitem avaliar o efeito do aumento da temperatura de calcinação na evolução da estrutura porosa e na regularidade estrutural de materiais do tipo M41S. Verifica-se que, para a mesma amostra, os valores de área superficial total, A_s , volume poroso, V_p , raio de poro, r_p , diminuem com o aumento da temperatura de calcinação enquanto que os valores de espessura das paredes dos poros, t_s , denotam uma tendência aumentativa em função do aumento do referido parâmetro.

Se atentarmos à figura 7.8, a qual ilustra de forma detalhada a variação de A_s , V_p e $r_p(H)$ e de a_0 em função da temperatura de calcinação, é lícito afirmar que a amostra TiEP16-10 exibe uma elevada estabilidade térmica até 1073K, apresentando apenas um decréscimo nos valores de A_s , V_p e $r_p(H)$, relativos aos da amostra calcinada a 823K, de 13,4, 15,6 e 3,2% . Para valores de temperatura superiores a 1073K verifica-se uma diminuição mais abrupta dos parâmetros em causa registando-se o colapso total da estrutura porosa aos 1373K.

Considerando dois intervalos distintos de temperatura de calcinação, 823 - 1073K e 1073 - 1273K, observa-se uma relação linear quer do decréscimo de área superficial total quer da diminuição do volume poroso em função do aumento da temperatura de calcinação. Com base nas equações determinadas e apresentadas na tabela 7.5 é possível calcular o valor de cada um dos referidos parâmetros para o valor de temperatura de calcinação pretendido.

É permissível afirmar que a amostra Si16 exhibe uma elevada estabilidade térmica até 973K apresentando um decréscimo, dos valores de A_s , V_p e $r_p(H)$, respectivamente, de 11,4, 17,3 e 6,9% em relação à amostra calcinada a 823K e análogo ao verificado para a amostra substituída com titânio. O colapso total da estrutura porosa da amostra Si16, tal como já foi anteriormente referido, é observado aos 1273K.

A diminuição dos valores de raio de poro com o aumento da temperatura de calcinação é consistente com a diminuição dos valores de a_0 e com o aumento da espessura das paredes dos poros.

Por outro lado a alteração da forma das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K das amostras TiEP16-10 e Si16 após calcinação, respectivamente, a 1273 e 1223K mostra que, imediatamente antes do colapso total da estrutura porosa, ocorre uma diminuição significativa da dimensão dos mesoporos. Tal facto parece indiciar que o processo de desidroxilação, às temperaturas anteriormente referidas, leva a uma contracção progressiva dos poros e subseqüentemente ao colapso dos canais porosos.

Considerando que nos materiais MCM-41 os poros apresentam geometria cilíndrica verificou-se, com base na relação $V = l\pi r^2$, que a diminuição de V_p , nas amostras TiEP16-10 e Si16, é essencialmente devida à diminuição dos valores de $r_p(H)$.

Relativamente aos valores de espessura das paredes dos poros das amostras TiEP16-10 e Si16 constata-se que, para a mesma temperatura de calcinação, os mesmos não diferem de forma significativa, conseqüentemente, a diferença de estabilidade térmica existente entre a amostra substituída com titânio e amostra constituída unicamente por sílica não pode ser imputada ao parâmetro em causa. Assim, a maior estabilidade térmica apresentada pela amostra Ti-MCM-41 é provavelmente devida ao carácter mais forte das ligações Ti-O-Si face às ligações Si-O-Si e/ou a um maior grau de polimerização das paredes inorgânicas dos materiais substituídos com titânio [102,242,254]. Outra hipótese a considerar relaciona-se com o facto das espécies de titânio poderem preencher eventuais defeitos de rede, na superfície interna dos poros, conferindo, assim, um determinado grau de suporte à mesoestrutura o que, obviamente, conduz ao incremento da estabilidade térmica [77].

7. Estabilidade térmica dos materiais Ti-MCM-41 e Si-MCM-41

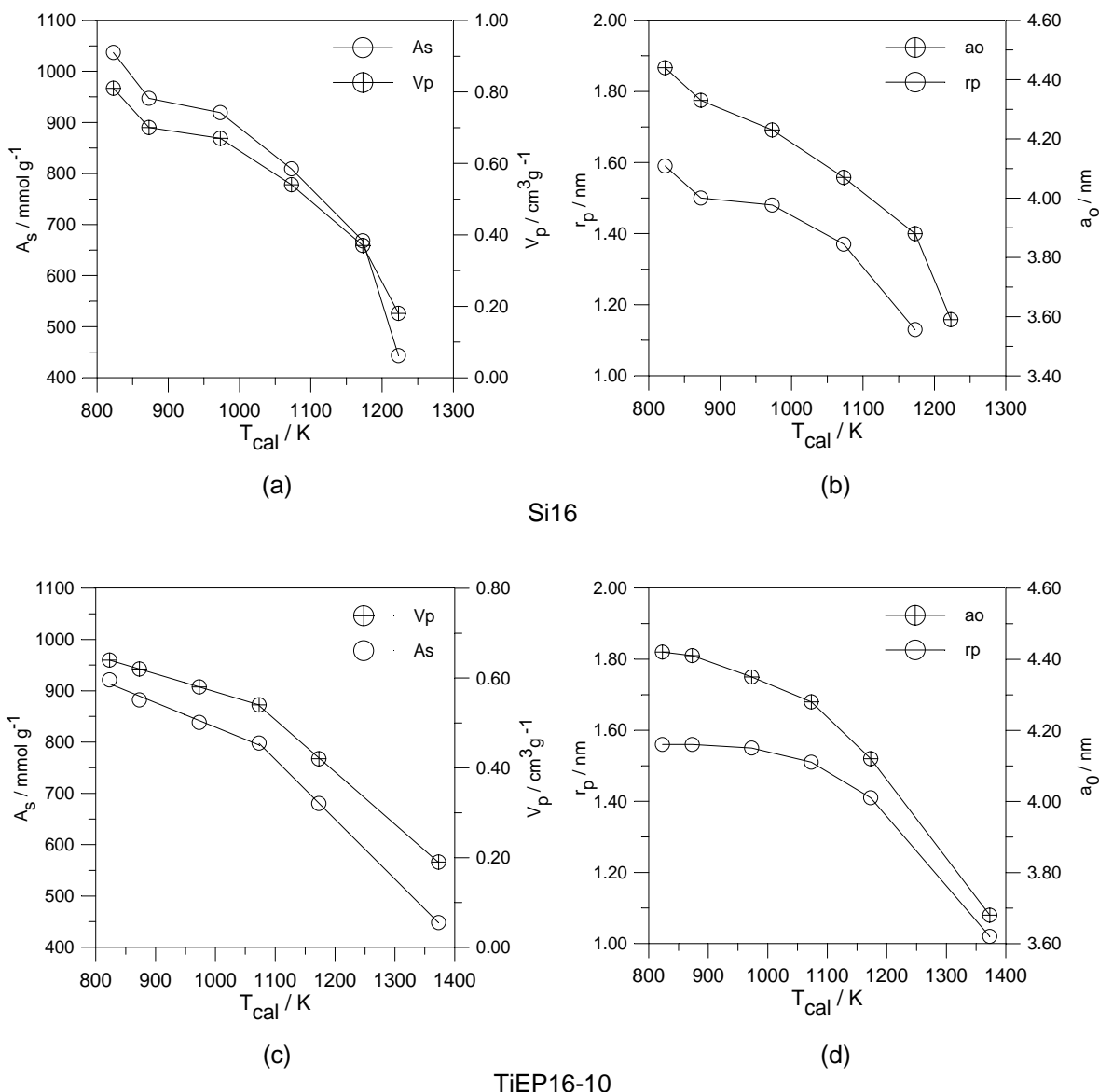


Fig.7.8. Variação dos principais parâmetros de caracterização estrutural em função do aumento da temperatura de calcinação.

Amostra Si16 (a) A_s e V_p (b) $r_p(H)$ e a_0 . Amostra TiEP16-10 (c) A_s e V_p (d) $r_p(H)$ e a_0 .

Tabela 7.5. Variação linear de A_s e V_p , da amostra TiEP16-10, em função do aumento da temperatura de calcinação.

Parâmetro estrutural	Gama de Temperatura / K	
	823 – 1073	1073 – 1273
A_s	$A_s = - 0,4769 T_{cal} + 1306$	$A_s = - 1,1657 T_{cal} + 2048$
V_p	$V_p = - 0,0004 T_{cal} + 0,9692$	$V_p = - 0,0012 T_{cal} + 1,7879$

Os presentes resultados estão parcialmente em desacordo com os reportados por Cassiers *et al* [244] e Lee *et al* [245], referentes a estudos sistemáticos de estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica efectuados em diferentes tipos de materiais mesoporosos, e que sugerem que a estabilidade térmica aumenta com a espessura das paredes dos poros.

A análise comparativa dos resultados obtidos a partir do estudo efectuado com os publicados na bibliografia permite concluir que os materiais Ti-MCM-41 preparados no âmbito do presente trabalho apresentam uma elevada estabilidade térmica.

Embora o número de publicações científicas relativo à estabilidade térmica dos materiais em causa seja extremamente reduzido, estudos semelhantes efectuados por Rhee e Lee [103] reportaram a estabilidade térmica, até 1273K, de materiais Ti-MCM-41 (Si/Ti=39), preparados por via hidrotérmica, segundo um procedimento similar ao descrito por Beck *et al* [5,6] e Corma *et al* [75]. É de referir que o difractograma correspondente ao referido material calcinado a 1273K apresenta apenas um único pico. Posteriormente, Chen *et al* [242] demonstraram o colapso dos materiais Si-MCM-41 e Ti-MCM-41 (Si/Ti = 40), preparados por via hidrotérmica, respectivamente, a 1123 e 1223K. Stone e Davis [189], em materiais Ti-MCM-41 sintetizados segundo o procedimento de Antonelli e Ying [62], verificaram que o aumento da temperatura de calcinação de 473 a 973K provocou uma diminuição drástica na área superficial total dos referidos materiais, de 712 para 90 m²g⁻¹. Finalmente Thieme e Schüth [246] prepararam materiais de titânio mesoporosos pela via não iónica, S⁰N⁰, usando dodecanol como surfactante, os quais revelaram ser termicamente instáveis a valores de temperatura iguais ou superiores a 873K.

7.4. Conclusões

As amostras de Ti-MCM-41 revelaram ser termicamente mais estáveis do que as amostras Si-MCM-41 verificando-se o colapso da estrutura porosa, respectivamente, a 1373 e 1273K. Em ambos os casos pode afirmar-se que estamos na presença de materiais com elevada estabilidade térmica. Adicionalmente, não se verificou influência significativa do procedimento de calcinação, via A ou B, nem das condições de síntese na estabilidade térmica dos referidos materiais.

8. Estudos de adsorção de vapor de água a 298K nos materiais Ti-MCM-41

8.1. Introdução

A estabilidade dos materiais do tipo MCM-41 na presença de vapor de água, à semelhança da estabilidade térmica e mecânica, e tal como já foi anteriormente referido, é indubitavelmente basilar no sentido de potencializar as suas aplicações industriais e tecnológicas, nomeadamente em catálise heterogénea.

É sabido que os materiais Si-MCM-41 apresentam uma degradação estrutural significativa quando sujeitos a água [154,215,218,233,242,244,254,256,257] ou vapor de água [252,258-263] durante um período de tempo consideravelmente prolongado.

A avaliação da estabilidade em relação ao vapor de água à temperatura ambiente tem sido principalmente efectuada pela realização de isotérmicas de adsorção-desadsorção de vapor de água a 298K, por método gravimétrico. Alternativamente, recorrendo a técnicas espectroscópicas e de difracção de raios X, têm sido utilizadas outras metodologias como, por exemplo, introdução de uma determinada pressão de vapor de água numa célula de vácuo [264], saturação com vapor de água e desadsorção, via aumento da temperatura, usando uma célula de alta temperatura [265], imersão em água líquida [242,266], e exposição a soluções de sais saturadas [182,259]. A primeira técnica, apesar de fornecer resultados rigorosos, é de difícil reprodutibilidade. O segundo método envolve alterações na temperatura e na humidade relativa, permite avaliar a intensidade das interações adsorvato-adsorvente, mas não fornece informação sobre as alterações estruturais que possam ocorrer durante a primeira adsorção. O terceiro método é útil para determinar a quantidade total de material degradado, mas não esclarece acerca do mecanismo de degradação nem da estabilidade relativa de amostras diferentes. A última metodologia apesar de permitir obter, de forma reprodutível, uma gama larga de valores de humidade relativa é extremamente demorada requerendo dias ou semanas para se atingir o estado de equilíbrio [257].

Face ao anteriormente exposto, a realização de isotérmicas de adsorção-desadsorção de vapor de água a 298K, por método gravimétrico, é considerada como a metodologia mais adequada para a avaliação simultânea da estabilidade em relação ao vapor de água, da química superficial e das propriedades estruturais dos materiais M41S [182,262,267]. Saliente-se que esta técnica exige perícia e disponibilidade permanente por parte do experimentalista e é extremamente morosa.

Apesar de existirem diversos trabalhos publicados respeitantes à estabilidade hidrotérmica e à estabilidade em relação ao vapor de água à temperatura ambiente de materiais MCM-41 constituídos unicamente por sílica ou substituídos com alumínio, verifica-se uma grande lacuna relativamente a estudos análogos efectuados em materiais

Ti-MCM-41. De acordo com a pesquisa efectuada presume-se que existam os estudos efectuados por:

. Tatsumi e colaboradores referentes à exposição de amostras de Ti-MCM-41, preparadas com uma razão molar Si/Ti = 100 por substituição isomórfica e por via hidrotérmica, a uma solução aquosa saturada de cloreto de amónio durante um período compreendido entre 0 e 30 dias [259];

. Jaenicke *et al* relativos à imersão de amostras de Ti-MCM-41, obtidas com uma razão molar Si/Ti = 40, também, por substituição isomórfica e por via hidrotérmica, em água destilada, a diferentes temperaturas e durante um período de quatro horas [242];

. Zhao *et al* quer por exposição de uma amostra de Ti-MCM-41, durante o período da noite, a uma mistura contendo uma solução de cloreto de potássio com concentração 1 mol dm^{-3} , quer por, realização de uma isotérmica de adsorção de vapor de água utilizando o método gravimétrico [182];

. Xiao e colaboradores, por tratamento do Ti-MCM-41 em água em ebulição durante 120 horas [268];

. Chatterjee *et al* [137] referentes à determinação da capacidade de adsorção de água de amostras de Ti-MCM-41 preparadas por via hidrotérmica e contendo diferentes teores de titânio;

e, os mais recentes, de Galacho e Carrott, alusivos aos estudos preliminares de adsorção de vapor de água a 298K em materiais Ti-MCM-41 sintetizados à temperatura ambiente [224,269].

O objectivo principal do estudo seguidamente apresentado consiste em avaliar a estabilidade em relação à exposição prolongada ao vapor de água a 298K dos materiais Ti-MCM-41, mais precisamente, em averiguar o efeito na integridade estrutural da interacção específica das moléculas de água com a superfície dos poros e, simultaneamente, avaliar as características hidrofílicas / hidrofóbicas dos referidos materiais. Para tal foram seleccionadas amostras da série TiEP, isto é, amostras preparadas com diferentes razões molares Si/Ti segundo o novo processo realizado à temperatura ambiente a partir do $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ em solução de 2-PrOH, como fonte de titânio, e usando, como agentes estruturantes, os brometos de hexa- e octadeciltrimetilamónio, e, as quais apresentam, obviamente, propriedades estruturais distintas, nomeadamente, A_s , V_p e r_p , função da dimensão da cadeia alifática do surfactante usado e dos diferentes teores de titânio incorporados, mantendo, no entanto, a regularidade estrutural característica deste tipo de materiais.

O estudo da interacção das moléculas de água com estas amostras foi conseguido através da realização de duas isotérmicas consecutivas de adsorção-desadsorção de vapor de água a 298K efectuadas na instalação gravimétrica manual descrita, de forma pormenorizada, em 4.2. Para obter informação adicional acerca das

alterações estruturais que ocorreram durante a adsorção de vapor de água efectuaram-se isotérmicas de adsorção de N₂ a 77K e de vapor de n-pentano a 298K, e difracção de raios X, antes e após os referidos ensaios de adsorção de vapor de água. As isotérmicas de adsorção-desadsorção de n-pentano a 298K foram obtidas em condições análogas às isotérmicas de vapor de água.

Refira-se que no caso da obtenção das isotérmicas de vapor de água a 298K, e analogamente ao verificado para os materiais MCM-41 constituídos unicamente por sílica [262], os tempos de equilíbrio registados entre dois pontos consecutivos eram extremamente elevados o que implicou um período de tempo de, aproximadamente, duas a três semanas para a determinação de cada isotérmica completa, adsorção e desadsorção, totalizando o processo global, para cada amostra, cinco a seis semanas.

A escolha do n-pentano como adsorvivo para a realização de isotérmicas de adsorção-desadsorção a 298K nos materiais Ti-MCM-41 deve-se ao facto de este ser um composto orgânico e fundamenta-se nos estudos efectuados por Carrott *et al* [45] em materiais Si-MCM-41 que revelaram, de forma inequívoca, que a adsorção de azoto a 77K origina volumes de poro superiores aos obtidos por outros adsorvivos, nomeadamente, neopentano, n-hexano, benzeno e metanol, à semelhança do anteriormente verificado em adsorventes microporosos tais como carvões activados e óxidos. Adicionalmente os resultados decorrentes da adsorção de vapores orgânicos, os quais apresentam diferentes formas, dimensões, polaridades e polarizibilidades, podem fornecer informação específica sobre o sistema adsorvente-adsorvato superior à utilização do azoto como molécula sonda e ainda sobre o sistema poroso permitindo uma discussão da porosidade em termos da razão raio de poro / diâmetro cinético.

A inexistência de estudos de adsorção de n-pentano em materiais Ti-MCM-41 também contribuiu para a selecção do referido hidrocarboneto como adsorvivo. Mais uma vez, de acordo com a pesquisa bibliográfica efectuada, foi apenas encontrado um único estudo, realizado por Zhao *et al* [182], no qual são apresentadas duas isotérmicas de adsorção de vapores orgânicos, nomeadamente, n-hexano e benzeno, determinadas numa amostra de Ti-MCM-41 obtida por deposição pós-síntese de Ti(OPrⁱ)₄. Ainda assim, o principal objectivo do referido estudo consistiu na caracterização das propriedades estruturais e superficiais dos materiais resultantes da modificação de uma amostra de Si-MCM-41 por acção de agentes orgânicos e inorgânicos.

A selecção das amostras da série TiEP para os estudos de adsorção de vapor de água deveu-se principalmente ao facto das referidas amostras terem sido sintetizadas no mesmo dia, em condições de temperatura, humidade e estado de conservação dos reagentes praticamente equivalentes, e ainda ao facto da qualidade estrutural ser ligeiramente superior às correspondentes da série TiPP. Saliente-se que, para as amostras da série TiEP envolvidas nos estudos de estabilidade em relação ao vapor de

água a 298K, foram realizadas novas isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, imediatamente antes da adsorção de vapor de água, em virtude de ter decorrido um período de tempo considerável, um a dois anos, entre a síntese e caracterização inicial apresentada no capítulo 6, e os estudos em causa. Tal facto é justificável na medida em que os materiais do tipo MCM-41 podem sofrer processos de envelhecimento durante o seu armazenamento ou quando sujeitos a elevada humidade [159,260,262], isto é, hidrólise das ligações Si-O-Si(Ti) o que implica obviamente alterações ao nível estrutural. Adicionalmente, e devido à quantidade diminuta de amostra envolvida nos estudos de adsorção de vapor de água a 298K que implica a utilização de um porta amostras especial para a obtenção dos difractogramas de raios X após o referidos estudos, foram também efectuados novos difractogramas de raios X das amostras precursoras em condições equivalentes.

8.2. Adsorção de vapor de água em amostras de Ti-MCM-41 com diferentes propriedades estruturais

Nas figuras 8.1 a 8.6, e, 8.7 a 8.10 apresentam-se, para as amostras da série TiEP estudadas, as isotérmicas de adsorção-desadsorção de vapor de água a 298K, assim como, as de n-pentano a 298K, as de azoto a 77K, e, os correspondentes difractogramas de raios X, obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$, antes e após os referidos ensaios de adsorção de vapor de água. Em todas as isotérmicas as quantidades adsorvidas são expressas em termos de volume de líquido total assumindo que os adsorvatos apresentam a densidade normal da fase líquida.

As isotérmicas de adsorção-desadsorção de vapor de água a 298K obtidas nos materiais Ti-MCM-41 podem ser consideradas como do tipo V, segundo a classificação da IUPAC [16,17] com acentuada histerese que se estende até valores de pressão relativa baixos e com uma ligeira retenção de água residual após desgaseificação no final do processo de desadsorção. A adsorção de vapor de água nos materiais em causa ocorre, provavelmente, via ligações de hidrogénio entre os grupos silanol e titanol superficiais e as moléculas de água [261,267]. Este tipo de isotérmicas é indicativo de uma superfície inicialmente hidrofóbica a qual é significativamente hidroxilada com o decorrer da determinação da isotérmica. A natureza hidrofóbica da superfície inicial resulta da desidroxilação decorrente do processo de calcinação de preparação das amostras. Durante a realização da isotérmica de adsorção de vapor de água as ligações Si-O-Si(Ti) da superfície sofrem re-hidroxilação irreversível no sentido da formação de grupos silanol e titanol o que implica, obviamente, um aumento da hidroflicidade da superfície [258,260,270]. A natureza das interações adsorvato-adsorvente, isto é, da molécula de água-superfície, durante o processo de adsorção e desadsorção é

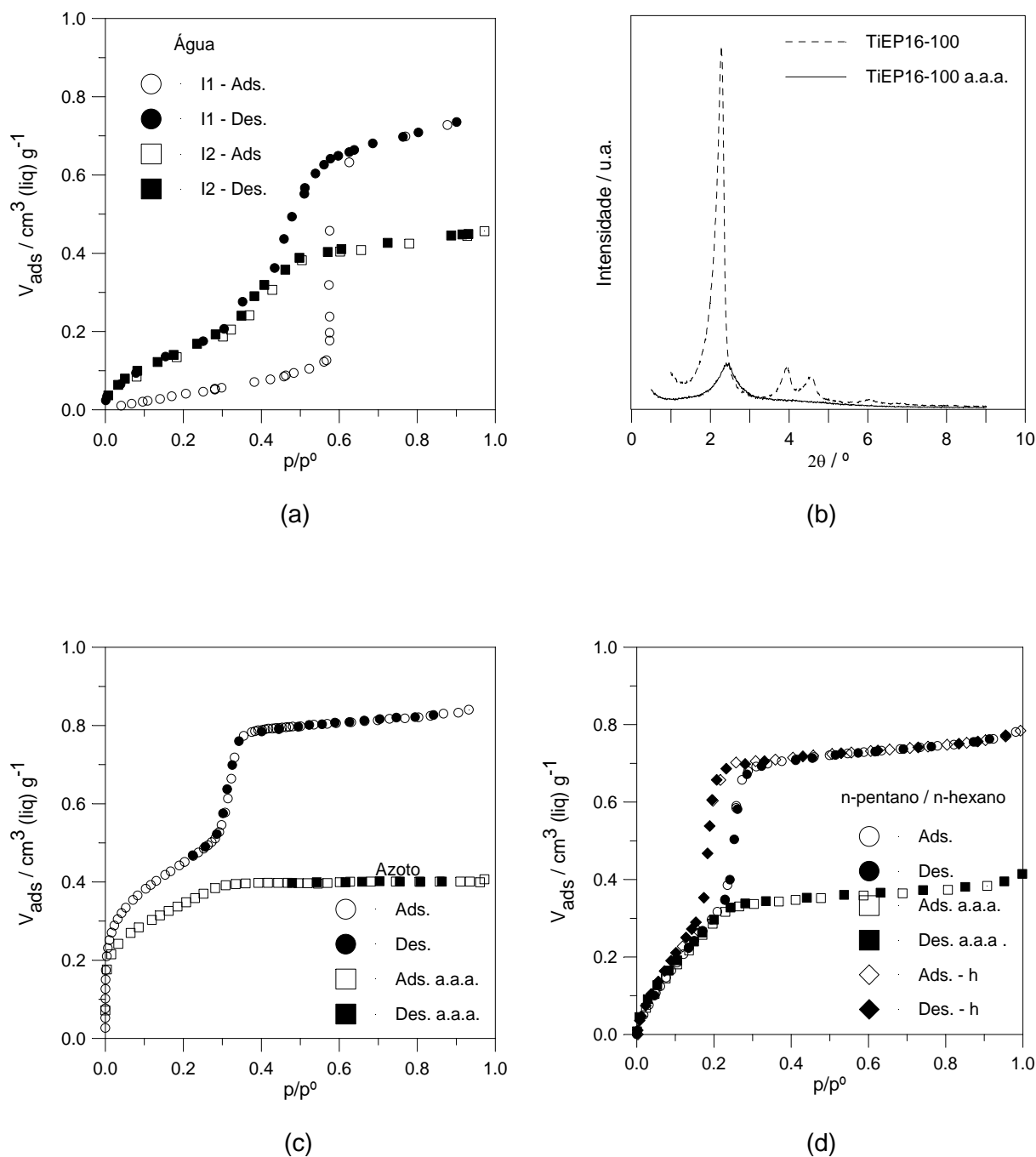


Fig.8.1. Resultados referentes à amostra TiEP16-100.

(a) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de vapor de água a 298K.

(b) Difractogramas de raios X obtidos antes e após a adsorção de vapor de água.

(c) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K obtidas antes e após a adsorção de vapor de água (a.a.a.).

(d) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de n-pentano e n-hexano a 298K obtidas antes da adsorção de vapor de água e isotérmica de adsorção-desadsorção de n-pentano a 298K obtida após adsorção de vapor de água.

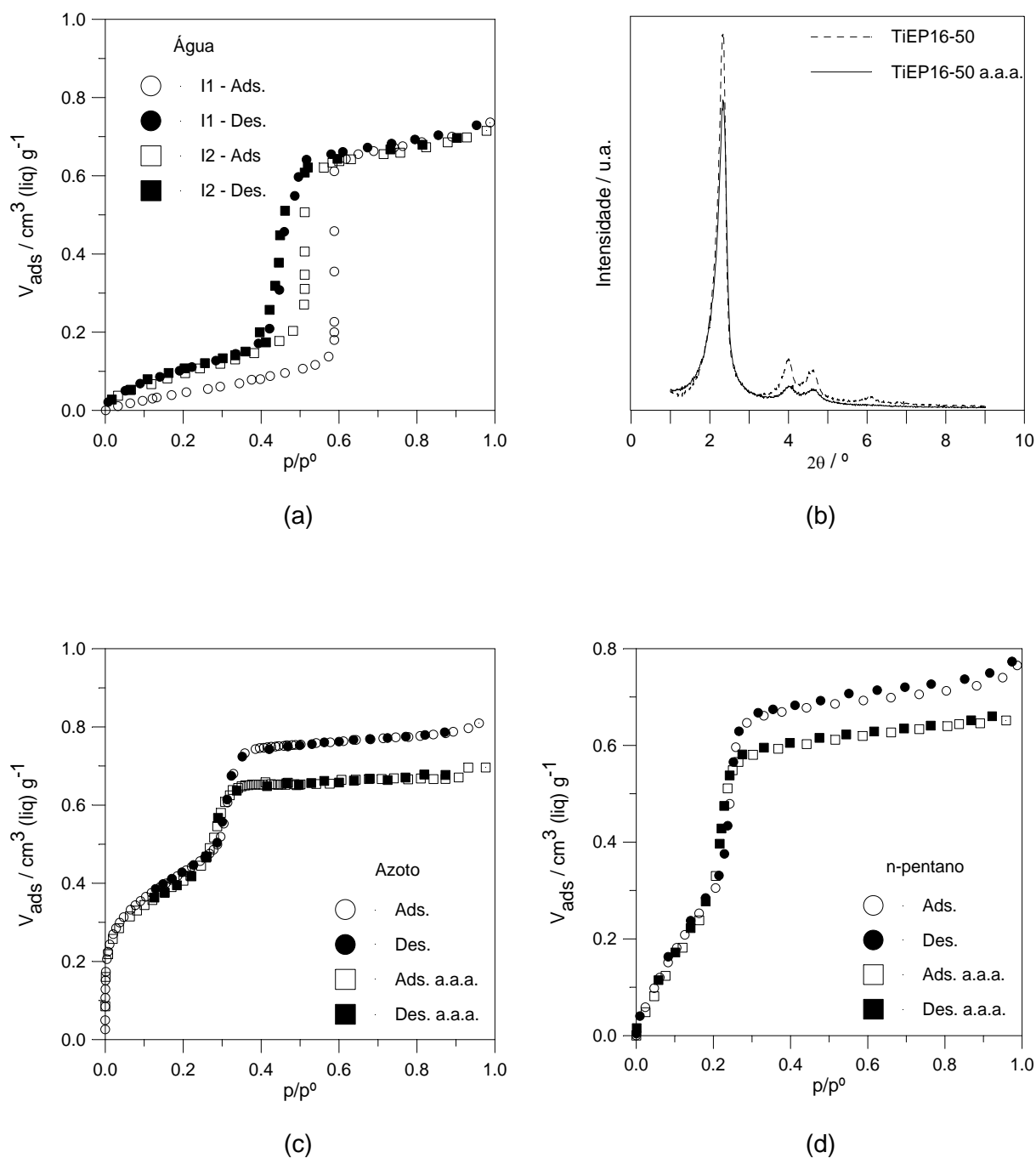


Fig.8.2. Resultados referentes à amostra TiEP16-50.

- (a) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de vapor de água a 298K.
 (b) Difractogramas de raios X obtidos antes e após a adsorção de vapor de água.
 (c) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K obtidas antes e após a adsorção de vapor de água (a.a.a.).
 (d) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de n-pentano a 298K obtidas antes e após a adsorção de vapor de água (a.a.a.).

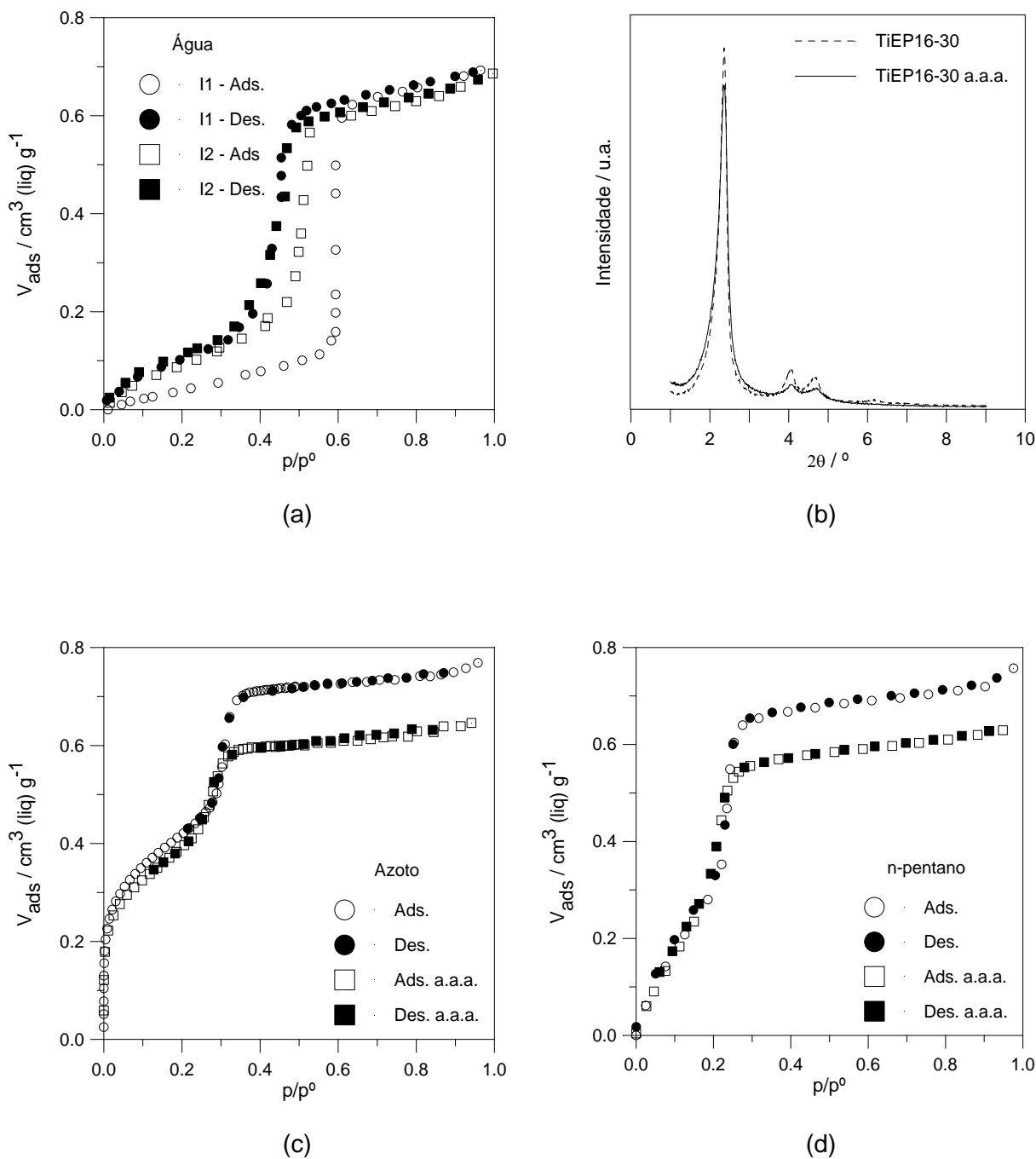


Fig.8.3. Resultados referentes à amostra TiEP16-30.

- (a) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de vapor de água a 298K.
 (b) Difratogramas de raios X obtidos antes e após a adsorção de vapor de água.
 (c) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K obtidas antes e após a adsorção de vapor de água (a.a.a.).
 (d) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de n-pentano a 298K obtidas antes e após a adsorção de vapor de água (a.a.a.).

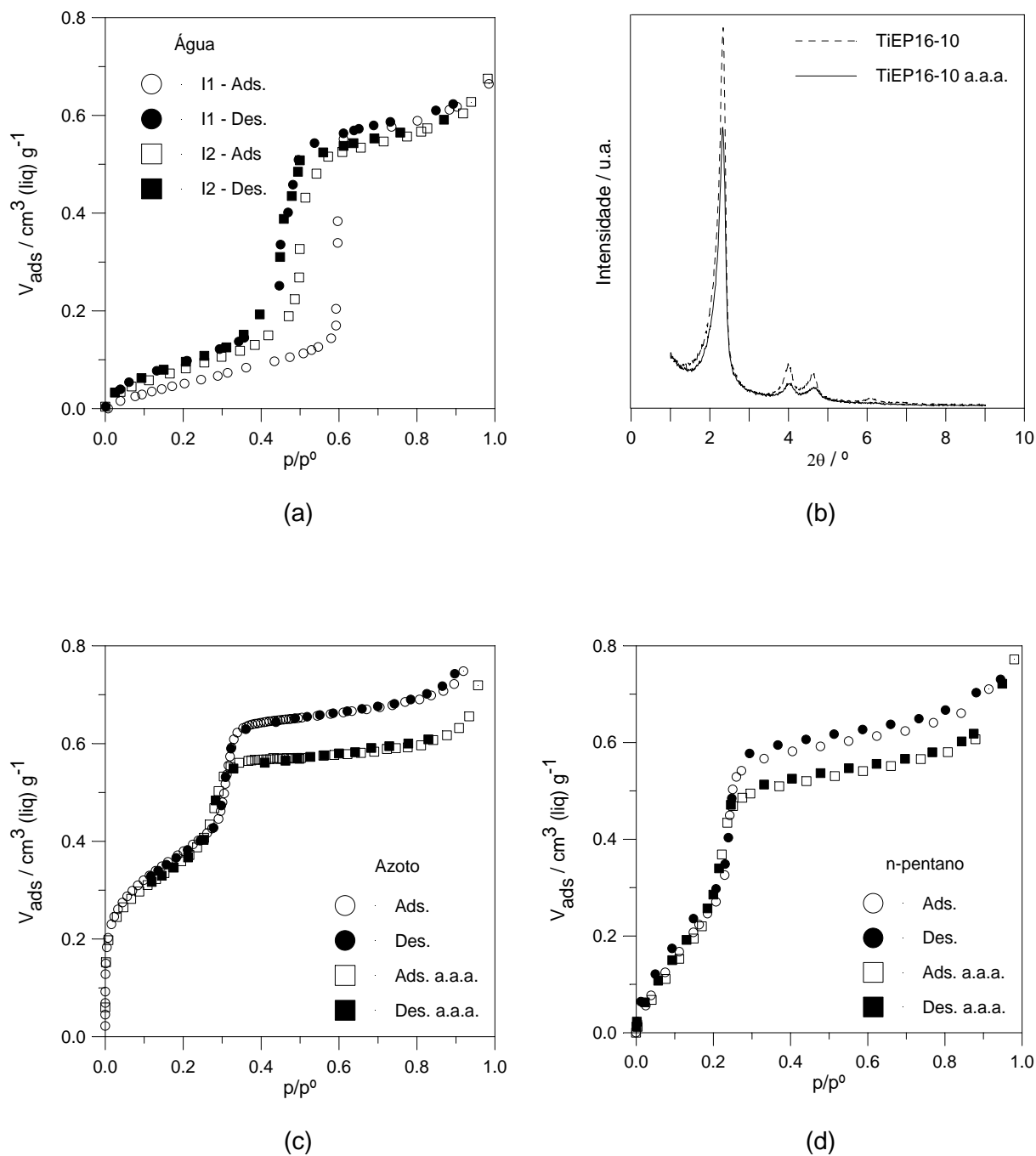


Fig.8.4. Resultados referentes à amostra TiEP16-10.

- (a) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de vapor de água a 298K.
(b) Difratogramas de raios X obtidos antes e após a adsorção de vapor de água.
(c) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K obtidas antes e após a adsorção de vapor de água (a.a.a.).
(d) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de n-pentano a 298K obtidas antes e após a adsorção de vapor de água (a.a.a.).

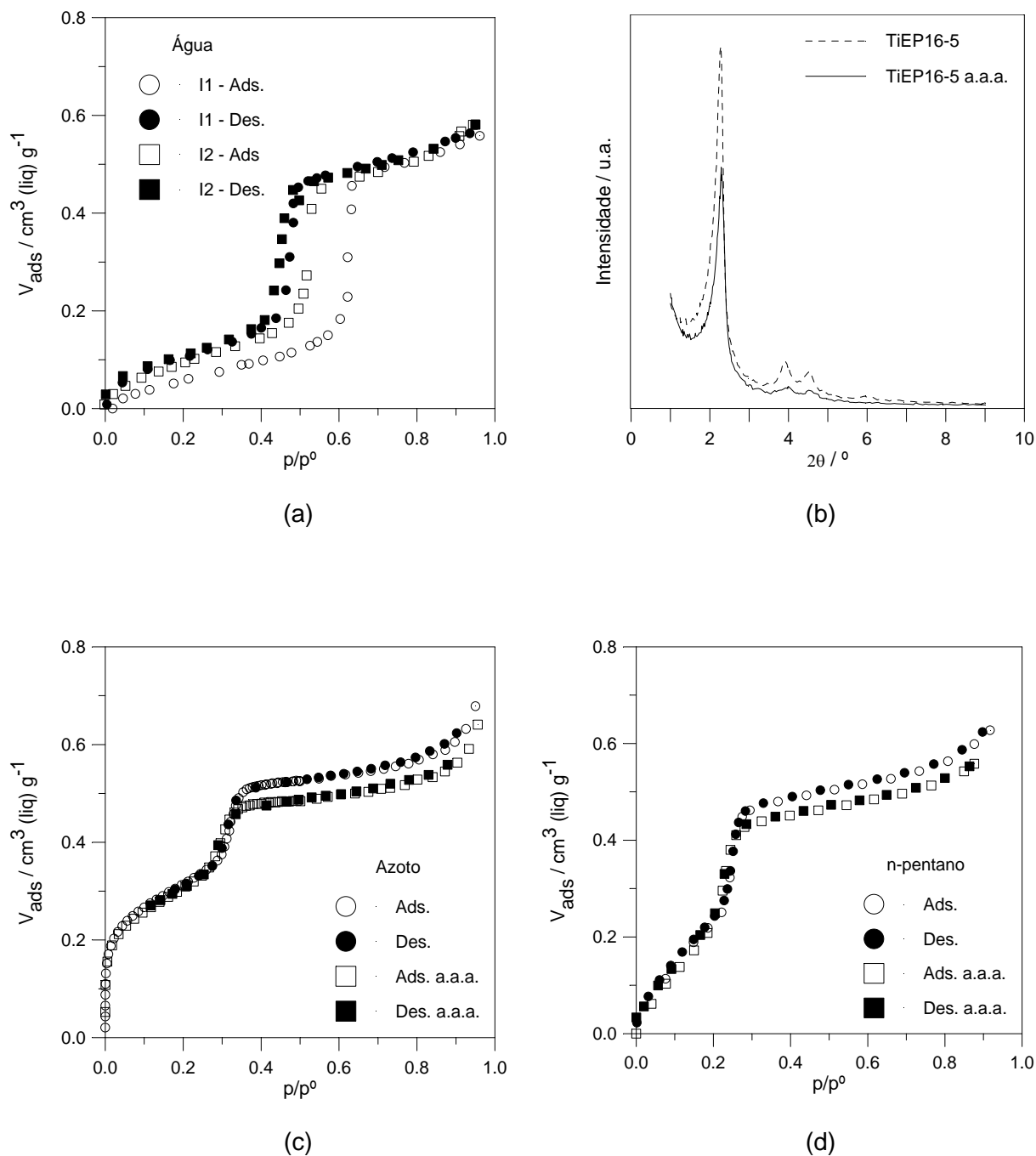


Fig.8.5. Resultados referentes à amostra TiEP16-5.

- (a) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de vapor de água a 298K.
 (b) Difractogramas de raios X obtidos antes e após a adsorção de vapor de água.
 (c) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K obtidas antes e após a adsorção de vapor de água (a.a.a.).
 (d) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de n-pentano a 298K obtidas antes e após a adsorção de vapor de água (a.a.a.).

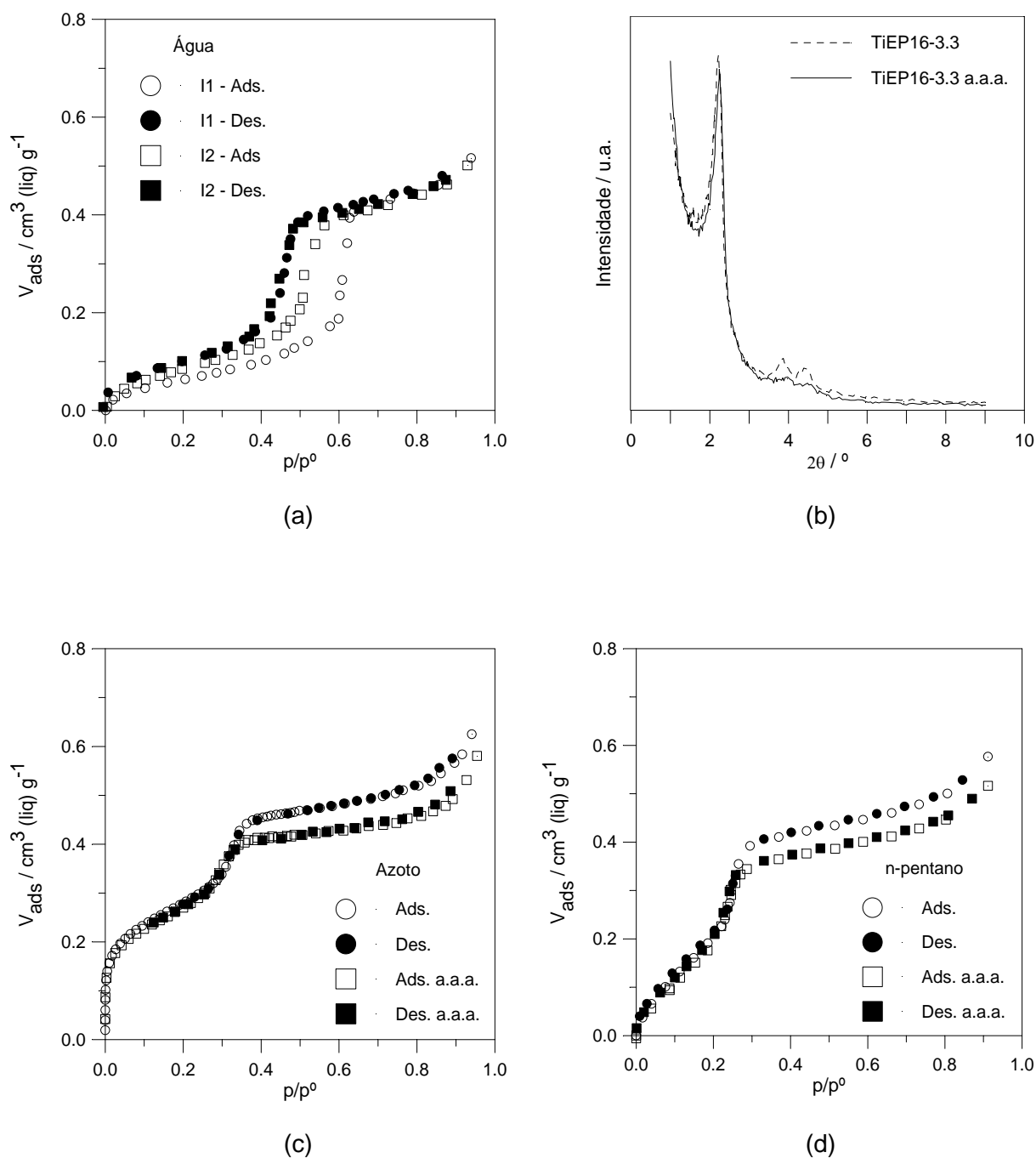


Fig.8.6. Resultados referentes à amostra TIEP16-3.3.

- (a) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de vapor de água a 298K.
 (b) Difractogramas de raios X obtidos antes e após a adsorção de vapor de água.
 (c) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K obtidas antes e após a adsorção de vapor de água (a.a.a.).
 (d) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de n-pentano a 298K obtidas antes e após a adsorção de vapor de água (a.a.a.).

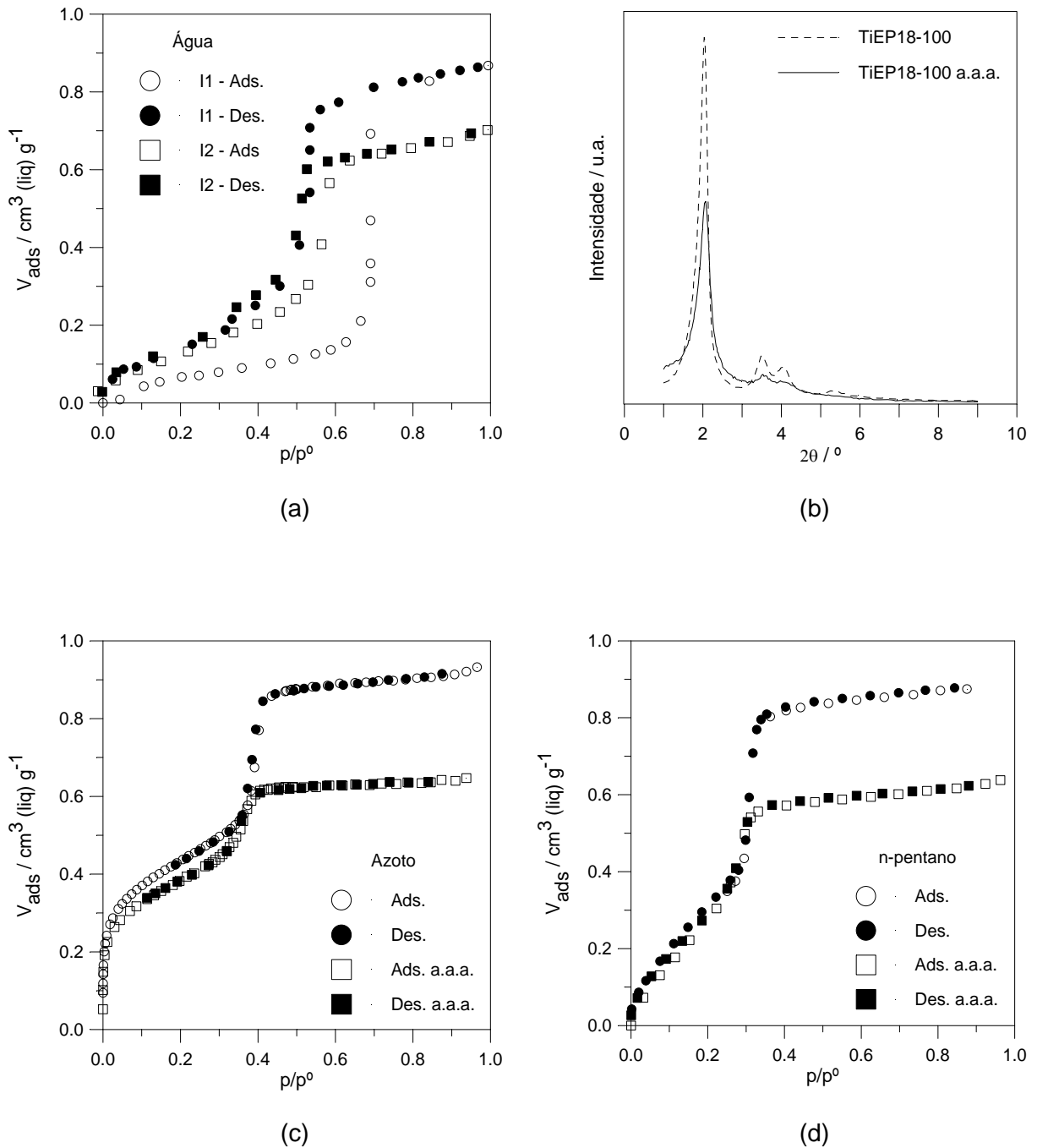


Fig.8.7. Resultados referentes à amostra TIEP18-100.

- (a) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de vapor de água a 298K.
- (b) Difractogramas de raios X obtidos antes e após a adsorção de vapor de água.
- (c) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K obtidas antes e após a adsorção de vapor de água (a.a.a.).
- (d) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de n-pentano a 298K obtidas antes e após a adsorção de vapor de água (a.a.a.).

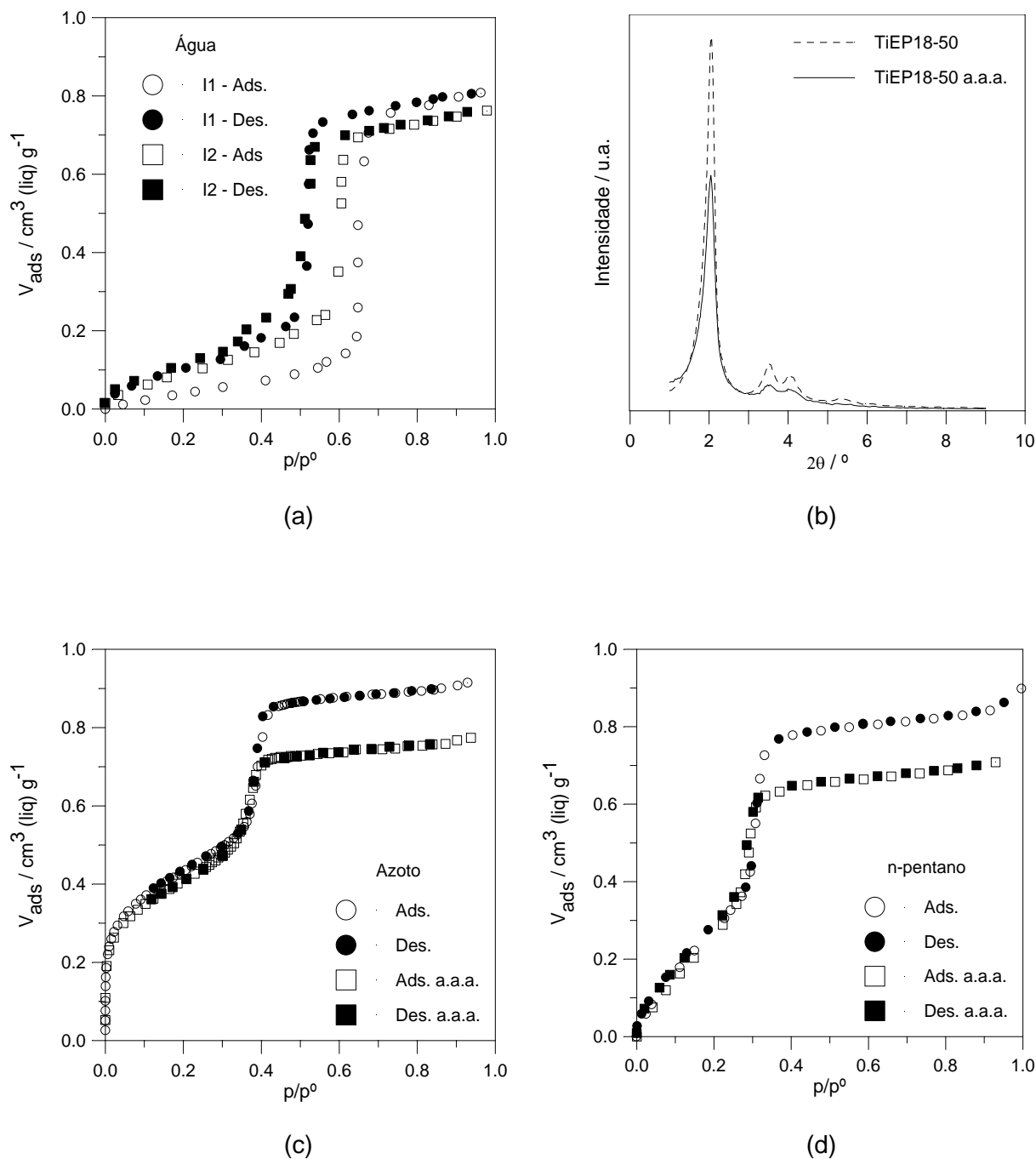


Fig.8.8. Resultados referentes à amostra TIEP18-50.

- (a) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de vapor de água a 298K.
 (b) Difractogramas de raios X obtidos antes e após a adsorção de vapor de água.
 (c) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K obtidas antes e após a adsorção de vapor de água (a.a.a.).
 (d) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de n-pentano a 298K obtidas antes e após a adsorção de vapor de água (a.a.a.).

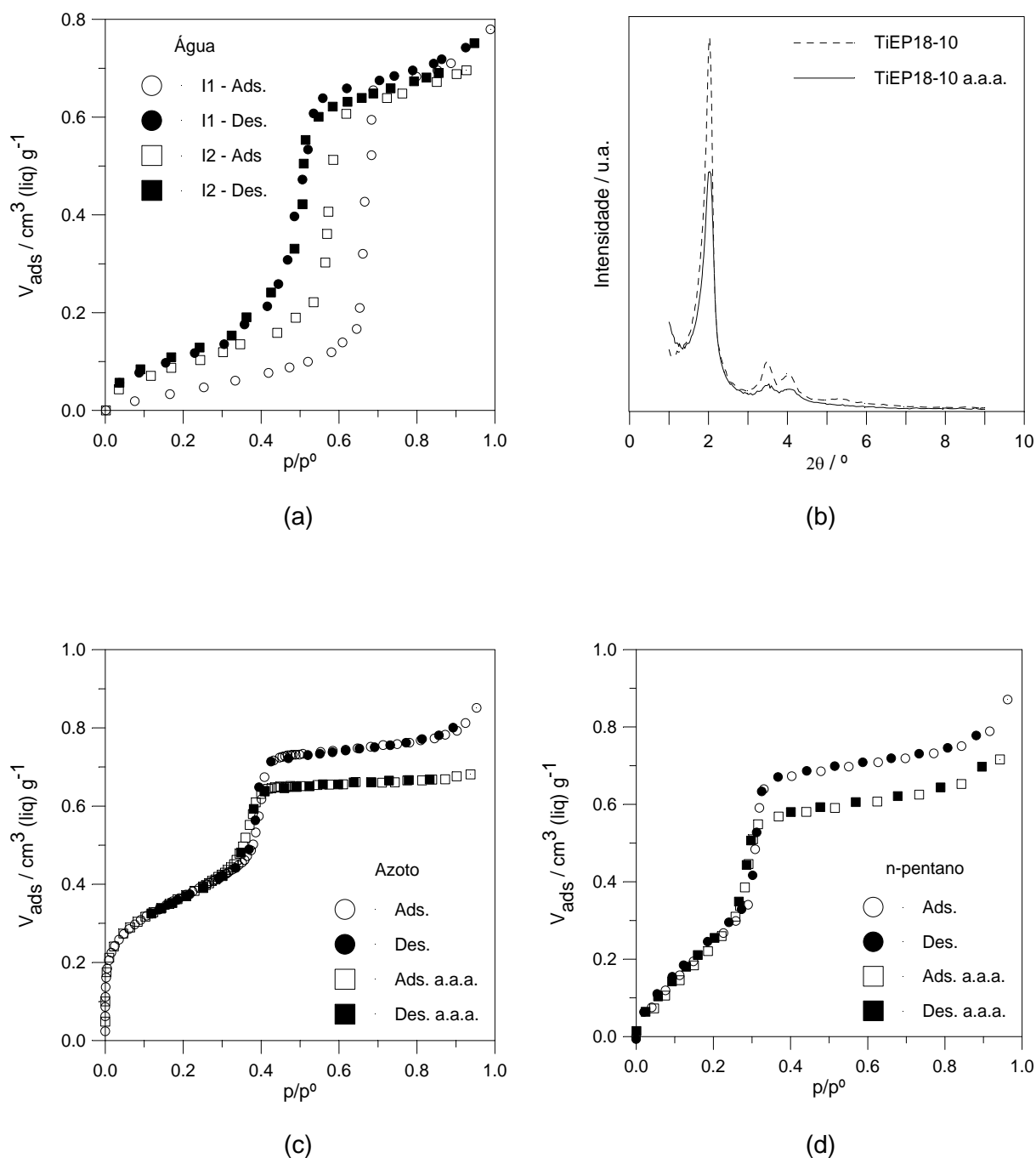


Fig.8.9. Resultados referentes à amostra TiP18-10.

- (a) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de vapor de água a 298K.
 (b) Difractogramas de raios X obtidos antes e após a adsorção de vapor de água.
 (c) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K obtidas antes e após a adsorção de vapor de água (a.a.a.).
 (d) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de n-pentano a 298K obtidas antes e após a adsorção de vapor de água (a.a.a.).

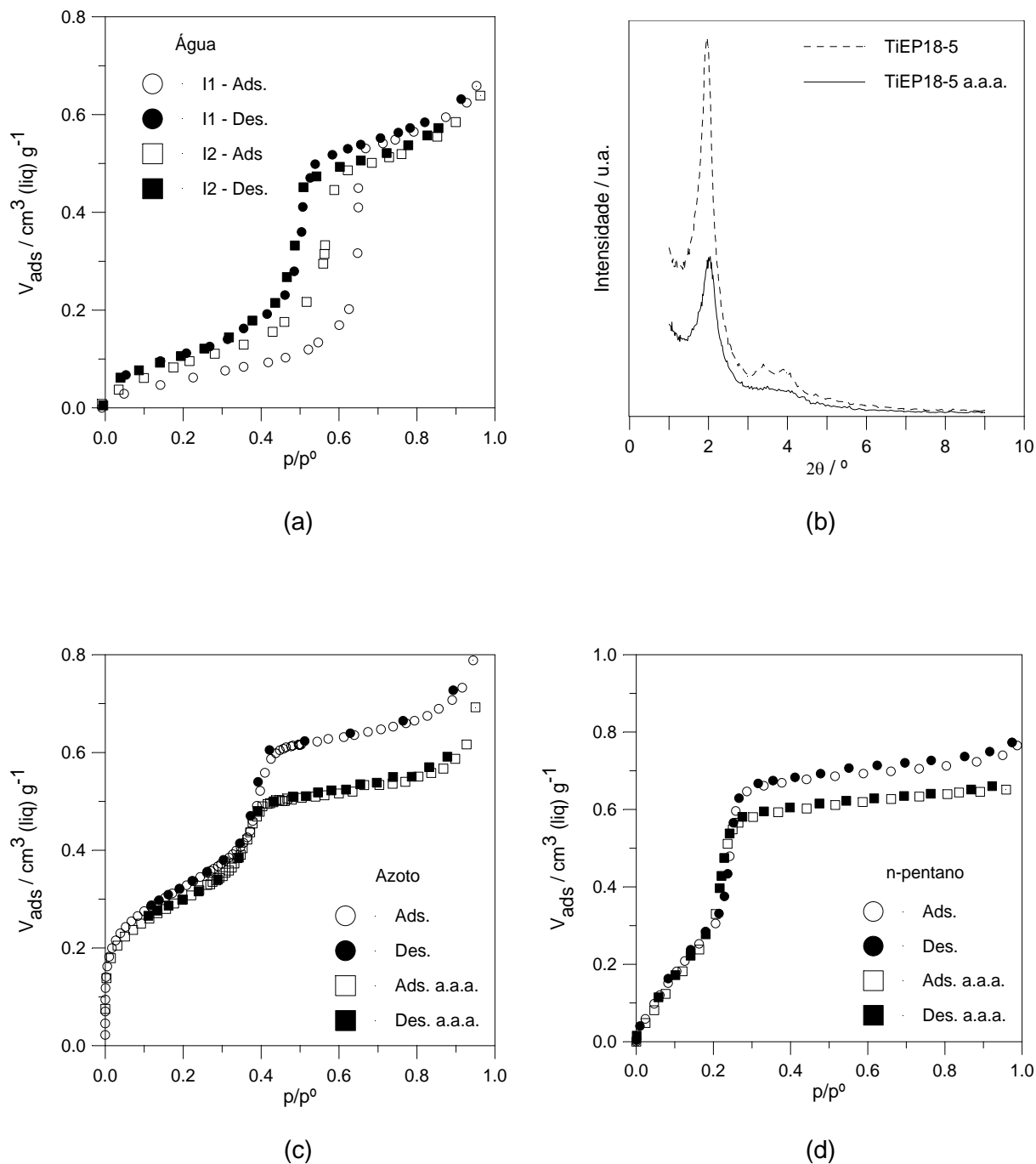


Fig.8.10. Resultados referentes à amostra TiEP18-5.

- (a) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de vapor de água a 298K.
 (b) Difractogramas de raios X obtidos antes e após a adsorção de vapor de água.
 (c) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K obtidas antes e após a adsorção de vapor de água (a.a.a.).
 (d) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de n-pentano a 298K obtidas antes e após a adsorção de vapor de água (a.a.a.).

significativamente diferente o que provoca a acentuada histerese e a retenção residual de água no final da isotérmica. Efeitos similares ocorrem em outros tipos de sílicas mesoporosas e não porosas. Adicionalmente estudos de ^{29}Si NMR em materiais Si-MCM-41 demonstraram que após exposição ao vapor de água, as razões Q^3/Q^4 ($\text{Si}(-\text{OSi})_3(-\text{OH})/\text{Si}(-\text{OSi})_4$) e Q^2/Q^3 ($\text{Si}(-\text{OSi})_2(-\text{OH})_2/\text{Si}(-\text{OSi})_3(-\text{OH})$) aumentam, o que é consistente com a conversão dos grupos siloxano em grupos silanol isolados, isto é, simples e ligados por pontes de hidrogénio (Q^3) e/ou geminais (Q^2) [102,215,256,259-261,271].

Relativamente à segunda isotérmica de adsorção de vapor de água verifica-se que ocorre um estreitamento do ciclo de histerese, em comparação com o ciclo de histerese da primeira isotérmica, e que a parte inicial do ramo de adsorção, a valores de pressão inferiores a $0,4p^0$, é praticamente coincidente com o ramo de desadsorção da primeira isotérmica. Estes aspectos indicam que a segunda isotérmica ocorre numa superfície hidroxilada na qual a interacção com as moléculas de água é mais forte do que no caso da primeira isotérmica. Adicionalmente a sobreposição quase total do segundo ramo de adsorção com o primeiro ramo de desadsorção sugere ainda que a re-hidroxilação da superfície é praticamente completa [262].

Na tabela 8.1 figuram os resultados da análise das isotérmicas de vapor de água a 298K. De notar que no referente às isotérmicas em causa não foi possível aplicar o método α_s devido à complexidade das interacções adsorvente-adsorvato e à inexistência de uma curva padrão adequada. Assim, o volume total adsorvido a $0,9p^0$, determinado de acordo com a regra de Gurvitsch [18], não corresponde apenas ao volume de poros, mas também inclui a contribuição da área externa.

Adicionalmente o desconhecimento do valor da espessura estatística do filme adsorvido, t , apenas permite a determinação de valores de raio de Kelvin, r_k , e não do raio do poro.

Tabela 8.1. Resultados da análise das isotérmicas de vapor de água a 298K.

Amostra	Adsorção de vapor de água		$\Delta V / \%$	p/p^0_{ads}	r_k / nm
	$V_{0,9(1)} / \text{cm}^3(\text{liq})\text{g}^{-1}$	$V_{0,9(2)} / \text{cm}^3(\text{liq})\text{g}^{-1}$			
C16TMABr					
TiEP16-100	0,73	0,45	38	0,58	1,9
TiEP16-50	0,70	0,69	1,4	0,59	2,0
TiEP16-30	0,68	0,66	2,9	0,59	2,0
TiEP16-10	0,61	0,60	1,6	0,59	2,0
TiEP16-5	0,54	0,54	0,0	0,63	2,2
TiEP16-3.3	0,49	0,48	2,0	0,62-0,63	2,1-2,2
C18TMABr					
TiEP18-100	0,85	0,67	21	0,70	2,9
TiEP18-50	0,79	0,75	5,1	0,70	2,9
TiEP18-10	0,72	0,69	4,2	0,68	2,7
TiEP18-5	0,60	0,58	3,3	0,66	2,5

$V_{0,9(1)}$, $V_{0,9(2)}$. Volume total adsorvido a $0,9p^0$ determinado, respectivamente, a partir da 1ª e da 2ª isotérmica de adsorção de vapor de água a 298K.

ΔV . Variação percentual do volume total adsorvido a $0,9p^0$ entre a 1ª e a 2ª isotérmica de adsorção de vapor de água a 298K.

p/p^0 . Valor ou gama de pressão relativa correspondente ao degrau da 1ª isotérmica de adsorção de vapor de água a 298K.

r_k . Valor estimado para o raio de Kelvin considerando $\theta = 0^\circ$, $\gamma(\text{H}_2\text{O}) = 71,97 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$, $V_L(\text{H}_2\text{O}) = 18,068 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $R = 8,31451 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $T = 298,15 \text{ K}$.

A análise conjunta das isotérmicas de adsorção de vapor de água a 298K obtidas nas amostras TiEP16-100 e TiEP18-100 correspondentes aos materiais Ti-MCM-41 preparados com menor teor de titânio, figuras 8.1 e 8.7, e dos valores da tabela 8.1, mais concretamente dos valores de volume de líquido total adsorvido a $0,9p^0$ do primeiro e do segundo ciclos de adsorção de vapor de água a 298K, evidencia que as quantidades adsorvidas limite a valores de pressão relativa elevados nas segundas isotérmicas são significativamente inferiores quando comparadas com as das primeira isotérmicas. Este tipo de comportamento é semelhante ao dos materiais Si-MCM-41 [182,252,258,260-262,267] e sugere que, para além das modificações químicas da superfície anteriormente referidas, ocorrem alterações estruturais importantes traduzidas pelo colapso parcial da mesoestrutura porosa devido, provavelmente, à dissociação das ligações Si-O-Si(Ti). Tal facto é sustentado nos estudos efectuados por Carrott *et al* [262], correspondentes à realização de uma terceira isotérmica de vapor de água numa amostra de Si-MCM-41, que demonstraram que a quantidade adsorvida limite, a valores de p/p^0 elevados, era

inferior à da segunda isotérmica sugerindo que, embora a superfície se encontrasse totalmente hidroxilada após a realização da primeira isotérmica, continuavam a ocorrer alterações estruturais durante a subsequente exposição ao vapor de água e que essas alterações não se podem atribuir unicamente ao simples processo de re-hidroxilação das ligações siloxano da superfície. Esse estudo parece ainda suportar a hipótese de Koyano *et al* [259] que aponta para que a adsorção de vapor de água nos grupos silanol da superfície cause a hidrólise das ligações Si-O-Si adjacentes.

Considerando agora as isotérmicas de vapor de água a 298K apresentadas nas figuras 8.2 a 8.6, e, 8.8 a 8.10, obtidas em amostras de Ti-MCM-41 preparadas com razão molar de síntese $\text{Si/Ti} \leq 50$ e os valores expressos na tabela 8.1, constata-se que o aspecto mais relevante respeita à diminuição significativa da diferença de quantidades adsorvidas limite, a valores elevados de p/p^0 , correspondente às primeiras e segundas isotérmicas. O facto das quantidades de água adsorvida limite serem praticamente iguais sugere que não ocorrem alterações estruturais significativas após a determinação da primeira isotérmica de água.

Numa primeira abordagem parece evidente que as alterações estruturais patenteadas pelas amostras sintetizadas com razão molar de síntese $\text{Si/Ti} \leq 50$ são em grau muito inferior ao das amostras TiEP16-100 e TiEP18-100, o que permite afirmar que a substituição isomórfica do silício por titânio contribui para o aumento da estabilidade em relação ao vapor de água a 298K dos materiais MCM-41, preparados à temperatura ambiente.

Na tabela 8.1 figuram também os valores de p/p^0 correspondentes ao degrau da primeira isotérmica de adsorção de vapor de água, característico do processo de condensação capilar, assim como os valores estimados de raio de Kelvin, r_k , para as diferentes amostras em estudo. Os valores evidenciam que a gama de pressão relativa a que ocorre a condensação do vapor de água está, obviamente, relacionada com a dimensão média dos mesoporos cilíndricos. O facto de amostras obtidas a partir do mesmo agente estruturante apresentarem valores de p/p^0 ligeiramente distintos, como, por exemplo, as amostras TiEP16-5 e TiEP16-3.3, pode resultar de dessemelhanças químicas da superfície consequência dos diferentes teores de titânio incorporados na estrutura do silicato.

A elevada uniformidade de tamanho de poro patenteada, principalmente, pelas amostras preparadas com razão molar de síntese $\text{Si/Ti} \geq 10$, também demonstrada nas isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e de n-pentano a 298K, conduz, nas primeiras isotérmicas de adsorção de vapor de água 298K, a degraus extremamente verticais e confinados a uma estrita gama de valores de p/p^0 .

A análise comparativa das isotérmicas de adsorção-desadsorção de vapor de água a 298K determinadas em amostras preparadas a partir do C16TMABr e do C18TMABr com igual razão molar de síntese Si/Ti, figuras 8.1, 8.2, 8.4 e 8.5 vs 8.7, 8.8, 8.9 e 8.10, revela a presença de um segundo degrau, pouco pronunciado, localizado a valores de pressão relativa compreendidos entre 0,3 e 0,4 nos ramos de desadsorção das segundas isotérmicas correspondentes às amostras preparadas a partir do brometo de alquiltrimetilamónio com maior dimensão da cadeia alifática com razão molar de síntese de 100, 50 e 10. Tal facto aponta para presença de mesoporos cilíndricos parcialmente bloqueados devido, provavelmente, ao colapso parcial das paredes dos poros decorrente do processo de adsorção da primeira isotérmica de água. Contudo, este tipo de colapso não ocorre em grau suficientemente elevado para acarretar a formação de mesoporos de maiores dimensões e de formas irregulares, e/ou, a conversão de parte da superfície interna em externa devido ao colapso e desaparecimento de paredes entre poros adjacentes, dado que, não se verifica nem aumento dos valores de área externa nem o aparecimento de histerese associada ao patamar nas isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, determinadas após a adsorção de vapor de água.

Este tipo de comportamento é similar ao verificado em materiais compósitos que combinam micro- e mesoporosidade com elevado volume de poros. Estas sílicas porosas com estrutura hexagonal designadas por PHTS (do inglês *Plugged Hexagonal Templated Silica*) contêm nano-cápsulas de sílica amorfa, de características microporosas, no interior dos mesoporos cilíndricos [272-274]. As isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K obtidas nos referidos materiais são consistentes com a existência de uma estrutura contendo mesoporos cilíndricos abertos e bloqueados. Assim, o primeiro degrau referente ao processo de desadsorção é localizado a valores de pressão relativa elevados diz respeito à desadsorção do azoto a partir dos poros abertos, enquanto que, os poros bloqueados permanecem cheios até a pressão relativa atingir o valor aproximado de 0,45, correspondente ao limite de estabilidade do azoto condensado, após o qual se verifica um esvaziamento espontâneo originando o segundo degrau do ramo de desadsorção da isotérmica em causa. Esta interpretação é totalmente sustentada na teoria do funcional de densidade não local, NLDFT, e em simulações moleculares de adsorção e histerese em poros cilíndricos [272,274,275].

8.3. Efeitos estruturais da interacção do vapor de água nas amostras Ti-MCM-41

No sentido de obter informação adicional relativa às alterações estruturais que ocorrem durante a exposição ao vapor de água, isto é, no decorrer da realização das duas isotérmicas consecutivas de vapor de água a 298K, e tal como já tinha sido anteriormente referido, efectuaram-se isotérmicas de adsorção de N₂ a 77K e de vapor de n-pentano a 298K, e difracção de raios X antes e após os referidos ensaios de adsorção de vapor de água. Na tabela 8.2 figuram os valores dos parâmetros estruturais obtidos, antes e após a adsorção de vapor de água, a partir da análise das isotérmicas de azoto a 77K e de n-pentano a 298K, e dos difractogramas de raios X.

Refira-se que a quantidade adsorvida / desadsorvida em cada ponto de equilíbrio da segunda isotérmica de vapor de água a 298K, designada por $n_{adstotal}$, foi calculada considerando os valores de massa correspondentes à primeira isotérmica de água. O cálculo de todas as quantidades de equilíbrio envolvidas na determinação das isotérmicas de adsorção-desadsorção de vapor de água, n-pentano e n-hexano a 298K, obtidas pelo método gravimétrico assim como de todos os dados necessários para a realização dos referidos cálculos figuram em anexo 4.

8.3.1. Caracterização estrutural preliminar

A caracterização estrutural das amostras série TiEP seleccionadas para o estudo estabilidade em relação ao vapor de água a 298K, efectuada por difracção de raios X e adsorção de azoto a 77K imediatamente antes da realização das isotérmicas de vapor de água, revelou mais uma vez a elevada qualidade estrutural das amostras preparadas com uma razão molar de síntese Si/Ti ≥ 10 e a sua ligeira diminuição para as amostras substituídas com elevados teores de titânio. Assim, as novas isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K obtidas, figuras 8.1 (c) a 8.6 (c), e 8.7 (c) a 8.10 (c), são similares às primeiras, apresentadas e discutidas no capítulo 6, revelando, na generalidade e tal como era expectável, uma ligeira diminuição dos valores de A_s , V_p e r_p consequência do consideravelmente longo período de armazenamento. Relativamente aos difractogramas de raios X, figuras 8.1 (b) a 8.6 (b), e 8.7 (b) a 8.10 (b), verifica-se uma diminuição da intensidade dos picos devida não só a um eventual decréscimo da regularidade do sistema mesoporoso, mas principalmente à utilização de um porta amostras com diferentes características, contudo, os valores de parâmetro da célula unitária, a_0 , mantêm-se aproximadamente constantes.

As isotérmicas de adsorção-desadsorção de n-pentano a 298K e a isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto de n-hexano a 298K determinada unicamente na amostra TiEP16-100, apresentadas nas figuras 8.1 a 8.6, e 8.7 a 8.10, à semelhança das isotérmicas de azoto a 77K, podem ser classificadas como do tipo IV ou do IVc, respectivamente, de acordo com a IUPAC [16,17] e Sing *et al* [19]. No entanto, a forma das isotérmicas correspondentes aos adsorvivos orgânicos, a valores de pressão relativa baixos, é consideravelmente diferente da exibida pelas isotérmicas de azoto. Adicionalmente todas as isotérmicas apresentam um degrau característico do preenchimento dos mesoporos confinado a uma gama estreita de p/p^0 e cuja posição relativa depende do adsorvivo, dimensão de poro e temperatura.

Considerando agora a mesma amostra, TiEP16-100, figura 8.1 (d), verifica-se que o degrau exibido pelas isotérmicas de n-hexano, n-pentano e azoto se situa a valores de p/p^0 progressivamente maiores. Tal facto, assim como a diferente forma inicial das isotérmicas dos vapores orgânicos comparativamente com a de azoto, é em parte devido ao valor da área das moléculas em causa diminuir no sentido n-hexano, n-pentano e azoto, o que implica que o preenchimento da monocamada e a condensação capilar ocorram a valores de pressão relativa cada vez maiores e de acordo com a sequência apresentada. A análise da referida figura permite, ainda, constatar a sobreposição do “patamar” das isotérmicas de adsorção de n-pentano e do n-hexano obtidas na amostra TiEP16-100, para valores de pressão relativa ligeiramente superiores a 0,3, o que equivale a afirmar que o volume total correspondente à adsorção dos dois vapores orgânicos a $0,9p^0$ é equivalente, $0,76 \text{ cm}^3(\text{liq})\text{g}^{-1}$, o que está em perfeita consonância com a regra de Gurvitsch [18].

Na figura 8.11 confrontam-se as isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e as isotérmicas de adsorção de n-pentano a 298K obtidas nas amostras sintetizadas com igual razão molar de síntese a partir dos brometos de hexa- e octadeciltrimetilamónio. Constata-se que, para as amostras de elevada regularidade estrutural, preparadas com razão molar de síntese $\text{Si/Ti} > 10$, o volume correspondente à quantidade adsorvida limite a valores de pressão relativa elevados obtido a partir da adsorção de azoto é sempre superior ao do n-pentano. Estas observações são confirmadas pelos valores de volume total adsorvido a $0,90p^0$ que figuram na tabela 8.2.

Resultados similares foram obtidos por Carrott *et al* [45] num estudo de reconhecida importância por parte da comunidade científica internacional [276] e referente à adsorção de azoto, neopenatano, n-hexano, benzeno e metanol em materiais Si-MCM-41 com diferentes dimensões de poro. Segundo os autores a análise comparativa mais correcta requer o volume de poro efectivo obtido após correcção para a

Tabela 8.2. Parâmetros estruturais obtidos, antes e após a adsorção de vapor de água, a partir da análise das isotérmicas de azoto a 77K e de n-pentano a 298K e dos difractogramas de raios X para amostras seleccionadas da série TiEP.

Amostra	DRX a_0 / nm	Adsorção de C_5H_{12}		Adsorção de azoto ^{(a) #}			$r_p(G)$ ^(a) / nm	t_s ^(b) / nm	
		$V_{0.9}$ / $cm^3(liqu)g^{-1}$	A_s / m^2g^{-1}	A_{ext} / m^2g^{-1}	V_p / $cm^3(liqu)g^{-1}$	$V_{0.9}$ / $cm^3(liqu)g^{-1}$			$r_p(H)$ / nm
C16TMABr									
TiEP16-100	4,49	0,76	1027	46	0,78	0,83	1,59	1,87	0,73
a.a.a.	4,19*	0,38	797	15	0,38	0,40	0,97	1,48	1,90
	(6,68)	(50,0)	(22,4)		(51,3)	(51,8)	(39,0)	(20,9)	(+ 160)
TiEP16-50	4,40	0,73	979	30	0,75	0,79	1,58	1,82	0,66
a.a.a.	4,38	0,65	933	11	0,66	0,67	1,43	1,77	1,00
	(0,45)	(11,0)	(4,70)		(12,0)	(15,2)	(9,5)	(2,75)	(+ 51,5)
TiEP16-30	4,36	0,72	956	28	0,72	0,75	1,55	1,79	0,69
a.a.a.	4,34	0,62	886	49	0,59	0,64	1,41	1,71	1,01
	(0,46)	(13,9)	(7,32)		(18,1)	(14,7)	(9,0)	(4,47)	(+ 46,4)
TiEP16-10	4,40	0,70	870	91	0,61	0,73	1,53	1,75	0,78
a.a.a.	4,39	0,67	829	86	0,52	0,63	1,40	1,68	1,08
	(0,23)	(4,29)	(4,71)		(14,8)	(13,7)	(8,5)	(4,00)	(+ 38,5)
TiEP16-5	4,51	0,62	724	106	0,48	0,61	1,54	1,70	0,87
a.a.a.	4,48	0,57	699	96	0,44	0,56	1,46	1,65	1,03
	(0,67)	(8,06)	(3,45)		(8,33)	(8,20)	(5,19)	(2,94)	(+ 18,4)
TiEP16-3.3	4,59	0,57	637	122	0,41	0,57	1,59	1,66	0,83
a.a.a.	4,53	0,51	616	98	0,37	0,50	1,43	1,59	1,15
	(1,31)	(10,5)	(3,30)		(9,76)	(12,3)	(10,1)	(4,22)	(+ 38,6)
C18TMABr									
TiEP18-100	5,03	0,88	1001	27	0,88	0,91	1,81	2,14	0,75
a.a.a.	4,98	0,64	889	27	0,61	0,64	1,42	1,98	1,62
	(0,99)	(27,3)	(11,2)		(30,7)	(29,7)	(21,5)	(7,48)	(+ 116)
TiEP18-50	5,01	0,84	995	46	0,85	0,91	1,79	2,12	0,78
a.a.a.	5,02	0,70	942	47	0,71	0,77	1,59	2,06	1,26
	(+0,20)	(16,7)	(5,33)		(16,5)	(15,4)	(11,2)	(2,83)	(+ 61,5)
TiEP18-10	5,06	0,78	852	54	0,72	0,79	1,80	2,08	0,80
a.a.a.	5,04	0,69	857	33	0,64	0,68	1,55	2,02	1,37
	(0,40)	(11,5)	(+0,59)		(11,1)	(13,9)	(13,9)	(2,88)	(+71,3)
TiEP18-5	5,23	0,71	745	159	0,53	0,71	1,81	2,01	0,95
a.a.a.	5,05*	0,61	689	85	0,48	0,59	1,59	1,90	1,29
	(3,44)	(14,1)	(7,52)		(9,43)	(16,9)	(12,2)	(5,47)	(+ 35,8)

a.a.a. após adsorção de água. ^(a) Valores obtidos usando $\sigma_{N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$ e $\rho_{N_2} = 0,808 \text{ gcm}^{-3}$.

^(b) Valores calculados considerando o $r_p(H)$ corrigido. * Valores de a_0 calculados a partir de d_{100} .

2ª série de isotérmicas. (Variação do parâmetro estrutural em causa, expresso em percentagem).

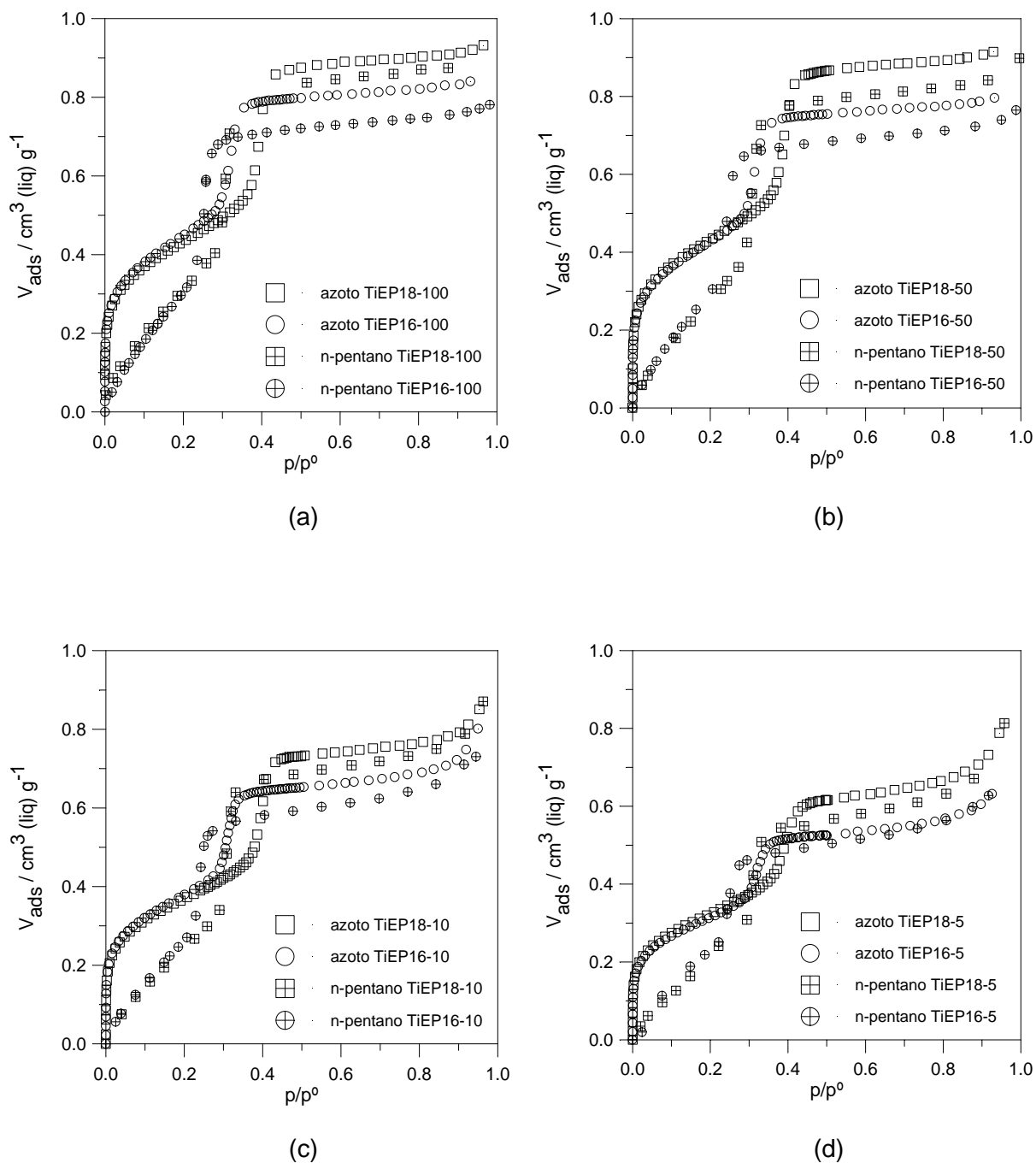


Fig.8.11. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e de n-pentano a 298K obtidas antes da adsorção de vapor de água.

- (a) Amostras TiEP16-100 / TiEP18-100. (b) Amostras TiEP16-50 / TiEP18-50.
(c) Amostras TiEP16-10 / TiEP18-10. (d) Amostras TiEP16-5 / TiEP18-5.

adsorção em multicamada na superfície externa a qual é mais pronunciada para alguns adsorvivos, nomeadamente para o azoto. Refira-se que no caso dos adsorvivos orgânicos usados no presente trabalho n-pentano e n-hexano, esta diferença não é muito significativa. Adicionalmente só é possível efectuar a correcção de volume de poro no caso da utilização do azoto e o neopentano em virtude de serem os únicos adsorvivos para os quais existem dados de adsorção *standard* publicados.

Carrott *et al* [45] formulam diferentes hipóteses para explicar o maior volume poroso obtido pelo azoto sendo uma referente aos valores de densidade do líquido que devem ser seleccionados para o cálculo do volume de poros. Deste modo ou o valor de densidade do azoto confinado nos poros a 77K é superior ou os valores de densidade dos adsorvivos orgânicos são menores que os da densidade normal do líquido. Para moléculas de maiores dimensões a variação do valor de densidade poderia ser associada a efeitos de dimensão molecular (neopentano) ou de forma do poro (benzeno e n-hexano) no empacotamento das moléculas adsorvidas nos poros. De facto já foi sugerido que tais efeitos ocorram em outros materiais porosos que contêm poros muito estreitos. No entanto, é pouco provável que se verifiquem nos materiais do tipo MCM-41 uma vez que estes materiais possuem poros na gama dos mesoporos pequenos. Adicionalmente se os valores de densidade dos diferentes adsorvivos orgânicos estivessem incorrectos seria improvável que os três adsorvivos fossem influenciados do mesmo modo, originando volume de poro igual.

A explicação mais provável é a que considera a existência de rugosidade na superfície das paredes dos poros e que permite acomodar as moléculas de azoto, de menor dimensão quando comparadas com as dos restantes adsorvivos orgânicos. Deste modo a quantidade adsorvida nos poros é superior no caso do azoto. Uma forma de contabilizar este “excesso” ou o efeito da rugosidade será utilizar um valor de densidade para o azoto adsorvido maior e um valor menor de área efectiva da molécula de azoto na monocamada.

Considerando as amostras de Ti-MCM-41 que apresentam elevada ordem da estrutura porosa e assumindo que o volume dos poros acessível é igual para os dois adsorvatos pode estimar-se, de forma aproximada, a densidade corrigida do azoto adsorvido comparando os valores de volume total adsorvido a 0,9p⁰ do n-pentano e do azoto que figuram na tabela 8.2. O valor médio obtido é de 0,86 gcm⁻³ o qual se inclui na gama de valores proposta por Carrott *et al*, 0,83 – 0,88 nm, determinada em materiais Si-MCM-41 usando o volume total adsorvido a 0,9p⁰ dos diferentes adsorvivos estudados [45]. Se no cálculo do volume poroso se considerar a densidade média do azoto como 0,86 gcm⁻³ então a área superficial obtida por adsorção de azoto a 77K deverá ser calculada utilizando o valor médio determinado para a área efectiva da molécula de azoto na monocamada de 0,13 nm², em vez do valor normalmente usado, de forma a obter uma

estimativa correcta do raio hidráulico concordante com o valor determinado por recurso à NLDFT¹.

Se por outro lado, se utilizar o valor normal da densidade do azoto de $0,808 \text{ gcm}^{-3}$ a estimativa do valor de área efectiva do azoto adsorvido na monocamada, baseada na comparação dos valores de raio de poro hidráulico e raio de poro geométrico das amostras de Ti-MCM-41 de elevada ordem estrutural, conduz a $0,138 \text{ nm}^2$. Mais uma vez o valor obtido está de acordo com os resultados do estudo de referência efectuados nos materiais Si-MCM-41 [45].

Face ao anteriormente exposto o azoto não se afigura, aparentemente, como o adsorvivo mais apropriado para a determinação do volume poroso e que o raio hidráulico não é fidedigno devido à incerteza sobre os parâmetros necessários no cálculo do volume e área superficial. Contudo verifica-se que, por um lado, os resultados do azoto são os únicos que permitem a obtenção de valores de área superficial e que por outro, continuam a persistir dúvidas sobre qual o valor absoluto do volume poroso. Assim, de acordo Carrott *et al* [45], é estritamente necessário que, quando se apresentem estimativas dos principais parâmetros estruturais, se indiquem os valores de densidade e área efectiva usados no seu cálculo.

8.3.2. Caracterização estrutural comparativa

Numa primeira abordagem é possível diferenciar o comportamento das amostras da série TiEP preparadas com razão molar de síntese Si/Ti = 100 das restantes, após a realização das isotérmicas de água. Assim, para a amostra TiEP16-100 verifica-se um decréscimo do número de picos de difracção de raios X, de quatro para um, e uma considerável diminuição da intensidade do pico indexado ao plano (100) aliados à diminuição das quantidades adsorvidas limite de azoto e de n-pentano e da definição do degrau correspondente ao preenchimento dos poros, enquanto que, na amostra TiEP18-100, os aspectos anteriormente mencionados, apesar de ainda serem significativos, ocorrem em menor extensão. Estas observações são indicativas de uma redução da ordem estrutural, do volume poroso e da uniformidade da forma do poro, sendo os efeitos mais pronunciados para a amostra preparada a partir do C16TMABr, isto é, para a amostra que apresenta menor dimensão média de poro. Pode então afirmar-se que ocorre colapso do edifício poroso das amostras TiEP16-100 e TiEP18-100, respectivamente, em maior ou menor grau, devido à interacção com as moléculas de água. Estas observações são confirmadas pelos valores apresentados na tabela 8.2.

¹ Saliente-se que os cálculos de NLDFT não estão disponíveis para a maioria dos utilizadores e investigadores.

Saliente-se que a estabilidade em relação à exposição prolongada ao vapor de água a 298K da amostra TiEP16-100 é similar à exibida por materiais do tipo MCM-41 constituídos unicamente por sílica [262].

As amostras obtidas com razões molares de síntese $\text{Si/Ti} \leq 50$ exibem difractogramas de raios X, determinados após a realização das isotérmicas de água, com número de picos igual ao dos realizados nas amostras originais, embora se registre uma diminuição da definição e da intensidade dos mesmos, particularmente notória para os picos indexados aos planos (110), (200) e (210) num arranjo hexagonal de mesoporos cilíndricos e uniformes. É ainda possível observar uma ligeira translação dos picos de difracção para valores de 2θ superiores, traduzida por uma diminuição dos valores de parâmetro de célula unitária, a_0 , de 0,20 a 0,67%, exceptuando os valores correspondentes às amostras preparadas com elevados valores de titânio, TiEP16-3.3 e TiEP18-2, e as quais apresentam uma menor ordem estrutural. Estas observações revelam uma considerável manutenção da ordem estrutural inicial.

Paralelamente consta-se que as isotérmicas de adsorção de azoto a 77K assim como as de n-pentano a 298K, realizadas antes e após os estudos de estabilidade hidrotérmica, são praticamente coincidentes a valores de pressão relativa baixos e que a diferença entre as quantidades adsorvidas limite diminuiu de forma significativa, comparativamente com a das isotérmicas determinadas nas amostras TiEP16-100 e TiEP18-100, indicando que nos materiais com $\text{Si/Ti} \leq 50$ ocorreu uma menor diminuição do volume poroso sem afectar, de forma muito expressiva, a área superficial.

Adicionalmente o facto de as isotérmicas determinadas antes e após a adsorção de água serem praticamente paralelas, para valores de p/p^0 correspondentes à região da multicamada, revela que a morfologia e o grau de agregação das partículas não foram significativamente alterados e que não se verificou o aparecimento de mesoporosidade secundária no decorrer do processo.

Observa-se ainda que a posição do um degrau característico do preenchimento de mesoporos sofre ligeiro deslocamento para valores de p/p^0 inferiores denotando uma diminuição do raio de poro hidráulico embora menos significativa do que no caso das amostras preparadas com uma razão molar de síntese Si/Ti de 100.

Mais uma vez estas observações são confirmadas pelos valores apresentados na tabela 8.2. A análise mais detalhada dos referidos valores, nomeadamente, de a_0 , $r_p(H)$ e t_s , permite constatar que o parâmetro da célula unitária não experimenta alterações significativas, tal como já tinha sido anteriormente referido, enquanto que a variação do raio de poro e da espessura das paredes porosas sofre, respectivamente, uma diminuição média de cerca de 10% e um aumento que se situa entre 20 e 71%.

Segundo o trabalho desenvolvido por Carrott *et al* [262] as razões para o estreitamento dos poros e a relação entre este e as alterações da estrutura porosa não

são óbvias e dependem da natureza das alterações estruturais. Uma possível causa para o estreitamento da dimensão dos poros poder ser o aumento da espessura das paredes devido à interacção com o vapor de água. De acordo com os valores de t_g apresentados na tabela 8.2 é possível afirmar que no presente caso esta explicação é viável. Assim, a diminuição da dimensão de $r_p(H)$ verificada nas amostras da série TiEP preparadas com razões molares de síntese $Si/Ti \leq 50$ é, principalmente, atribuída ao aumento de espessura das paredes, tendo sido sugerido, pelos mesmos autores, que tal se deve à possível existência de porosidade nas paredes dos poros e, por conseguinte, é provável que ocorra um processo irreversível de dilatação das mesmas por interacção com as moléculas de água. Devido ao facto de não existir razão para que o processo de interacção ocorra uniformemente em toda a estrutura este tipo de processo pode conduzir quer ao estreitamento dos poros quer à perda de regularidade estrutural e ainda a um eventual encerramento de poros devido à proximidade de paredes opostas. Isto pode ser considerado como um tipo de alteração estrutural que não envolve variação apreciável da área externa.

A ligeira redução dos valores de $r_p(H)$ contribui também para diminuição, pouco significativa, dos valores de volume de poro, V_p . No caso das isotérmicas de n-pentano a redução de volume de poro resulta parcialmente do aumento de massa devido à água residual adsorvida na superfície após a realização das isotérmicas de adsorção de vapor de água.

A análise das figuras conjuntas 8.1 a 8.6 e 8.7 a 8.10 permite inferir que não existe qualquer tipo de influência da qualidade estrutural das amostras em estudo na estabilidade em relação à exposição prolongada ao vapor de água a 298K exibida pelas mesmas o que corrobora os estudos efectuados por Tatsumi *et al* [215] e contraria os apresentados por Luechinger *et al* [254], efectuados, respectivamente, em materiais FSM-16 e Si-MCM-41. Por exemplo, a qualidade estrutural das amostras TiEP16-10, TiEP16-5, TiEP16-3.3 diminui de acordo com a sequência apresentada sendo a as mesmas praticamente equivalentes no que respeita ao tipo de estabilidade em estudo.

Os resultados obtidos são, de certo modo, contraditórios aos publicados por Tatsumi, Koyano e colaboradores [15,259], segundo os quais amostras de Ti-MCM-41 contendo uma razão molar Si/Ti = 100, preparadas por substituição isomórfica e por via hidrotérmica, apresentam estabilidade inferior à dos materiais Si-MCM-41, obtidos também por via hidrotérmica, quando expostas a uma solução aquosa saturada de cloreto de amónio durante um período compreendido entre 0 e 90 dias. Note-se que a regularidade estrutural diminuiu de forma abrupta ao fim de alguns dias e que no final do período de tempo considerado se verificou um decréscimo de aproximadamente 60%. No entanto, Chen *et al* [242] afirmam que quer os materiais substituídos com titânio quer com alumínio, sintetizados por via hidrotérmica com uma razão molar Si/Ti = 40, apresentam uma maior resistência, comparativamente com os Si-MCM-41, quando tratados com água destilada, entre os 25 e 100°C, durante um período de quatro horas. No mesmo sentido apontam os resultados obtidos por Zhao *et al* [182] que permitiram concluir que a introdução de modificadores orgânicos e inorgânicos nos materiais Si-MCM-41 conduziu a um aumento significativo da estabilidade em relação ao vapor de água devido, respectivamente, ao aumento da hidrofobicidade da superfície e ao incremento da espessura das paredes dos poros. Neste estudo a amostra de Ti-MCM-41 foi conseguida por modificação pós-síntese com $\text{Ti}(\text{OPr})_4$, apresentando um teor final em titânio de 6%, e foi submetida durante uma noite a uma mistura contendo uma solução de cloreto de potássio com concentração 1mol dm^{-3} . Paralelamente foi também efectuada uma isotérmica de adsorção de vapor de água por recurso ao método gravimétrico. Os estudos efectuados por F.-S. Xiao e colaboradores [268] comparam a estabilidade hidrotérmica dos materiais Ti-MCM-41, MTS-9 e SBA-15 contendo titânio, por imersão em água em ebulição durante 120 horas, e demonstram o colapso praticamente total tanto do Ti-MCM-41, o qual é atribuído à diferença do ambiente de coordenação do titânio e à natureza amorfa das paredes dos poros, como do Ti-SBA-15.

A comparação directa da estabilidade à exposição prolongada ao vapor de água a 298K dos materiais Ti-MCM-41 preparados com a de materiais equivalentes, obtidos por outros métodos de síntese e com diferentes teores de titânio, não pode ser estabelecida dado que os procedimentos experimentais que permitem a referida avaliação são completamente distintos. Ainda assim, é permissível afirmar que as amostras de Ti-MCM-41 preparadas à temperatura ambiente apresentam estabilidade em relação ao vapor de água a 298K igual ao superior às análogas, por confronto dos valores percentuais referentes à diminuição dos principais parâmetros de caracterização estrutural.

8.4. Conclusões

Os estudos de estabilidade em relação ao vapor de água a 298K efectuados nos materiais Ti-MCM-41 preparados à temperatura ambiente e por substituição isomórfica a partir do $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, na presença do 2-PrOH como álcool e com uma razão molar de síntese $\text{Si}/\text{Ti} \leq 50$, permitem afirmar que apesar de os mesmos sofrerem, no decorrer da realização da primeira isotérmica de vapor de água, alterações químicas superficiais aparentemente similares às dos materiais MCM-41 constituídos unicamente por sílica, estas devem ocorrer em menor extensão, isto é, presume-se que haja uma redução do número de ligações Si-O-Si(Ti) dissociadas, adjacentes aos grupos silanol e/ou titanol onde ocorre a adsorção das moléculas de água [259]. Consequentemente, os materiais substituídos apresentam uma estabilidade estrutural bastante superior, sendo a mesma comparável, por exemplo, à das amostras de Si-MCM-41 estabilizadas quer por deposição de carbono pirolítico quer por tratamento pós-síntese com TEOS [157,263].

As causas apontadas para a superior estabilidade em relação ao vapor de água a 298K exibida pelas amostras de Ti-MCM-41, são fundamentalmente as mesmas que permitem justificar a diferença de estabilidade térmica revelada por estes dois tipos de materiais. Assim, o aumento de consistência das mesoestruturas hexagonais devido à incorporação de titânio é provavelmente atribuída ao carácter mais forte das ligações Ti-O-Si face às ligações Si-O-Si e/ou a um maior grau de polimerização das paredes inorgânicas dos poros. Uma outra hipótese, também avançada nos estudos de estabilidade térmica, relaciona-se com o facto das espécies de titânio poderem preencher eventuais defeitos de rede, na superfície interna dos poros, conferindo, assim, um determinado grau de suporte à mesoestrutura o que, obviamente, também conduz ao incremento da estabilidade em relação ao vapor de água a 298K. Adicionalmente a presença de espécies extra-rede, nomeadamente de espécies parcialmente polimerizadas contendo ligações Ti-O-Ti e/ou nanodomínios amorfos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, também poderá contribuir para o aumento da estabilidade evitando a interacção das moléculas de água com as ligações Si-O-Si.

Mais uma vez a diferença de estabilidade patenteada pelas amostras em estudo não pode ser imputada aos valores de t_s , conforme o sugerido por outros estudos de estabilidade efectuados em diferentes materiais mesoporosos, por Cassiers *et al* [244], Tatsumi *et al* [215], Lee *et al* [245], que demonstram que a estabilidade hidrotérmica aumenta com a espessura das paredes porosas, pois, tal como se ilustra na tabela 8.2, os mesmos não diferem de forma significativa.

O estudo apresentado demonstrou inequivocamente que substituição isomórfica de silício por titânio, nos materiais do tipo MCM-41, aumenta de forma significativa a estabilidade em relação ao vapor de água a 298K dos materiais substituídos.

Contrariamente ao verificado nos estudos de estabilidade térmica, segundo os quais o teor de titânio incorporado não influenciou de forma significativa a resistência dos materiais ao aumento progressivo da temperatura de calcinação, a razão molar de síntese, Si/Ti, induz, dentro de certos limites, a diferentes graus de degradação estrutural face à exposição prolongada ao vapor de água. A razão molar de síntese Si/Ti = 50 pode ser definida como o limite para a obtenção de materiais com uma boa estabilidade em relação ao vapor de água a 298K e a qual não é, necessariamente, incrementada em função da diminuição progressiva da razão Si/Ti. Adicionalmente também não se verificou qualquer tipo de influência da qualidade estrutural dos materiais em estudo, inferida por adsorção de azoto a 77K e difracção de raios X, na sua estabilidade em relação à exposição prolongada ao vapor de água.

As amostras preparadas a partir do C16TMABr, como agente estruturante, apresentam uma estabilidade ligeiramente superior às obtidas com igual teor de titânio usando o C18TMABr. Saliente-se que, das amostras da série TiEP que foram seleccionadas para os estudos de adsorção de vapor de água, as sintetizadas com uma razão molar Si/Ti = 10, TiEP16-10 e TiEP18-10, e a TiEP16-5 são as que exibem maior estabilidade em relação ao vapor de água a 298K.

O estudo sistemático efectuado, de avaliação da estabilidade em relação ao vapor de água a 298K em função da razão molar de síntese, Si/Ti, não permitiu estabelecer qualquer tipo de relação quantitativa entre o teor de titânio incorporado nas diferentes amostras de Ti-MCM-41 e os valores correspondentes aos principais parâmetros de caracterização estrutural determinados após a realização dos estudos de adsorção de vapor de água, a_0 , A_s , V_p e r_p . Tal facto é justificável na medida em que o tipo de interacção adsorvente-adsorvato polar depende em larga extensão da natureza química da superfície inicial, isto é, das características hidrofóbicas / hidrofílicas da mesma e as quais diferem, obviamente, em função da amostra em estudo.

Como conclusão final pode afirmar-se que, após exposição prolongada ao vapor de água a 298K, as amostras de Ti-MCM-41 preparadas com razão molar de síntese $Si/Ti \leq 50$ apresentam, de forma inequívoca, uma considerável retenção da uniformidade estrutural inicial aliada a volumes de poro elevados. Adicionalmente as alterações estruturais que ocorrem, principalmente, durante a determinação da primeira isotérmica de adsorção - desadsorção de vapor de água a 298K, podem ser consideradas como pouco significativas de acordo com os critérios referenciados por outros autores, como por exemplo, Cassiers *et al* [244]. Assim, o facto de os materiais em causa apresentarem uma estabilidade em relação ao vapor de água a 298K relativamente boa aliado a uma elevada estabilidade térmica permite extrapolar a sua utilização para as tão desejadas aplicações tecnológicas e industriais.

9. Avaliação das propriedades catalíticas dos materiais Ti-MCM-41

9.1. Introdução

No presente capítulo será, principalmente, apresentado o estudo da actividade catalítica oxidativa de amostras seleccionadas de Ti-MCM-41 obtidas segundo o novo método de síntese realizado à temperatura ambiente e por incorporação conjunta dos precursores moleculares de silício e titânio. Adicionalmente também se inclui um estudo sumário concernente à actividade catalítica ácida dos materiais em causa.

Devido ao cariz diferenciado do assunto em causa, relativamente aos conteúdos dos capítulos anteriores, e ao facto de ter sido necessário implementar toda a metodologia que permitiu quer a realização dos ensaios de actividade catalítica oxidativa quer a identificação e quantificação dos produtos resultantes, apresentam-se algumas considerações relativas à definição dos principais parâmetros experimentais e ainda aos métodos de avaliação de *performance* catalítica.

9.2. Actividade catalítica oxidativa

9.2.1. Reacção de avaliação de actividade catalítica oxidativa

A actividade catalítica oxidativa dos materiais Ti-MCM-41 foi avaliada usando como sistema modelo a reacção de epoxidação do ciclo-hexeno, CH, e o hidropéroxido de *tert*-butilo, TBHP, como agente oxidante. Este sistema foi utilizado pela primeira vez em materiais do tipo Ti-MCM-41 por Corma *et al* [98] e desde então tem sido adoptado por diversos autores [60,72,76,79,95,104,108,109,113,130,133,137,165,184,277,278].

A reacção de oxidação catalítica do ciclo-hexeno é ilustrada na figura 9.1.

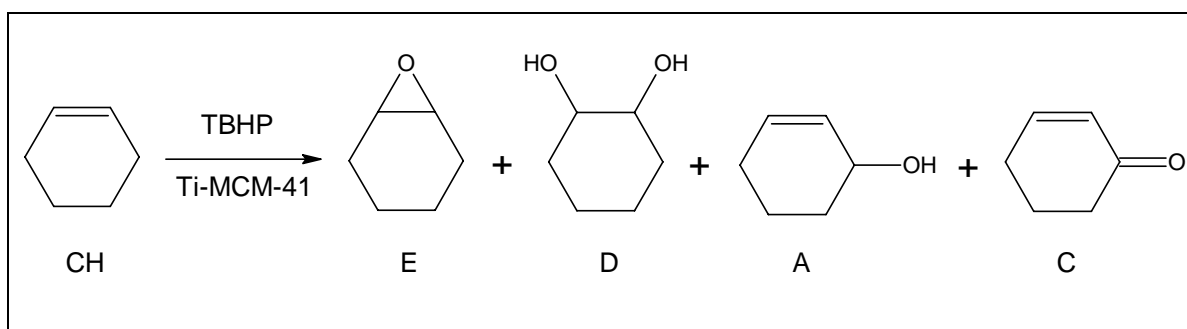


Fig.9.1. Reacção de oxidação catalítica do ciclo-hexeno (CH). Óxido de ciclo-hexeno (E), 1,2-ciclo-hexanodiol (D), 2-ciclo-hexeno-1-ol (A) e 2-ciclo-hexeno-1-ona (C). Adaptado de [82,104,138,279].

O principal produto da reacção, produto primário e que se pretende obter, é óxido de ciclo-hexeno (E), sendo o 1,2-ciclo-hexanodiol (D), 2-ciclo-hexeno-1-ol (A) e a 2-ciclo-hexeno-1-ona (C) os potenciais produtos de reacção secundários. O óxido de ciclo-hexeno é gerado pela epoxidação da dupla ligação do ciclo-hexeno, por acção de um agente nucleófilo, hidroperóxido de alquilo ou peróxido de hidrogénio, e na presença dos centros activos redox do catalisador, Ti-MCM-41, conforme o representado na figura 9.2.1. A formação do 1,2-ciclo-hexanodiol, figura 9.2.2, resulta da hidrólise ou solvólise do anel oxirano do óxido de ciclo-hexeno catalisada pelos centros ácidos activos presentes no catalisador. Paralelamente às reacções na dupla ligação pode ocorrer a oxidação do anel, em posição alílica, catalisada pelos centros redox activos, resultando na formação do 2-ciclohexeno-1-ol, figura 9.2.3, e a do seu produto de oxidação, a 2-ciclo-hexeno-1-ona, C, figura 9.2.4 [82,116,138,184,280].

O mecanismo da reacção de epoxidação de alcenos usando o hidroperóxido de alquilo ou o peróxido de hidrogénio como agentes oxidantes e os materiais Ti-MCM-41 como catalisadores pode ocorrer por via directa ou radicalar, tal como se ilustra na figura 9.3 [101,161,277,280,281]. Considerando a estequiometria das diferentes reacções de oxidação apresentadas na referida figura constata-se que a formação do óxido de ciclo-hexeno, por via directa, requer a presença de uma única molécula de agente oxidante. A existência de água no meio reaccional conduz, tal como já foi referido, à formação do 1,2-ciclo-hexanodiol por hidrólise directa do epóxido anteriormente formado. A reacção de epoxidação, por via radicalar, exige a presença de duas moléculas de agente oxidante para a formação do hidroperóxido de ciclo-hexenilo, CHHP. Por cada molécula de CHHP é produzida uma molécula de 2-ciclo-hexeno-1-ol e uma de óxido de ciclo-hexeno. A presença da 2-ciclo-hexeno-1-ona é atribuída a decomposição do CHHP.

Estudos efectuados por Thomas *et al* [101,277] e corroborados por Shrivastava *et al* [82] demonstraram que a presença de radicais livres, neste tipo de reacção, conduziria à formação de pequena quantidade de óxido de ciclo-hexeno comparativamente à produção de 2-ciclo-hexeno-1-ol e 2-ciclo-hexeno-1-ona. Assim, e de acordo com os referidos autores, os hidroperóxidos de alquilo convertem, preferencialmente, o ciclo-hexeno em óxido de ciclo-hexeno, na presença dos materiais Ti-MCM-41, por mecanismo de via directa, no qual o estado de transição é constituído pelo alceno e o hidroperóxido coordenados ao centro catalítico activo de titânio [277].

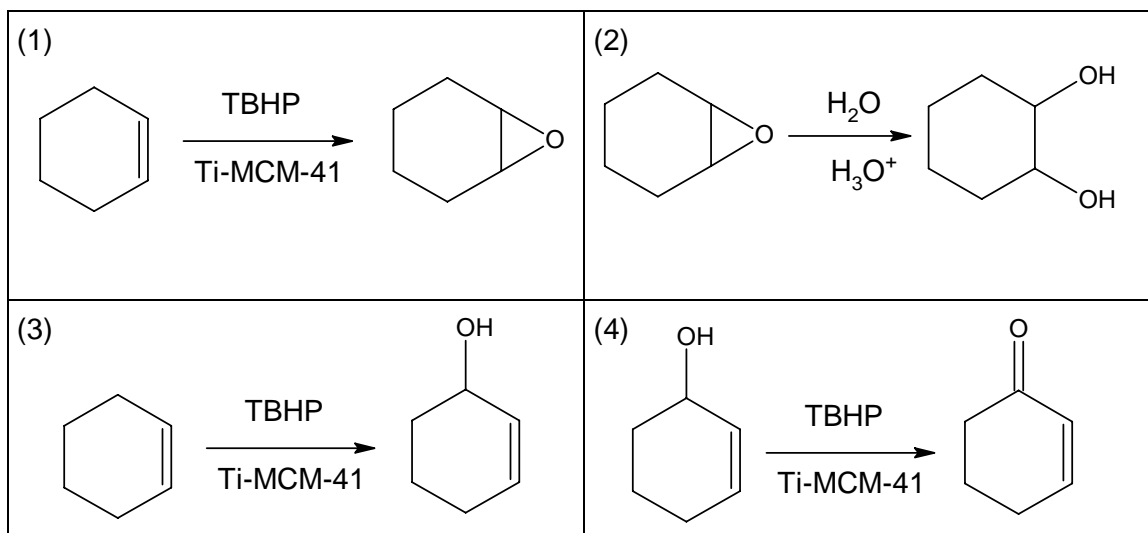


Fig.9.2. Equações parciais das possíveis reacções de oxidação catalítica do ciclo-hexeno e das correspondentes reacções secundárias. Formação de:

- (1) óxido de ciclo-hexeno (E). (2) 1,2-ciclo-hexanodiol (D).
 (3) 2-ciclo-hexeno-1-ol (A). (4) 2-ciclo-hexeno-1-ona (C).

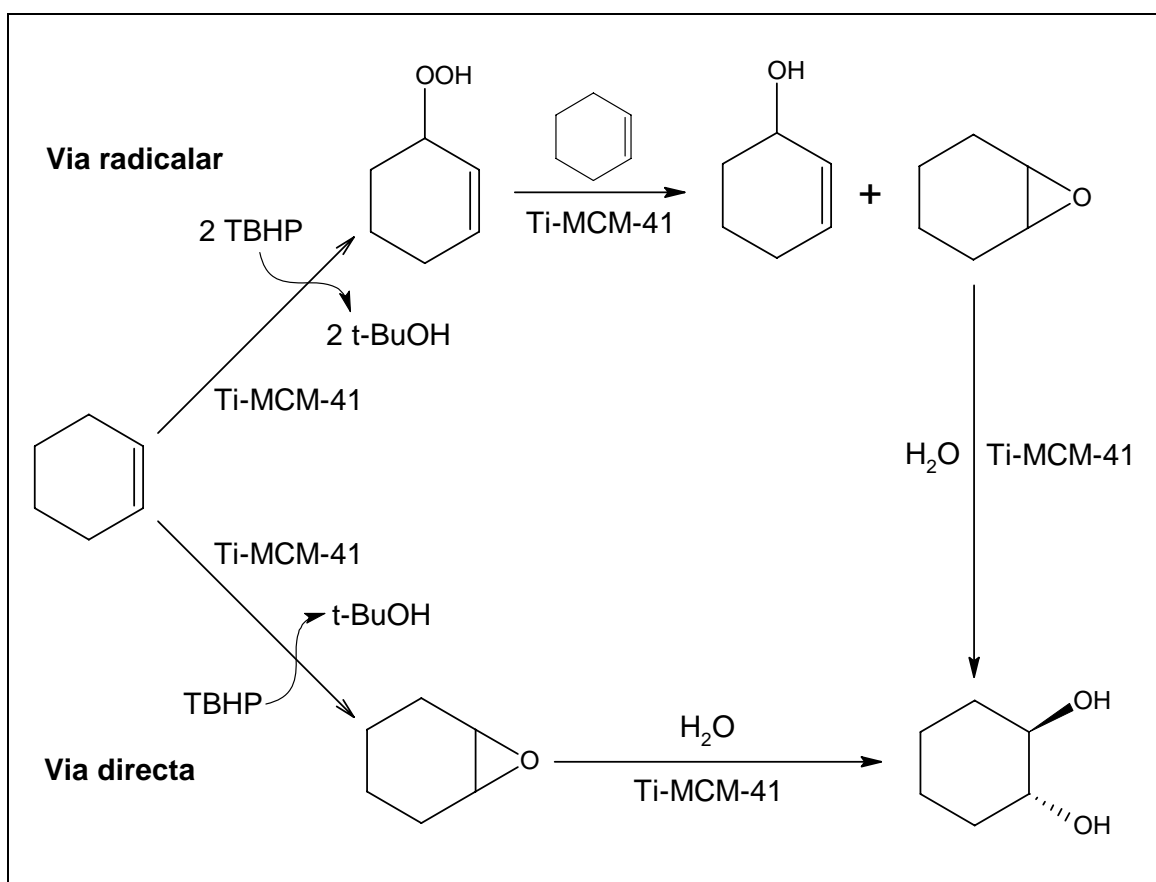


Fig.9.3. Mecanismo simplificado da reacção de epoxidação do ciclo-hexeno usando o TBHP como agente oxidante e os materiais Ti-MCM-41 como catalisadores: Vias radicalar e directa. Adaptado de [161,280,281].

9.2.2. Definição das condições reaccionais

9.2.2.1. Agentes oxidantes

Os agentes oxidantes mais utilizados em reacções de oxidação em fase líquida catalisadas por sólidos contendo titânio, mais propriamente por peneiros moleculares de titanossilicato, TS-1, TS-2, Ti-ZSM-48, Ti- β , Ti-ZSM-12, Ti-MCM-41, Ti-MCM-48, Ti-HMS, Ti-MSU, Ti-SBA-15, Ti-MMM, Ti-MMW e Ti-TUD-1 [172], óxidos mistos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ e óxidos mistos suportados $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ [28], são o peróxido de hidrogénio, H_2O_2 , e o hidroperóxido de *tert*-butilo, TBHP. Como tal, os referidos agentes oxidantes também são os mais habituais na reacção de epoxidação do ciclo-hexeno catalisada por materiais Ti-MCM-41 [4,11,22-24,38,60,72,76,78,79,95,97,98,101,104,108,109,111,113,116,128,130,133,137-139,165,172,184,277,278,282]. A utilização do TBHP é preferida em relação à do H_2O_2 , dado que ambos se encontram comercialmente disponíveis em solução aquosa, apresentando a solução de TBHP uma menor quantidade de água (70%TBHP/30% H_2O vs 30-45% H_2O_2 /70-55% H_2O) [122] e, tal como foi referido anteriormente, a reacção de epoxidação do ciclo-hexeno é inibida pela presença de água [82,111,116,165,280] devido às várias reacções laterais que podem ocorrer como a oxidação do anel em posição alílica e a abertura do anel epóxido por hidrólise ou solvólise. Adicionalmente os materiais Ti-MCM-41 também apresentam alguma instabilidade relativamente à água conforme discutido no capítulo 8.

Corma *et al* [109] referem a secagem de uma solução de TBHP contendo 8% de água (m/m) por adição de peneiros moleculares 4A. Os autores verificaram por ^1H NMR que, após secagem, não tinha ocorrido decomposição do TBHP e que a quantidade de água remanescente se encontrava abaixo do limite de detecção da referida técnica. Adicionalmente os ensaios catalíticos de epoxidação do ciclo-hexeno, efectuados utilizando o catalisador pré- tratado, demonstraram a melhor eficiência do TBHP “seco” face ao comercial, como agente oxidante. Assim, os referidos autores estabeleceram que a remoção de água do meio reaccional constitui uma estratégia para o aumento da actividade e selectividade [109,122]. Saliente-se, no entanto, que por indicação explícita do fabricante [283] e de acordo com [284] não se deve efectuar a secagem de soluções de elevada concentração em TBHP com peneiros moleculares.

Outros métodos de secagem das soluções aquosas de TBHP a 70% incluem a adição sulfato de magnésio anidro [60,72] e a destilação azeotrópica com benzeno [82] efectuada de acordo com o procedimento descrito por Sharpless *et al*. Estes últimos autores mencionam que o TBHP só se encontra comercialmente disponível em solução aquosa justificando, assim, a sua secagem. Tal facto causa-nos alguma estranheza em virtude de constarmos a existência comercial não só da solução aquosa de TBHP a 70%, marca registada T-Hydro®, referenciada como reagente para reacções catalisadas

por metais e altamente selectiva na oxigenação de olefinas e acetilenos, mas também a disponibilidade de soluções de TBHP anidro em decano e nonano [283]. A utilização de soluções de TBHP anidro em decano, diclorometano e ciclohexano, como agentes oxidantes, é referida, respectivamente, em [11,81,127,130] e [84].

Em suma, é unanimemente aceite que a utilização de TBHP anidro ou de TBHP anidro em solventes não polares constitui o melhor agente oxidante para a epoxidação do ciclo-hexeno em materiais Ti-MCM-41 [11,60,72,82,122,130,138,172] devido a conversões mais elevadas da olefina e maior selectividade relativamente ao óxido que se pretende obter por este processo.

Neste trabalho foram utilizados, como agentes oxidantes, diferentes soluções de TBHP, nomeadamente, solução anidra em nonano ($\sim 5.5 \text{ moldm}^{-3}$), solução em peróxido de di-*tert*-butilo/água 3:2 ($\sim 80\% \text{ m/m}$), solução aquosa ($\sim 70\% \text{ m/m}$) todas elas disponíveis comercialmente (ver anexo 1), e uma solução aquosa de TBHP a 70% “seca”. As soluções designaram-se de forma abreviada, respectivamente, por TBHPn, TBHP80, TBHP70 e TBHP70s.

O processo de secagem da solução aquosa de TBHP a 70% foi efectuado no laboratório, por adição de sulfato de sódio anidro e de peneiros moleculares. Consistiu na adição de 100 g de sulfato de sódio anidro, seco na estufa a 423K e arrefecido em exsiccador, a 250 cm³ de solução de TBHP a 70%, volume correspondente a uma embalagem de solução comercial. Ao filtrado foram adicionados peneiros moleculares 3A previamente secos na mufla a 573K e desgaseificados num sistema de vácuo durante 5 horas à temperatura final de 523K. O processo foi realizado utilizando três fracções de 250 cm³ de solução aquosa de TBHP a 70%. As fracções de filtrado resultantes foram conservadas com os peneiros moleculares durante 24 horas. Após ter decorrido o período anteriormente referido as fracções foram novamente filtradas e recolhidas de forma conjunta, seguidamente adicionou-se uma nova quantidade de peneiros moleculares a qual foi mantida durante todo o tempo de armazenamento da solução. Refira-se que, no final do processo, os indicadores contidos nos peneiros moleculares não apresentaram descoloração.

A concentração da solução de TBHP70s foi determinada por cromatografia gás-líquido.

9.2.2.2. Solventes e reagentes

A reacção de epoxidação do ciclo-hexeno pode ser efectuada na presença de solventes tais como metanol [60,185], acetona [133], acetonitrilo [45,78,101,104,108, 116,128,130,138,139,175,184], *tert*-butanol [161,280], tolueno [165], diclorometano [72] e benzeno [82] ou na ausência dos mesmos [79,95,98,109,278].

No presente trabalho a referida reacção foi realizada na ausência de solvente uma vez que a mistura reaccional constituiu uma única fase. A não utilização de solvente é de todo vantajosa dado que a natureza do mesmo pode afectar a actividade e a selectividade do processo catalítico devido à sua interacção com o estado de transição e com os centros catalíticos activos do catalisador. Assim, por exemplo, a utilização de solventes próticos, os quais participam nos passos elementares do mecanismo de oxidação em fase líquida, origina, por um lado, a formação de espécies intermediárias solvatadas o que implica a diminuição de actividade e, por outro, induz à modificação da superfície do catalisador provocando, no caso dos titanossilicatos, o aumento da acidez o que facilita a abertura do anel epóxido e a consequente formação do 1,2-ciclo-hexanodiol [130,172,285].

Outros factores abonatórios da não utilização de solvente dizem respeito ao uso reactores de menor capacidade, à não realização do processo de separação do mesmo da mistura reaccional, e, conseqüentemente, à minimização dos custos inerentes a todo o processo catalítico.

Os reagentes utilizados nos ensaios de avaliação de actividade catalítica oxidativa e cujas principais características se apresentam em anexo 1, nomeadamente, o ciclo-hexeno (substrato), o tolueno (padrão interno) e o etanol (solvente utilizado na preparação da solução do extracto resultante dos ensaios catalíticos) foram purificados por bidestilação fraccionada e/ou secos por adição de peneiros moleculares 3A desgaseificados, visando a total remoção da água do meio reaccional. A avaliação final da pureza dos reagentes foi efectuada por cromatografia gás-líquido e verificou-se a inexistência de impurezas voláteis.

9.2.2.3. Tratamento prévio dos materiais

O processo de pré-tratamento de catalisadores visando a sua aplicação em reacções de catálise heterogénea em fase líquida é relativamente comum [120,161,165,177,183,280,286,235]. Assim, as amostras seleccionadas de Ti-MCM-41 foram sujeitas a um processo de secagem, por acção conjunta da temperatura e do vácuo, antes da realização dos ensaios de actividade catalítica. Este processo realizou-se no aparelho de adsorção volumétrico, Sorptomatic 1990, de forma análoga à preparação prévia das amostras para a realização das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K. Consistiu na desgaseificação e desidratação de uma quantidade de amostra de aproximadamente 0,35 g por aquecimento gradual, 1 Kmin⁻¹, da temperatura inicial de 313K à temperatura final de 453K, sendo esta mantida durante 5 horas e atingindo-se uma pressão residual da ordem de 10⁻⁴ mbar. As amostras foram arrefecidas e mantidas em vazio até à realização dos ensaios catalíticos.

9.2.2.4. Razão molar substrato: agente oxidante: catalisador, temperatura e tempo de reacção

As condições experimentais *standard* usadas nos ensaios de avaliação da actividade catalítica dos materiais Ti-MCM-41, nomeadamente, razão molar substrato/agente oxidante, CH/TBHP = 4, massa de catalisador, 0,1500 g, temperatura, 333K, e tempo de reacção, 5 horas, foram adaptadas da literatura [79,95,98,109,278] e encontram-se resumidas na expressão (9.1).

$$28,0 \text{ mmol CH} : 7,0 \text{ mmol TBHP} : 0,1500 \text{ g catalisador}, T = 333\text{K}, t = 5\text{h} \quad (9.1)$$

Saliente-se que as principais diferenças residiram na quantidade de catalisador utilizada por ensaio de actividade catalítica e no modo de adição dos diferentes intervenientes na reacção de epoxidação. No que respeita à quantidade de amostra esta foi reduzida para metade, por uma questão de disponibilidade da mesma, tendo sido, obviamente, mantida a proporcionalidade em relação ao substrato e ao agente oxidante. Relativamente ao modo de adição dos diferentes componentes, os estudos publicados [95,278] mencionam a adição do catalisador à mistura reaccional quando esta já se encontra à temperatura estabelecida para a reacção e consideram este instante como tempo inicial da reacção, $t = 0$. Tal procedimento conduz à evaporação da mistura de substrato e de agente oxidante e implica um certo grau de dificuldade na introdução do catalisador no meio reaccional devido aos vapores libertados. Assim, e no sentido de minimizar as perdas por evaporação, procedeu-se de acordo com o referido em 9.2.3.

9.2.2.5. Identificação e quantificação dos principais componentes do sistema modelo

Com o objectivo de identificar e quantificar os produtos resultantes da reacção de epoxidação do ciclo-hexeno e, adicionalmente, quantificar o substrato e agente oxidante não convertidos utilizou-se, como técnica de análise, a cromatografia gás-líquido, CGL, e o método do padrão interno como método de quantificação.

A primeira fase deste processo de identificação / quantificação consistiu na definição e optimização das condições de análise cromatográfica, nomeadamente, escolha da temperatura do injectador e do detector, selecção da técnica de injeção e, conseqüentemente, da razão de *split*, e estabelecimento do programa multilinear de temperatura. Refira-se que as condições de análise cromatográfica estabelecidas se encontram descritas no capítulo 4.

Adicionalmente, foi ainda necessário seleccionar o composto a ser utilizado como padrão interno, o solvente indicado para a preparação das soluções do extracto

resultante dos ensaios catalíticos, assim como, a razão volúmica extracto a analisar / solvente.

Posteriormente procedeu-se à identificação dos tempos de retenção, t_r , do substrato, das diferentes soluções de agente oxidante e dos potenciais produtos resultantes da epoxidação do ciclo-hexeno, primários e secundários, por injeção directa dos componentes puros e em solução conjunta de etanol, os quais se apresentam em anexo 5.

Com o objectivo de validar a técnica de análise foram realizados os seguintes ensaios preliminares:

. Mistura inicial do substrato, CH, e dos diferentes agentes oxidantes, TBHPn, TBHP80, TBHP70 e TBHP70s, nas condições reaccionais expressas em (9.1) antes e após filtração. Estes ensaios permitiram verificar a inexistência de produtos de decomposição e/ou de produtos da reacção, e ainda a não retenção dos mesmos no filtro utilizado;

. Ensaio em branco utilizando os materiais Si-MCM-41. Os presentes ensaios, realizados com os materiais mesoestruturados constituídos unicamente por sílica e inactivos do ponto de vista catalítico, proporcionaram o estudo do efeito de matriz revelando que a mesma não exerce qualquer tipo de influência na reacção de epoxidação do ciclo-hexeno;

. Ensaio realizado com anatase, fase cristalina do dióxido de titânio, como "catalisador". Os referidos ensaios efectuados com outro tipo de materiais contendo titânio demonstraram a sua total ineficiência como catalisadores na reacção em estudo.

Em resumo, os ensaios preliminares efectuados demonstraram não existir a formação de produtos, de reacção e/ou de decomposição, e ainda a inactividade catalítica oxidativa de materiais do tipo MCM-41 constituídos unicamente por sílica e de fases cristalinas de dióxido de titânio, nas condições reaccionais *standard*.

9.2.3. Procedimento experimental

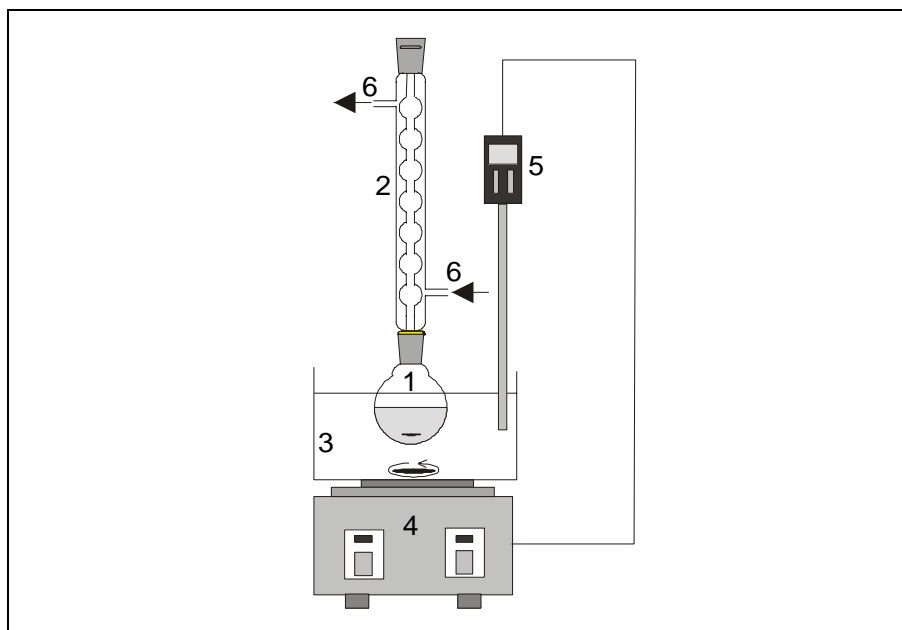
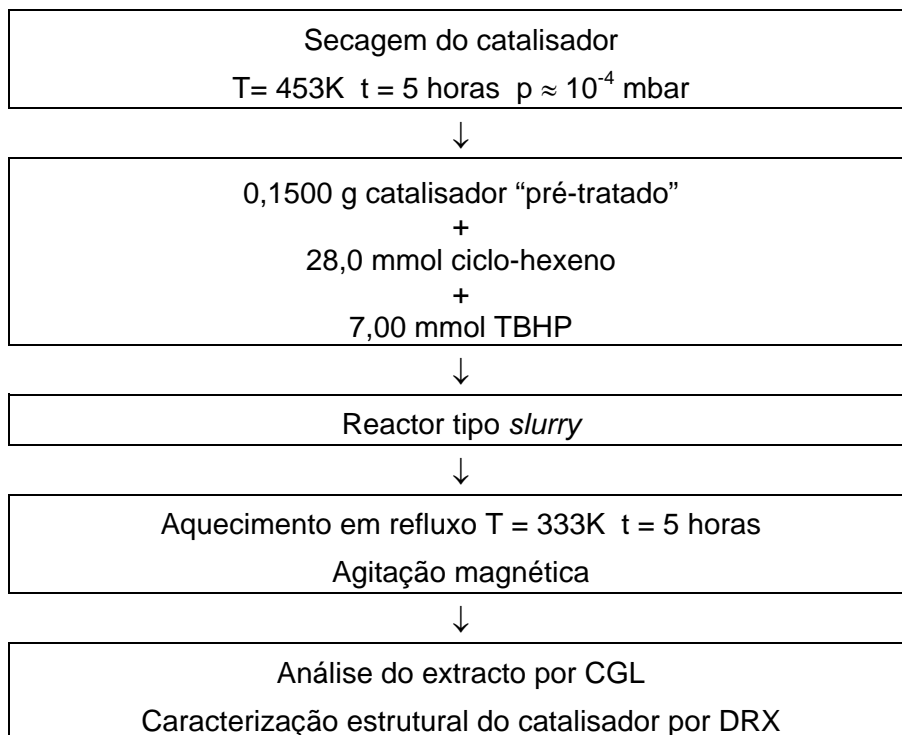
9.2.3.1. *Standard*

Os ensaios catalíticos de epoxidação do ciclo-hexeno foram realizados em balões de vidro de fundo redondo com capacidade de 25 cm³, classificados como reactores do tipo *slurry*. O procedimento *standard* consistiu na colocação e pesagem sequencial de 0,1500 g de catalisador pré-tratado seguida pela adição de 28,0 mmoles de ciclo-hexeno e de 7,00 mmoles de agente oxidante. Após pesagem total do reactor, este foi adaptado a um condensador de bolas e colocado num banho de aquecimento de parafina previamente aquecido à temperatura de 333K. A mistura reaccional foi agitada magneticamente e mantida em refluxo à temperatura estabelecida durante 5 horas. O controle de temperatura foi efectuado por um sensor externo de temperatura da marca Heidolph-Elektro, modelo EKT3001, acoplado a um agitador magnético com aquecimento da mesma marca, modelo MR-3001K. Após ter decorrido o tempo de reacção definido e de o conjunto ter sido arrefecido à temperatura ambiente foi efectuada a pesagem total do reactor. Seguidamente procedeu-se à separação do catalisador e do extracto reaccional por filtração simples. O catalisador foi lavado com etanol e seco, durante a noite, em estufa a 393K. Posteriormente a sua regularidade estrutural foi inferida por difracção de raios X. O extracto reaccional foi analisado por cromatografia gás-líquido, CGL, utilizando um cromatógrafo de fase gasosa da marca Hewlett - Packard, modelo HP 6890 GS series, equipado com coluna capilar HP-5 e um detector FID conforme o descrito no capítulo 4.

Na figura 9.4 apresenta-se, de forma esquemática, o procedimento experimental *standard* e a montagem experimental para a avaliação da actividade catalítica oxidativa dos materiais Ti-MCM-41.

Com o objectivo de estudar, de forma sumária, a influência do tempo de reacção na actividade catalítica oxidativa dos materiais Ti-MCM-41 foram realizados, numa única amostra, TiPE16-50, e paralelamente aos ensaios *standards*, ensaios utilizando um tempo reacção de dez horas (TiPE16-50^{t10}).

A selecção de um tempo de reacção superior ao referido na bibliografia prende-se com o facto da velocidade de reacção de oxidação do ciclo-hexeno ser substancialmente lenta quando o TBHP é usado como oxidante. Considerando que o mecanismo de epoxidação dos alcenos cíclicos usando o TBHP e o H₂O₂, como agentes oxidantes, é similar, facilmente se constata que o estado de transição envolvendo o Ti-OOC(CH₃)₃ e o alceno é mais volumoso que o correspondente estado de transição Ti-OOH e alceno.



- | | |
|------------------------------------|--|
| 1. Reactor do tipo <i>slurry</i> . | 4. Agitador magnético com aquecimento
Heidolph-Elektro, MR-3001K. |
| 2. Condensador de bolas. | 5. Sensor externo de temperatura.
Heidolph- Elektro, EKT3001. |
| 3. Banho de parafina. | |
| 6. Circulação de água. | |

Fig.9.4. Representação esquemática do procedimento experimental *standard* para a avaliação da actividade catalítica oxidativa dos materiais Ti-MCM-41.

Esta característica provoca restrições estéricas e limitações difusionais no interior dos poros dos materiais Ti-MCM-41 o que retarda, significativamente, a velocidade das referidas reacções e ainda diminui a possibilidade de reacções secundárias catalisadas pelos centros ácidos [60,105,184,287].

9.2.3.2. Efeito de lixiviação

A lixiviação das espécies metálicas é um problema geral associado ao uso de catalisadores heterogéneos em reacções de oxidação em fase líquida e resulta da solvólise das ligações metal-oxigénio por acção de moléculas polares, reagentes ou produtos, como, H_2O_2 , H_2O e CH_3OH . Vários factores influenciam este processo, nomeadamente, a natureza do metal de transição, solvente e oxidante, a temperatura reaccional e a estrutura do catalisador [2,126,138,287].

Na presença de ligandos polares a coordenação das espécies de titânio incorporadas na estrutura sofre modificação de tetraédrica distorcida para octaédrica distorcida. Se a interacção com as referidas moléculas for suficientemente forte para provocar a cisão de uma ou mais ligações Ti-O-Si as espécies de titânio deixam de estar confinadas à estrutura do catalisador passando a constituir espécies extra-rede que, eventualmente, podem mover-se livremente em solução. Estas espécies clivadas, quando sujeitas a subseqüentes processos de calcinação, podem formar aglomerados de TiO_2 de pequenas dimensões [60,184]. Assim, a lixiviação conduz à diminuição da actividade dos peneiros moleculares de titanossilicato devido, não só, ao decréscimo do número de centros activos de titânio, mas também ao bloqueio dos mesmos por parte dos aglomerados de TiO_2 anteriormente referidos.

Sheldon et al [126] propuseram dois tipos de lixiviação: no primeiro o metal lixiviado não é activo como catalisador homogéneo e, conseqüentemente, não há interferência do complexo do metal solúvel com a reacção catalítica; no segundo o metal lixiviado constitui um catalisador homogéneo activo e, neste caso, a actividade catalítica observada é uma mistura complexa dos processos homo- e heterogéneo.

Contrariamente ao que sucede com a utilização do H_2O_2 como agente oxidante, o TBHP anidro parece não promover uma lixiviação significativa das espécies de titânio durante as reacções de epoxidação catalítica do ciclohexeno [2,15,60,125,172,285,288]. Neste caso, provavelmente, as espécies de titânio tetracoordenadas não expandem a sua coordenação quando interagem com o TBHP para formar o estado de transição devido ao efeito estérico e à ausência de moléculas polares [60].

A avaliação da estabilidade das espécies activas de titânio nos materiais Ti-MCM-41, face à lixiviação, por parte do agente oxidante e/ou de água eventualmente presente no meio reaccional, está directamente relacionada com a possibilidade de

regeneração e de posterior reutilização do catalisador e, conseqüentemente, com o tempo de vida útil do mesmo.

No presente trabalho o referido processo de avaliação foi efectuado, de forma sumária, numa única amostra de Ti-MCM-41, TiEE16-50. Assim, e de forma a garantir quantidade de amostra suficiente para a execução de um segundo ensaio consecutivo de avaliação catalítica, realizou-se um primeiro ensaio catalítico, #1, com uma maior quantidade de catalisador mantendo as proporções expressas em (9.1).

O catalisador, após ter sido sujeito a um novo processo de secagem, por acção conjunta da temperatura e do vácuo de acordo com o anteriormente descrito, foi então reutilizado num segundo ensaio de avaliação de actividade catalítica, #2.

A regularidade estrutural da amostra em estudo foi avaliada por difracção de raios X. Adicionalmente foi determinada, no início e no final do procedimento, a composição química da referida amostra por AA e ICP, o que permite estimar o efeito da lixiviação com base na modificação da razão molar Si/Ti.

9.2.4. Quantificação de *performance* catalítica oxidativa

De acordo com a IUPAC “*Catálise é um fenómeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria - o catalisador - aumenta a velocidade de uma reacção química sem ser consumido no processo*” [289]. A definição de catalisador apresentada pressupõe que a este estejam associadas propriedades intrínsecas tais como actividade, selectividade, estabilidade e regenerabilidade, que permitem quantificar a sua *performance* catalítica [277,289].

O termo selectividade é usado para comparar as velocidades relativas de duas ou mais reacções simultâneas. É um dos parâmetros de caracterização mais importantes dado que, na maior parte dos processos industriais, existe a possibilidade de ocorrerem reacções secundárias, pretendendo-se que o catalisador favoreça apenas um dos produtos da reacção [289]. A selectividade pode exprimir-se de acordo com o apresentado na expressão (9.2) ou, em termos de rendimento relativo, conforme a expressão (9.3).

$$s = \frac{\text{velocidade de formação do produto principal}}{\sum \text{velocidades de formação dos produtos secundários}} \quad (9.2)$$

$$s' = \frac{\text{velocidade de formação do produto principal}}{\text{velocidade de conversão do reagente}} \quad (9.3)$$

A actividade do catalisador é uma medida do seu efeito sobre a velocidade da reacção que este catalisa, embora outras medidas de actividade relativa sejam por vezes usadas como, por exemplo, a temperatura necessária para atingir uma conversão pré-definida ou a conversão obtida em condições pré-fixadas das variáveis processuais. Uma medida absoluta de actividade catalítica seria o número de moléculas que reagem na unidade de tempo por cada centro activo (*turnover*). Todavia é geralmente difícil determinar inequivocamente o número de centros activos do catalisador [289].

As definições de actividade e selectividade apresentadas são definições clássicas e universais aplicáveis a qualquer sistema catalítico em fase heterogénea. Contudo, na bibliografia respeitante à actividade catalítica de peneiros moleculares de titanossilicato, onde se incluem os materiais Ti-MCM-41, é possível encontrar diversas definições associadas a um mesmo conceito, dificultando a comparação directa dos materiais utilizados como catalisadores na reacção de epoxidação do ciclo-hexeno. É ainda frequente a apresentação de resultados, sob a forma de tabela ou gráfico, sem nenhuma menção à fórmula de cálculo utilizada.

Geralmente, a actividade catalítica absoluta é geralmente descrita em termos de TOF (do inglês *turnover frequency*) [60,72,101,110,133,138,165,186,290] ou de TON (do inglês *turnover number*) [131,165,181]. As definições de TOF apresentadas correspondem ao número de moles de substrato convertido ou de produto formado por mole de titânio e por unidade de tempo [72,165,186] ou, ainda, ao número de moles de agente oxidante convertidas por mole de titânio e por unidade de tempo [110,133], isto é, considerando o número de moles de titânio em vez do número de centros activos. A actividade expressa em termos de TON refere-se ao número de moles de substrato convertido ou de produto formado por mole de titânio.

A conversão do substrato, definida em termos percentuais, é utilizada para quantificar de forma relativa a actividade catalítica. É traduzida pela expressão (9.4) [82,87,287] ou (9.5), em termos de agente oxidante [38,78,107,109].

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles de substrato convertido ou de produtos oxidados}}{\text{n}^\circ \text{ moles inicial de substrato}} \times 100 \quad (9.4)$$

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles de produtos oxidados}}{\text{n}^\circ \text{ moles inicial de agente oxidante}} \times 100 \quad (9.5)$$

O conceito de selectividade, expresso em termos percentuais e aplicado aos produtos da reacção de epoxidação do ciclo-hexeno, é mais consensual e é definido de acordo com a expressão (9.6) [60,82,84,87,107,109,130,165,172,181].

$$\text{Selectividade (\%)} = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles de produto oxidado}}{\text{n}^\circ \text{ moles de substrato ou n}^\circ \text{ de moles total de produtos}} \times 100 \quad (9.6)$$

Outro parâmetro, frequentemente mencionado na bibliografia, designa-se por eficiência do agente oxidante [100,107,109,137]. Quantifica a sua capacidade oxidativa e é definido como a percentagem de produtos formados em função do agente oxidante consumido, isto é, conforme o apresentado na expressão (9.7).

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles de produtos oxidados}}{\text{n}^\circ \text{ moles de oxidante consumido}} \times 100 \quad (9.7)$$

No presente trabalho a actividade catalítica oxidativa dos materiais Ti-MCM-41, testados como catalisadores na reacção a epoxidação do ciclo-hexeno e usando hidropéroxido de *tert*-butilo como agente oxidante, foi comparada com base na definição de conversão traduzida pela expressão (9.8).

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles CH}_{(\text{ext})\text{conv}}}{\text{n}^\circ \text{ moles CH}_{(\text{ext})} + \text{n}^\circ \text{ moles CH}_{(\text{ext})\text{conv}}} \times \frac{\text{n}^\circ \text{ moles de CH}_i}{\text{n}^\circ \text{ moles TBHP}_i} \times 100 \quad (9.8)$$

onde

- . $\text{n}^\circ \text{ mol CH}_{(\text{ext})\text{conv}}$ - Número de moles de CH convertidas (número de moles de óxido de ciclo-hexeno presentes no extracto analisado).
- . $\text{n}^\circ \text{ mol CH}_{(\text{ext})}$ - Número de moles de CH presentes no extracto analisado, isto é, número de moles de substrato não convertidas.
- . $\text{n}^\circ \text{ mol CH}_i$ - Número de moles inicial de CH.
- . $\text{n}^\circ \text{ mol TBHP}_i$ - Número de moles inicial de TBHP.

A selectividade foi inferida por inspecção directa dos cromatogramas obtidos para cada ensaio de avaliação catalítica. No que respeita à eficiência do TBHP esta foi estimada de acordo com a expressão (9.7) e considerando o óxido de ciclo-hexeno como o único produto resultante da reacção em estudo.

Os cálculos das quantidades que figuram nas expressões anteriormente referidas foram efectuados com base nas curvas de calibração obtidas para o ciclo-hexeno, óxido de ciclo-hexeno e TBHP apresentadas em anexo 5 e considerando as massas efectivamente pesadas de substrato, agente oxidante, extracto total inicial e final.

9.2.5. Resultados de actividade catalítica oxidativa e de caracterização estrutural

Nas tabelas 9.1 e 9.2, apresentam-se, respectivamente, os valores de *performance* catalítica de amostras seleccionadas de Ti-MCM-41, na reacção de epoxidação do ciclo-hexeno, usando o TBHP70s e o TBHPn como agentes oxidantes. Na tabela 9.2 incluem-se ainda os valores de actividade catalítica da amostra TiEE16-50 relativos a dois ensaios consecutivos de oxidação do ciclo-hexeno usando o TBHPn, como agente oxidante, os quais permitem avaliar a *performance* catalítica da referida amostra face ao eventual efeito de lixiviação.

A avaliação da integridade estrutural das amostras de Ti-MCM-41 utilizadas como catalisadores no sistema em estudo foi efectuada recorrendo à técnica de difracção de raios X. Assim, nas figuras 9.5, 9.6 e 9.7 apresentam-se, respectivamente, os difractogramas das amostras pertencentes às séries TiEP, Ti16-50 e Ti18-50 obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$, antes e após a realização dos ensaios catalíticos em causa, enquanto que, na figura 9.8 estão patentes os difractogramas de raios X da amostra TiEE16-50, obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$, antes e após os dois ensaios consecutivos de oxidação catalítica do ciclo-hexeno usando o TBHPn como agente oxidante.

A utilização de soluções aquosas de TBHP nomeadamente, de TBHP70 e de TBHP80, como agentes oxidantes, não conduziu à formação de óxido de ciclo-hexeno como tal as mesmas foram excluídas do sistema modelo de avaliação da actividade catalítica dos materiais Ti-MCM-41.

Refira-se que a realização de isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, no sentido de determinar eventuais alterações nas propriedades estruturais dos materiais em causa, também teria sido bastante relevante. No entanto, devido ao elevado número de amostras e à disponibilidade apenas parcial do aparelho de adsorção volumétrico, tal não foi exequível.

Tabela 9.1. Avaliação da *performance* catalítica de amostras seleccionadas de Ti-MCM-41 na reacção de oxidação do ciclo-hexeno usando o TBHP70s como agente oxidante.

Amostra	Razão molar, Si/Ti		$C_{CH} / \%$	S / %				$E_{TBHP} / \%$
	Sínt.	Exp		E	D	A	C	
TiEP16-30	30	30,3	82	100	-	-	-	128
TiEP16-10	10	9,72	35	< 100	*	?	*	100
TiEP16-5	5	5,09	32	< 100	*	?	*	100
TiEP16-3.3	3,3	3,30	34	< 100	*	?	*	105

*. Não quantificado.

?. Não confirmado, devido à inexistência do correspondente padrão.

Tabela 9.2. Avaliação da *performance* catalítica de amostras seleccionadas de Ti-MCM-41 na reacção de oxidação do ciclo-hexeno usando o TBHPn como agente oxidante.

Amostra	Razão molar, Si/Ti		$C_{CH} / \%$	S / %				$E_{TBHP} / \%$
	Sínt.	Exp.		E	D	A	C	
TiEE14-50	50	51,6	65	100	-	-	-	94
Série TiEP-16								
TiEP16-100	100	99,1	70	100	-	-	-	91
TiEP16-50	50	48,7	72	100	-	-	-	106
TiEP16-30	30	30,3	78	100	-	-	-	100
TiEP16-10	10	9,72	55	100	-	-	-	110
TiEP16-5	5	5,09	47	< 100	*	?	*	72
TiEP16-3.3	3,3	3,30	45	< 100	*	?	*	88
TiEP16-2	2	1,77	34	< 100	*	?	*	55
Série TiEP-18								
TiEP18-100	100	98,5	58	100	-	-	-	72
TiEP18-50	50	49,7	64	100	-	-	-	76
TiEP18-10	10	10,0	67	100	-	-	-	81
TiEP18-5	5	5,06	62	< 100	*	?	*	73
TiEP18-3.3	3,3	3,36	84	< 100	*	?	*	91
Série Ti16-50								
TiBP16-50	50	49,2	77	100	-	-	-	111
TiPE16-50	50	49,5	57	100	-	-	-	99
TiPE16-50 ^{t10}	50	49,5	76	100	-	-	-	98
TiEE16-50	50	50,7	58	100	-	-	-	94
TiEE16-50 ^{1#}	50	50,7	54	100	-	-	-	103
TiEE16-50 ^{2#}	50	53,0	52	100	-	-	-	100
TiBE16-50	50	48,8	65	100	-	-	-	107
Série Ti18-50								
TiBP18-50	50	49,0	81	100	-	-	-	115
TiPE18-50	50	48,0	67	100	-	-	-	90
TiEE18-50	50	51,3	58	100	-	-	-	105
TiBE18-50	50	49,5	69	100	-	-	-	103

*. Não quantificado. ?. Não confirmado, devido à inexistência do correspondente padrão.

^{t10}. 1º Ensaio catalítico efectuado com um tempo de reacção de 10 horas.

^{1#}. 1º Ensaio catalítico efectuado com uma maior quantidade de amostra mantendo as proporções expressas em (9.1).

2^o. 2^o Ensaio catalítico efectuado nas condições reaccionais expressas em (9.1).

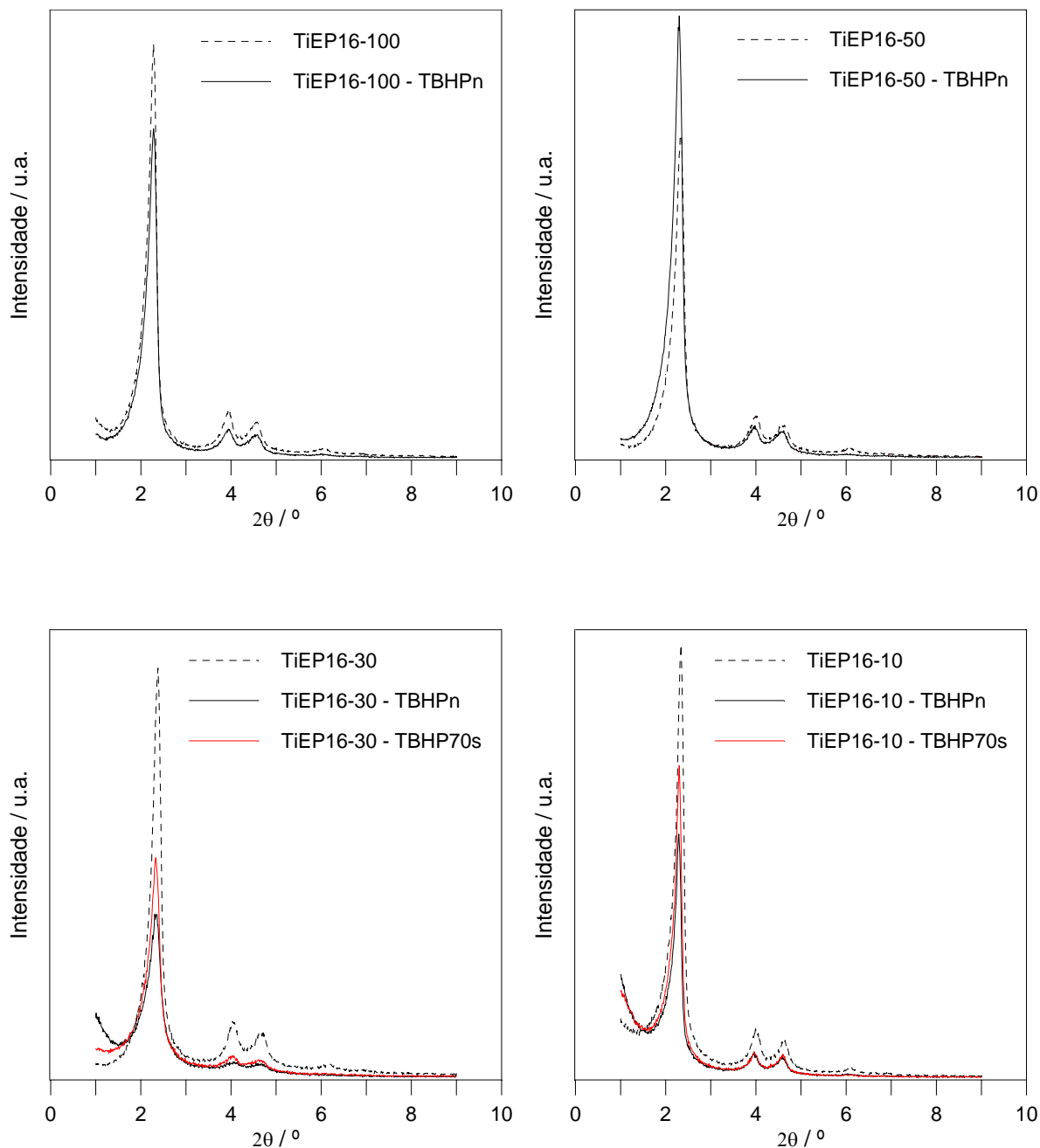


Fig.9.5. Diffractogramas de raios X de amostras seleccionadas das séries TiEP16, obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$, antes e após os ensaios de oxidação catalítica do ciclo-hexeno, usando o TBHPn e o TBHP70s como agentes oxidantes.

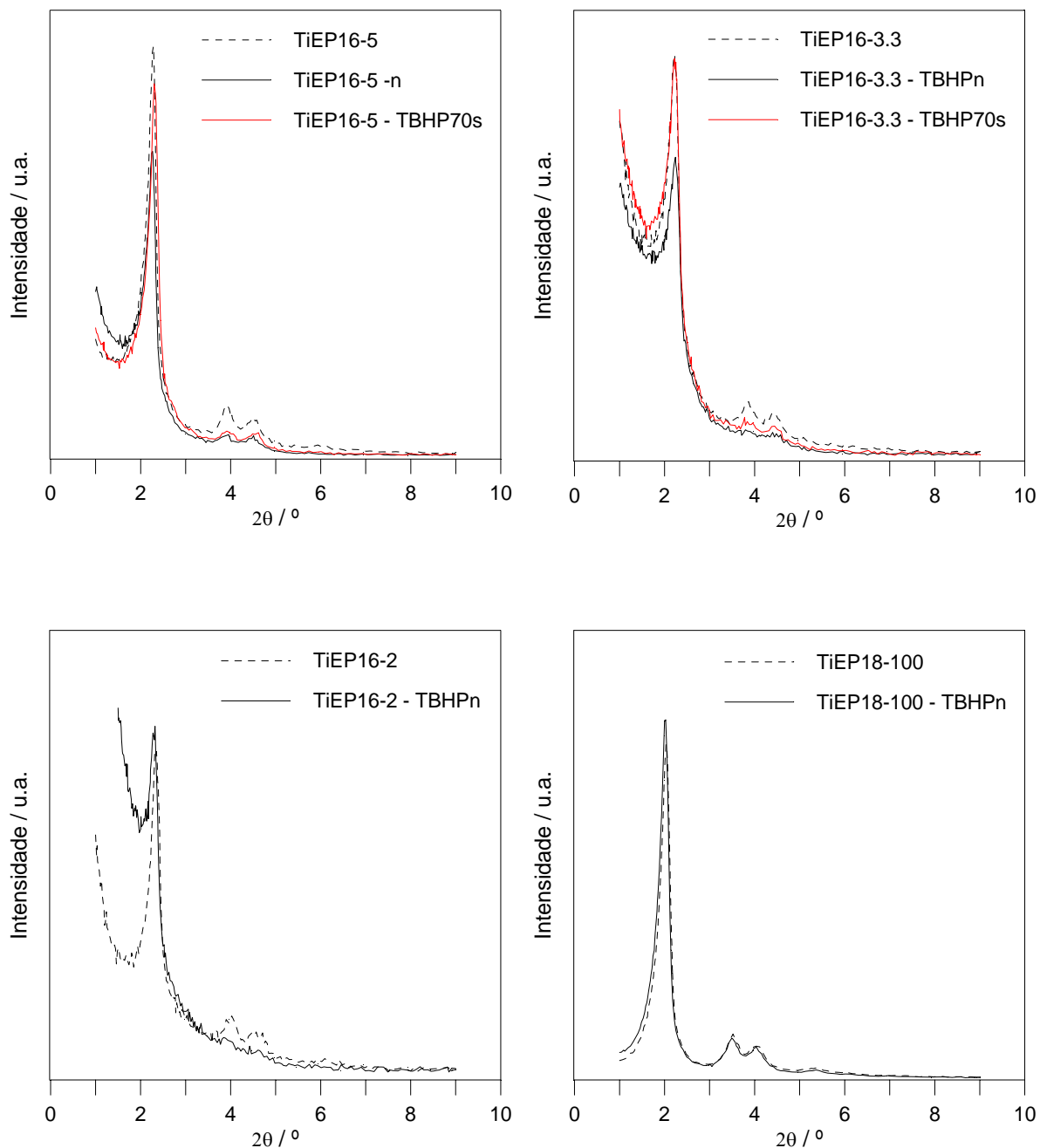


Fig.9.5.(cont.). Diffractogramas de raios X de amostras seleccionadas das séries TiEP16 e TiEP18, obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$, antes e após os ensaios de oxidação catalítica do ciclo-hexeno, usando o TBHPn e o TBHP70s como agentes oxidantes.

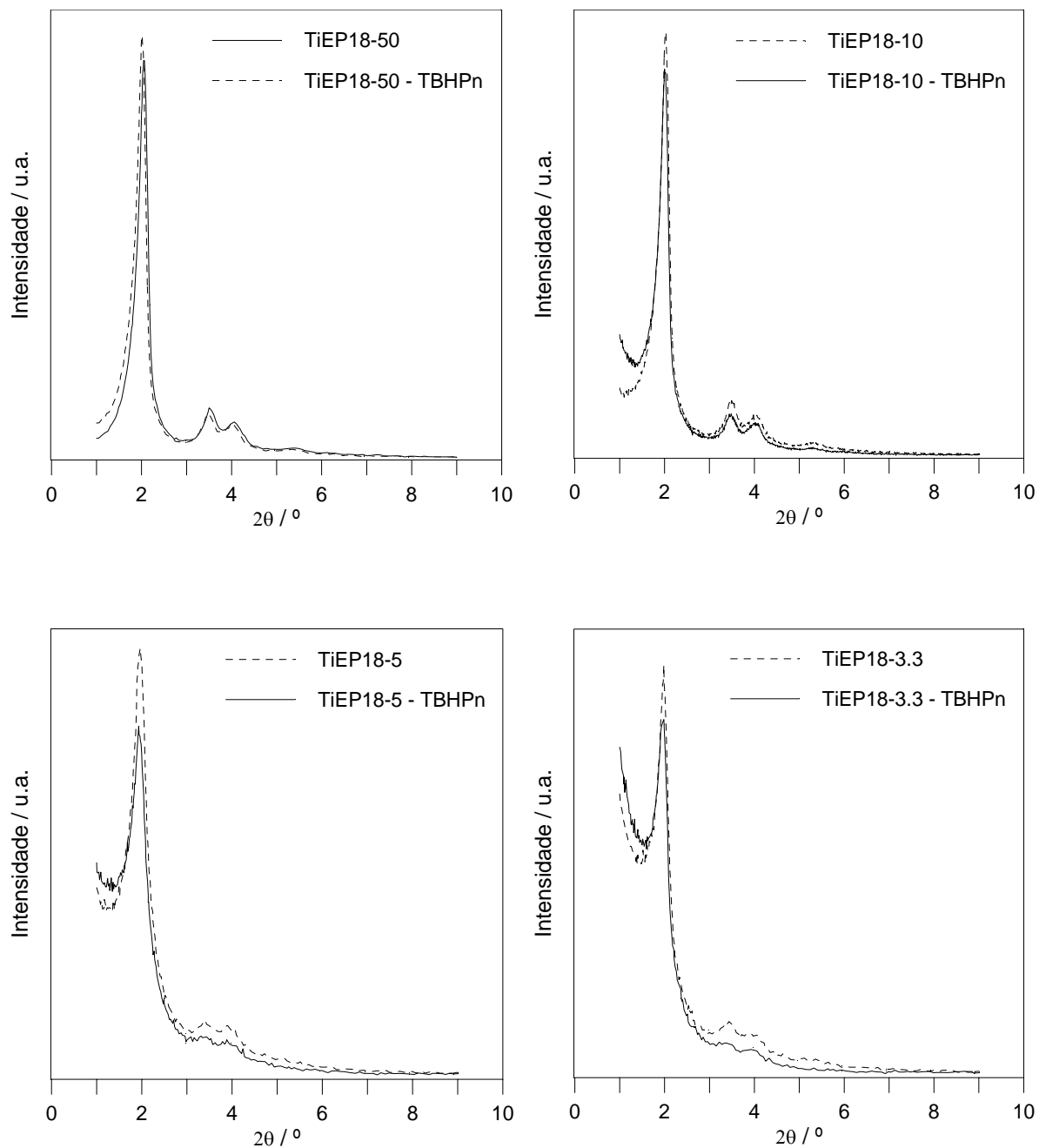


Fig.9.5.(cont.). Diffractogramas de raios X de amostras seleccionadas das séries TiEP18, obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$, antes e após os ensaios de oxidação catalítica do ciclo-hexeno, usando o TBHPn como agente oxidante.

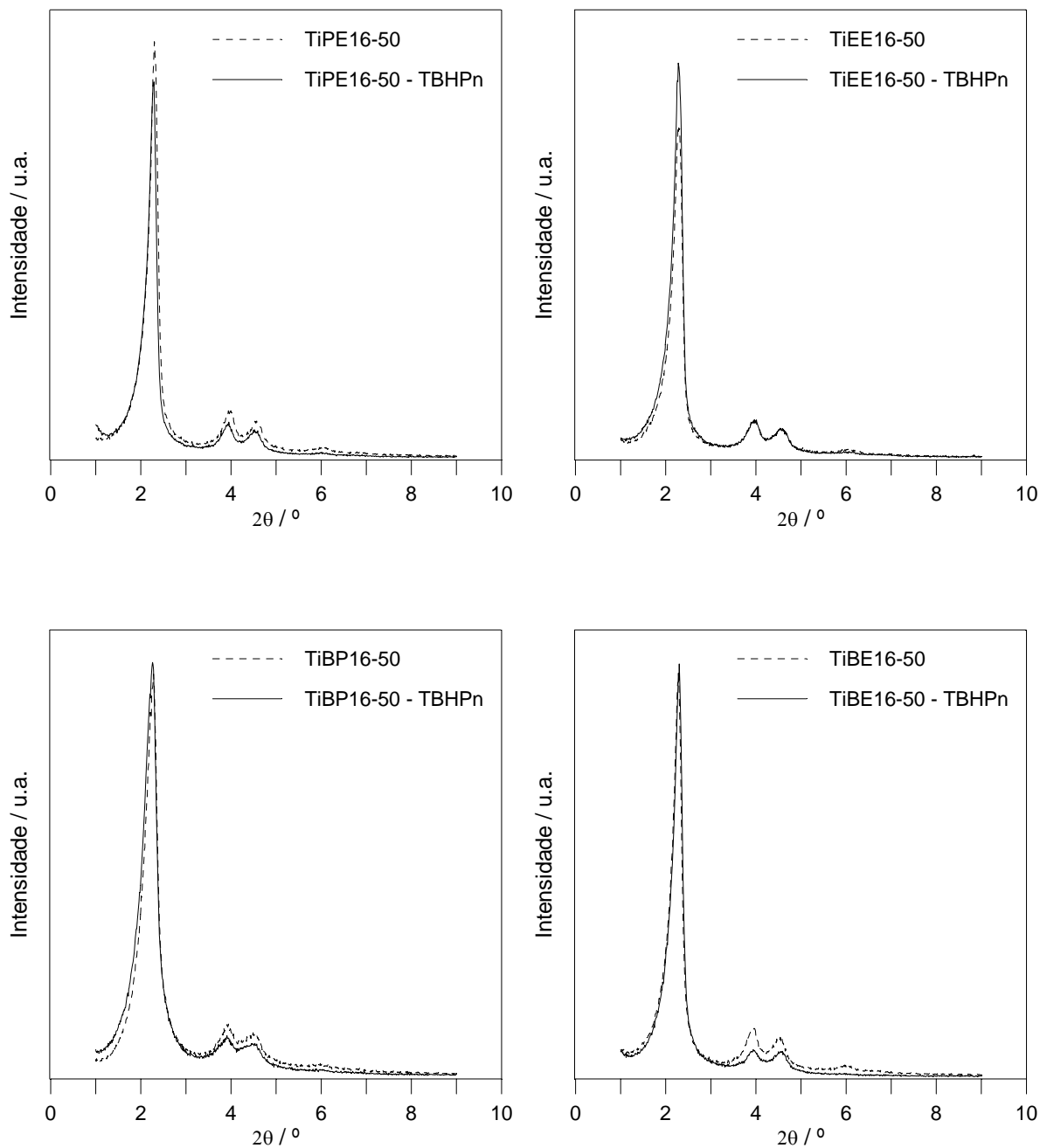


Fig.9.6. Diffractogramas de raios X de amostras seleccionadas da série Ti16-50, obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$, antes e após os ensaios de oxidação catalítica do ciclo-hexeno, usando o TBHPn como agente oxidante.

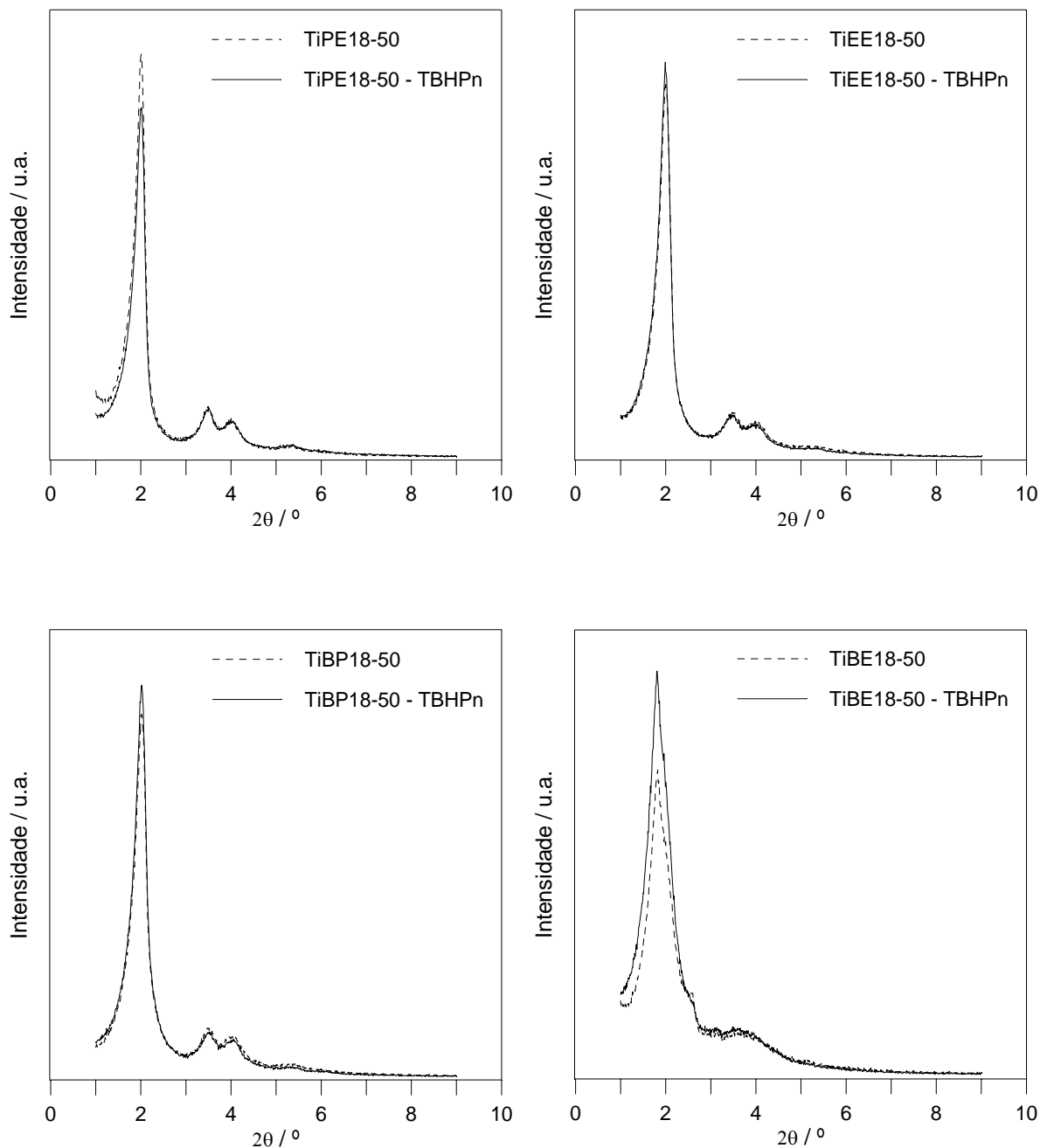


Fig.9.7. Diffractogramas de raios X de amostras seleccionadas da série Ti18-50, obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 9,0^\circ$, antes e após os ensaios de oxidação catalítica do ciclo-hexeno usando o TBHPn, como agente oxidante.

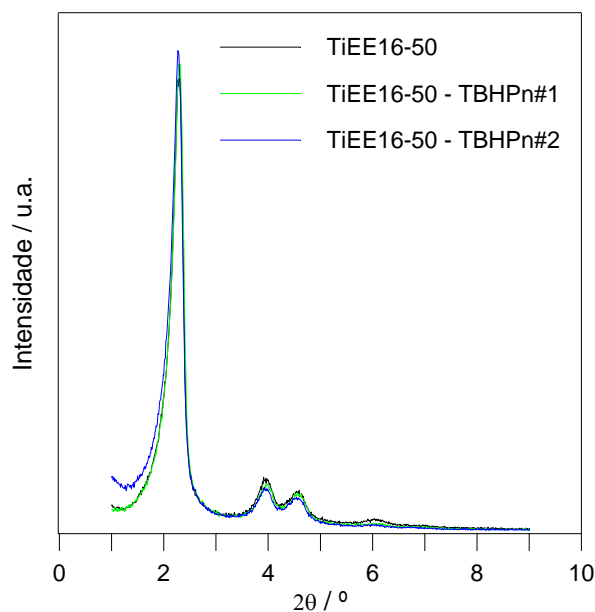


Fig.9.8. Diffractogramas de raios X da amostra TiEE16-50, obtidos entre $1,0^{\circ} \leq 2\theta \leq 9,0^{\circ}$, antes e após o primeiro, #1, e segundo, #2, ensaios consecutivos de oxidação catalítica do ciclo-hexeno, usando o TBHPn como agente oxidante.

De acordo com os valores de *performance* catalítica expressos nas tabelas 9.1 e 9.2 é possível constatar que todas as amostras de Ti-MCM-41 testadas apresentaram actividade catalítica para a reacção de epoxidação do ciclo-hexeno usando quer o TBHPn quer o TBHP70s, como agentes oxidantes.

Na generalidade a utilização da solução anidra de TBHP em nonano, face à solução de TBHP70s, revelou ser um agente oxidante mais eficaz para a reacção modelo em estudo, isto é, proporcionou valores de conversão e de selectividade superiores, relativos, respectivamente, ao ciclo-hexeno e ao óxido de ciclo-hexeno. Adicionalmente, e em termos de procedimento experimental, também o uso do TBHPn é de todo preferível ao do TBHP70s. Relembre-se que a solução anidra de TBHP em nonano é utilizada directamente conforme recebida do fabricante, enquanto que, o TBHP70s é obtido por “secagem” de uma solução aquosa de TBHP a 70% de acordo com o descrito em 9.2.2.1. O processo de secagem para além de ser moroso, de difícil execução e reprodutibilidade, é extremamente nocivo para o operador e meio circundante. Deve salientar-se ainda que a determinação da concentração final da solução designada por “seca”, recorrendo à cromatografia gás-líquido, vem afectada de um certo grau de incerteza em virtude de ser praticamente impossível obter uma curva de calibração de qualidade adequada para doseamento do referido composto.

O menor poder oxidante do TBHP70s, pode ser atribuído, provavelmente, ao processo de secagem que esteve na base de obtenção da referida solução de agente

oxidante e/ou à incerteza associada ao valor da concentração da mesma, enquanto que, a menor selectividade é, principalmente, devida à presença de água no meio reaccional.

A selectividade dos materiais Ti-MCM-41 relativamente ao principal produto da reacção de oxidação catalítica, óxido de ciclo-hexeno, está directamente relacionada com a razão molar de síntese Si/Ti usada na sua preparação. Assim, e considerando o TBHPn, valores de Si/Ti ≥ 10 conduziram a uma selectividade de 100%, enquanto que valores Si/Ti < 10 levaram à formação dos potenciais produtos de reacção secundários, nomeadamente, 1,2-ciclo-hexanodiol, D, 2-ciclo-hexeno-1-ona, C, e, presumivelmente de 2-ciclo-hexeno-1-ol, A. No caso da utilização do TBHP70s, como agente oxidante, verificou-se a ocorrência de reacções laterais para valores de Si/Ti ≤ 10 .

Contrariamente ao observado para a selectividade, a conversão catalítica do ciclo-hexeno não apresentou uma tendência regular em função da diminuição da razão molar de síntese Si/Ti usada na preparação dos materiais Ti-MCM-41.

Considerando as amostras da série TiEP16 constatou-se que os valores de conversão permanecem aproximadamente constantes, aumentando apenas de forma pouco expressiva, em função da diminuição da razão molar de síntese de 100 para 30, valor para o qual se atinge o máximo de conversão. Para valores de Si/Ti < 30 verificou-se uma diminuição ligeira e progressiva da actividade catalítica em função do aumento de teor de titânio incorporado. Para as amostras da série TiEP18 não se observou uma tendência análoga. Estas amostras apresentaram valores de conversão similares, excepto as substituídas com menor e maior teor de titânio as quais exibem, respectivamente, o valor mínimo e máximo de conversão.

No que respeita às amostras da série Ti-50, preparadas com igual razão molar de síntese, a partir de diferentes alcóxidos de titânio, Ti(OEt)₄, Ti(OPrⁱ)₄ e Ti(OBuⁿ)₄, e na presença do EtOH ou 2-PrOH, é possível destacar que a utilização de Ti(OBuⁿ)₄/2-PrOH e do Ti(OEt)₄/EtOH conduziu, respectivamente, a valores de conversão ligeiramente superiores e inferiores relativamente aos apresentados pelos outros sistemas Ti(OR)₄/ROH.

Nas amostras preparadas a partir do Ti(OEt)₄ em solução de EtOH com uma razão molar de síntese Si/Ti = 50, a utilização de agentes estruturantes com diferentes dimensões da cadeia alifática, nomeadamente, de C14TMABr, C16TMABr e C18TMABr, mantendo inalterados os restantes parâmetros de síntese, não influenciou, de forma significativa, a actividade catalítica dos materiais resultantes (amostras TiEE14-50, TiEE16-50 e TiEE18-50).

O facto dos valores de eficiência apresentados para o TBHP serem, por vezes, ligeiramente superiores a 100% pode ser atribuído à participação do oxigénio molecular atmosférico no processo de oxidação, dado que a reacção de epoxidação do ciclo-hexeno foi realizada sob atmosfera ambiente. Figueras *et al* [175], e, Fraile e

colaboradores [281] reportam uma situação análoga relativa ao uso de H_2O_2 como agente oxidante. Deve, também, salientar-se que a incerteza na determinação da concentração final de TBHP, por cromatografia gás-líquido, pode contribuir para a sobrestimava dos valores de eficiência do TBHP.

Refira-se que é possível determinar, de uma forma mais rigorosa, a quantidade de TBHP que não foi consumido durante a reacção de epoxidação do ciclo-hexeno por titulação iodométrica [84] ou por titulação com soluções de $Ce(SO_4)_2$ [184,287].

O valor médio de conversão de substrato de 76%, correspondente aos ensaios catalíticos efectuados usando a amostra TiPE16-50 e um tempo de reacção de dez horas, parece indicar que o aumento do tempo da reacção de oxidação do ciclo-hexeno, usando o TBHPn como agente oxidante, conduz a um acréscimo de actividade catalítica sem diminuição dos valores de selectividade. No entanto, é sem dúvida, necessário realizar um maior número de ensaios de forma a efectuar uma avaliação conclusiva do parâmetro reaccional em causa na *performance* catalítica dos materiais Ti-MCM-41.

A análise das figuras 9.5 a 9.7 permite afirmar que, na generalidade, os difractogramas determinados nas amostras de Ti-MCM-41 antes e após a sua utilização como catalisadores na reacção de epoxidação do ciclo-hexeno, usando o TBHPn e o TBHP70s como agentes oxidantes, exibem igual número de picos, embora, se registre, para algumas das amostras, uma diminuição da intensidade e da definição dos mesmos, particularmente evidente para os picos indexados aos planos (110), (200) e (210) num arranjo hexagonal de poros cilíndricos e uniformes. Estas observações indiciam que a integridade da estrutura porosa é essencialmente mantida verificando-se apenas uma ligeira diminuição da regularidade do sistema mesoporoso. Os difractogramas correspondentes às amostras da série Ti-50 evidenciam que as mesmas exibem uma estabilidade excepcional perante a reacção catalítica em estudo.

9.2.6. Efeito das condições de síntese na actividade catalítica oxidativa

É consensual, por parte da comunidade científica internacional, que nos titanossilicatos microporosos, TS-1, os iões titânio isolados e tetracoordenados na matriz do silicato são responsáveis pela actividade catalítica oxidativa dos referidos sólidos. De facto, quando os TS-1 são sintetizados na presença de um excesso de titânio verifica-se a formação de partículas de TiO_2 extra-rede e uma diminuição abrupta da actividade catalítica. Assim, vários autores conseguiram estabelecer correlações entre a concentração de titânio isolado e tetracoordenado na estrutura e actividade catalítica exibida pelos sólidos em causa [84,170,172,291].

No que respeita aos titanossilicatos mesoporosos, mais concretamente aos materiais do tipo Ti41S, a atribuição da actividade catalítica para reacções de oxidação

em fase heterogénea é extremamente complexa [84,172,292]. Estudos efectuados por Thomas e Sankar [293,295], baseados em técnicas espectroscópicas de XANES/XAFS, demonstraram que os iões de titânio isolados e tetracoordenados, na forma tripodal e ligados a grupos titanol, $Ti(OH)(SiO)_3$, são responsáveis pela actividade catalítica na conversão do ciclo-hexeno no correspondente epóxido, usando o TBHP como oxidante. No entanto, e tal como já foi referido no capítulo 3, Zhang *et al* [102] reportaram que os materiais Ti-MCM-41 e Ti-HMS contêm espécies de titânio com coordenação 4, 5 e 6. Apesar dos estados de coordenação mais elevados resultarem da hidratação de iões Ti isolados e tetracoordenados na estrutura dos referidos materiais, a presença de espécies parcialmente polimerizadas contendo ligações Ti-O-Ti e/ou nanodomínios de TiO_2 não pode ser excluída, especialmente em materiais contendo elevados teores de titânio. A influência destas espécies nas propriedades catalíticas dos correspondentes sólidos é difícil de estimar devido, precisamente, à coexistência de diferentes estados de coordenação. Enquanto que algumas publicações científicas reportam que a actividade catalítica oxidativa dos materiais do tipo Ti41S tem tendência para diminuir em função do aumento do teor de titânio incorporado, apresentando um máximo para valores de titânio de 1-2% [228,296], outras demonstram elevada actividade catalítica em materiais com teores de titânio superiores a 30%, os quais não contêm unicamente espécies de titânio tetracoordenadas, mas também penta e hexacoordenadas [84,A689]. Tal facto deve-se à existência de diversos factores, tais como, a acessibilidade dos reagentes aos centros catalíticos activos, propriedades superficiais do catalisador nomeadamente, acidez e hidrofobicidade, e ainda ao ambiente das espécies de titânio [2,84,143,277,279,285] os quais, exercem uma influência determinante na actividade catalítica dos referidos sólidos. Adicionalmente, o tamanho e a distribuição de tamanho de partículas de TiO_2 também parecem influenciar a actividade e selectividade. Atendendo ao facto dos parâmetros anteriormente mencionados serem extremamente difíceis de controlar, para valores constantes de incorporação de titânio, é praticamente impossível estabelecer correlações lineares entre o teor de titânio incorporado e actividade catalítica dos materiais do tipo Ti41S.

9.2.6.1. Razão molar de síntese Si/Ti

O efeito da razão molar de síntese Si/Ti na actividade catalítica dos materiais Ti-MCM-41, relativa à reacção de epoxidação do ciclo-hexeno e usando o TBHPn como agente oxidante, é ilustrado pelas amostras das séries TiEP16 e TiEP18.

Tal como já foi referido as amostras da série TiEP16 preparadas com uma razão molar $Si/Ti \geq 30$ exibem boa actividade catalítica oxidativa apresentando valores elevados de conversão de ciclo-hexeno, aliados a uma selectividade de 100%. Para valores de $Si/Ti < 10$ verifica-se uma diminuição da conversão do substrato e o aparecimento de

pequenas quantidades de produtos de reacção secundários, principalmente, de 1,2-ciclo-hexanodiol. Os presentes resultados são consistentes com as observações obtidas da análise dos espectros de UV-Vis DR¹, figura 6.27, que demonstram que, para valores de $Si/Ti \geq 30$, o titânio está predominantemente isolado e incorporado na estrutura do titanossilicato com coordenação quatro podendo apresentar-se na forma tetrapodal, $Ti(OSi)_4$, ou tripodal, $Ti(OH)(OSi)_3$. Para valores de $Si/Ti < 10$ é evidente um aumento na coordenação do titânio devido provavelmente à formação de espécies parcialmente polimerizadas contendo ligações Ti-O-Ti e/ou de nanodomínios de TiO_2 ($TiO_2 - SiO_2$), a qual é favorecida por teores de titânio elevados, conduzindo a uma diminuição do número de centros catalíticos activos.

Os difractogramas de raios X determinados nas referidas amostras, figura 6.18, evidenciam uma diminuição relativa da regularidade do sistema mesoporoso em função da diminuição da razão Si/Ti.

As isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, figura 6.24, revelam uma diminuição dos valores de área superficial total, A_s , e de volume poroso, V_p , um aumento da dispersão da dimensão média dos mesoporos cilíndricos, assim como, uma diminuição da regularidade das partículas e uma maior aglomeração das mesmas, demonstrando, para teores de titânio mais elevados, a presença de mesoporosidade secundária.

Face ao anteriormente exposto há que considerar como factores determinantes de decréscimo dos valores de conversão obtidos, para além da redução do número de centros catalíticos activos, a diminuição da sua acessibilidade ao substrato e agente oxidante e o aparecimento de produtos de reacção secundários, consequência directa da diminuição da regularidade estrutural e/ou da formação de espécies parcialmente polimerizadas contendo ligações Ti-O-Ti e/ou de nanodomínios de TiO_2 .

Adicionalmente deve salientar-se ainda que o aumento da espessura da parede em função da diminuição da razão molar Si/Ti, pode traduzir um aumento da fracção de espécies de titânio incorporadas no interior das mesmas. Assim, e apesar das referidas espécies de titânio se poderem encontrar tetracoordenadas, estas não cooperam na actividade catalítica final em virtude da sua inacessibilidade para os reagentes.

¹ Relembre-se que as amostras analisadas por espectroscopia de UV-Vis DR não foram submetidas a qualquer tipo de preparação prévia contrariamente ao efectuado aquando da realização dos ensaios de avaliação de actividade catalítica oxidativa e ácida, conforme o referido no capítulo 4. O processo em causa teria sido relativamente importante dado que permitiria a determinação, mais correcta, do estado de coordenação das espécies de titânio presentes nas diferentes amostras de Ti-MCM-41 preparadas e, conseqüentemente, possibilitaria estabelecer, de forma mais fidedigna, uma correlação estrutura – *performance* catalítica, relativa à reacção de oxidação do ciclo-hexeno, usando o TBHP como agente oxidante.

Relativamente às amostras que constituem a série TiEP18 seria esperado, à priori, um comportamento análogo ao verificado nas amostras da série TiEP16. Embora a diferença de valores de conversão do ciclo-hexeno verificada entre as amostras TiEP18-100 e TiEP18-50 e as homólogas, preparadas a partir do C16TMABr, possa ser atribuída à melhor definição da banda de absorção de UV-Vis DR situada a 210 - 220 nm, o que evidencia a predominância de titânio isolado e tetracoordenado na estrutura das amostras TiEP16-100 e TiEP16-50 e a superior actividade catalítica oxidativa da amostra TiEP18-3.3 face à TiEP16-3.3 possa também ser atribuída à melhor definição da banda de absorção de UV-Vis DR situada a 230 nm, o mesmo critério não pode ser aplicado de forma tão convincente às restantes amostras. Para valores de razão molar de síntese mais baixos, e apesar de se observar a formação de pequenas quantidades de produtos de reacção secundários, não se verifica, contrariamente ao sucedido para a série TiEP16, uma diminuição dos valores de conversão de ciclo-hexeno. Mais uma vez o aumento progressivo do teor de titânio incorporado também conduz à formação de espécies parcialmente polimerizadas contendo ligações Ti-O-Ti e/ou de nanodomínios de TiO₂ e, conseqüentemente, a uma diminuição da regularidade estrutural e, ainda, ao aumento da espessura da parede dos poros. Assim, provavelmente, também haverá uma redução do número de centros catalíticos activos. No entanto, e devido aos valores superiores de diâmetro de poro, $d_p(H)$, exibidos pelas amostras que constituem a série TiEP18, sensivelmente 1,80 vs 1,56 nm, é eventualmente possível, que os mesmos permanecem acessíveis ao substrato e agente oxidante justificando a maior actividade catalítica das amostras TiEP18-10, TiEP18-5 e TiEP18-3.3, para a reacção modelo em estudo.

A diminuição da selectividade com o aumento do teor de titânio incorporado nas amostras que constituem as séries TiEP16 e TiEP18, relativamente ao principal produto da reacção de oxidação catalítica, óxido de ciclo-hexeno, pode ser devida ao eventual aparecimento de centros ácidos de Brønsted, cuja concentração relativa deverá aumentar em função da diminuição da razão molar de síntese Si/Ti. Este aspecto será abordado de forma mais pormenorizada em 9.3.

9.2.6.2. Natureza do precursor molecular de titânio e do álcool

Os estudos de caracterização estrutural efectuados nas amostras da série Ti-50 e apresentados em 6.3.3. permitiram concluir que, para a razão molar de síntese em causa e usando brometos de alquiltrimetilamónio com igual dimensão da cadeia alifática, a influência da natureza do alcóxido de titânio e do álcool nas propriedades estruturais dos materiais Ti-MCM-41, nomeadamente, parâmetro da célula unitária, a_0 , volume poroso, V_p , e raio de poro hidráulico, $r_p(H)$, é praticamente nula. Adicionalmente, a regularidade estrutural das referidas amostras, inferida por difracção de raios X, figuras 6.38 e 6.41, é também equivalente. Ressalve-se, como excepção, a amostra TiBE18-50, preparada a

partir do C18TMABr, $Ti(OBu^n)_4$ na presença de EtOH. Assim, e apenas com base nos aspectos anteriormente mencionados poderia presumir-se que as amostras da série Ti50 actuariam de forma semelhante, como catalisadores, na reacção em estudo. No entanto, as diferenças observadas nos espectros de UV-Vis correspondentes às amostras TiBP16-50, TiEP16-50 e TiBP18-50, figura 6.43, nomeadamente a melhor definição da banda de absorção situada a 210-220 nm o que evidencia a predominância de titânio isolado e incorporado na estrutura do MCM-41 em coordenação tetraédrica distorcida, permitem justificar os valores de conversão de ciclo-hexeno ligeiramente superiores aos apresentados pelos outros sistemas $Ti(OR)_4/ROH$.

9.2.6.3. Dimensão da cadeia alifática do agente estruturante

A utilização de agentes estruturantes com diferente dimensão de cadeia alifática, nomeadamente, de C14TMABr, C16TMABr e C18TMABr, mantendo inalterados os restantes parâmetros de síntese, implica um aumento progressivo dos valores de volume poroso, V_p , raio de poro hidráulico, $r_p(H)$, e raio de poro geométrico, $r_p(G)$, das amostras TiEE14-50, TiEE16-50 e TiEE18-50, conforme o apresentado na tabela 6.10. Por outro lado, os valores de A_s e A_{ext} das referidas amostras, também apresentados na tabela 6.10, assim como, o teor de titânio incorporado são aproximadamente constantes. No que respeita à ordem estrutural, inferida por difracção de raios X, figuras 6.38 e 6.41, e a coexistência de espécies de titânio em diferentes estados de coordenação, avaliada por espectroscopia de UV-Vis DR, figura 6.43, as referidas amostras apresentam semelhanças evidentes. Finalmente, e tal como já foi referido, as mesmas exibem uma actividade catalítica equivalente para a reacção modelo em estudo.

Pode então concluir-se que, em amostras de elevada uniformidade estrutural obtidas uma razão molar de síntese Si/Ti relativamente alta, valores de diâmetro de poro hidráulico, $d_p(H)$, compreendidos entre 2,80 e 3,58 nm e uma variação de volume poroso na ordem dos $0,20 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, associados a valores de A_s elevados, $970 - 980 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, não exercem uma influência significativa na actividade da catalítica dos materiais resultantes para a reacção modelo em estudo. Tal deve-se, possivelmente, ao facto dos valores mínimos de $d_p(H)$ obtidos, correspondentes à amostra TiEE14-50, e ainda à uniformidade da estrutura mesoporosa serem suficientes para permitirem quer a acessibilidade das moléculas de reagente e de agente oxidante aos centros catalíticos activos, situados no interior dos mesoporos cilíndricos, quer a difusão das moléculas dos produtos da reacção.

Conclusões similares foram obtidas por Guidotti *et al* [118,120,121], em estudos comparativos de *performance* catalítica de uma série de materiais Ti-MCM-41 e catalisadores amorfos de titânia-sílica na reacção de epoxidação de terpenos cíclicos

insaturados, com interesse para a indústria alimentar e de perfumes, respectivamente, como intensificadores de sabores e fragrâncias, usando o TBHP como oxidante.

9.2.7. Efeito de “lixiviação” na actividade catalítica oxidativa

A análise conjunta dos valores apresentados na tabela 9.2 e da figura 9.8 permite, numa primeira abordagem, inferir que a duplicação da quantidade de catalisador, substrato e agente oxidante, mantendo constantes o volume do reactor, a temperatura e o tempo definidos como *standard* no sistema catalítico em estudo, não parece afectar, de forma significativa, nem os valores de conversão do ciclo-hexeno nem a regularidade estrutural da amostra TiEE16-50 usada como catalisador.

No que respeita ao eventual efeito de lixiviação, causado pela presença do agente oxidante e/ou de água residual no meio reaccional, o mesmo tipo de análise permite verificar que os valores de conversão e selectividade permanecem praticamente inalterados e que a regularidade estrutural da amostra TiEE16-50 é integralmente mantida após a realização dos dois ensaios consecutivos de avaliação de actividade catalítica oxidativa. Adicionalmente, o aumento pouco significativo do valor da razão molar Si/Ti, do primeiro para o segundo ensaio, demonstra que as espécies de titânio permanecem confinadas à estrutura do catalisador, não havendo lixiviação.

Face ao anteriormente exposto e tendo por base uma perspectiva optimista, dado que apenas foi realizado um único ensaio de avaliação da estabilidade face à lixiviação, pode conjecturar-se que os materiais Ti-MCM-41 preparados à temperatura ambiente, segundo o novo método de síntese implementado e com razão molar de síntese $\text{Si/Ti} \leq 50$, podem ser regenerados e reutilizados, pelo menos uma vez, como catalisadores na reacção de oxidação do ciclo-hexeno, usando o TBHPn como agente oxidante e nas condições experimentais definidas, sem perda significativa de *performance* catalítica. Adicionalmente estes ensaios preliminares sugerem que o sistema em estudo respeita a catálise heterogénea e não homogénea.

De acordo com o resultados obtidos no presente estudo é permissível afirmar que os materiais testados exibem, na generalidade, uma boa *performance* catalítica oxidativa relativamente à de materiais análogos, obtidos por via hidrotérmica ou por deposição pós-síntese por diversos autores, e seguidamente apresentada. Refira-se que não é possível efectuar uma avaliação comparativa directa de *performance* catalítica em virtude da reacção modelo ter de sido realizada em condições operacionais distintas.

Nos estudos pioneiros de Corma *et al* [98] os materiais Ti-MCM-41 preparados com teores de titânio de 1,7 e 2,0%, por via hidrotérmica e por substituição isomórfica, apresentaram valores máximos de conversão de ciclo-hexeno, usando o TBHP como agente oxidante, de 14,1 e 13,5%, enquanto que, os valores de selectividade, relativa ao

óxido de ciclo-hexeno, eram da ordem dos 90%. Posteriormente os mesmos autores [79] prepararam, por síntese directa e usando $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ como fonte de sílica, materiais orgânicos-inorgânicos suportados do tipo Ti-MCM-41 e verificaram que a actividade catalítica oxidativa apresentava um máximo de aproximadamente de 90% conjugado com uma selectividade de 94% quando 25% dos átomos de silício se encontravam metilados, enquanto que, o material de referência, Ti-MCM-41 sintetizado com uma razão molar $\text{Si/Ti} = 133$, exibia valores de conversão e selectividade de 80 e 99%. Nesse mesmo ano Corma e colaboradores [109] definiram duas estratégias para aumentar a actividade catalítica dos materiais Ti-MCM-41 na reacção em estudo, designadamente, modificação pós-síntese da superfície dos catalisadores por sililação, o que aumentava significativamente o carácter hidrofóbico dos mesmos, e remoção de água do meio reaccional, por secagem do TBHP e do catalisador. Os valores de actividade e selectividade aumentaram em função do grau de recobrimento da superfície dos materiais Ti-MCM-41 tendo sido obtido um valor máximo de conversão de aproximadamente 87% aliado a uma selectividade de 98-99% para uma amostra sililada a 80% e contendo 2,1% de titânio. No entanto, os melhores valores de actividade e de selectividade, respectivamente, 91 e 100%, foram obtidos, segundo os autores, numa experiência adicional, usando uma amostra de Ti-MCM-41 não sililada e TBHP “secos”.

Em 1995 Maschmeyer, Rey, Sankar e Thomas [76] reportaram, pela primeira vez, a preparação de uma amostra de Ti-MCM-41 por deposição pós-síntese de dicloreto de titanoceno com uma razão final $\text{Si/Ti} = 10$, isto é, 6,76% de titânio, a qual conduziu a uma conversão de 50% de ciclo-hexeno aliada a uma selectividade de 95%. A reacção de epoxidação foi realizada sob atmosfera de argon, a 313K, durante 1 hora e usando 1 mole de CH (solução a 8%, em clorofórmio), 1,2 moles de TBHP e 0,05 moles de catalisador.

Em estudos subsequentes Oldroyd, Thomas, Maschmeyer *et al* [101] preparam catalisadores do tipo Ti-MCM-41 por substituição isomórfica, $\text{Si/Ti} = 17,3$, e, também, por deposição pós-síntese, $\text{Si/Ti} = 24,4$, usando, respectivamente, $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ e dicloreto de titanoceno. Os referidos materiais originaram valores de conversão/selectividade de 1,65/94,6% e de 13/97% relativos à reacção de epoxidação do ciclo-hexeno efectuada com 0,75 mg de catalisador, 4,9 mmoles de CH, 5 mmoles de TBHP, 5,2 cm^3 de acetonitrilo, à temperatura de 298K e durante 1 hora. Posteriormente os referidos autores [104] conseguiram melhorar ligeiramente a *performance* catalítica dos materiais preparados por deposição pós-síntese, registando valores de conversão na ordem dos 25%, por utilização de atmosfera de argon e de tempos de reacção superiores.

Novamente Thomas, Maschmeyer e colaboradores [113] comparam a actividade catalítica dos materiais Ti-MCM-41-ps contendo diferentes teores de titânio, preparados quer em atmosfera de argon quer em ar, para a reacção modelo em estudo. A amostra

contendo 2% de titânio exibiu o valor máximo de conversão de ciclo-hexeno, aproximadamente, 80%, para uma selectividade de 90-95%, ao fim de 5 horas de reacção realizada a uma temperatura de 333K.

Jaenicke *et al* [60] reportaram valores de conversão de ciclo-hexeno, usando uma solução aquosa de TBHP a 70% seca com MgSO₄ anidro, de 4,7, 8,4 e 8,9% para materiais Ti-MCM-41 sintetizados por via hidrotérmica e contendo, respectivamente, 0,99, 1,82 e 3,76% de titânio. No entanto, duas das amostras preparadas por deposição pós-síntese revelaram melhor actividade catalítica, designadamente, 15,5, 9,9 e 8,6%, para valores de 1,53, 4,67 e 4,27% de titânio. Adicionalmente os materiais anteriormente referidos exibiram uma selectividade de aproximadamente 100% e uma boa estabilidade face a realização de três ensaios consecutivos. As condições reaccionais usadas foram 0,1 g de catalisador, 10 cm³ de CH₂Cl₂, 10 mmoles de CH, 11 mmoles de TBHP, 313K e 6 horas.

Amorós *et al* [228] em materiais do tipo Ti-MCM-41 obtidos na presença de agentes complexantes referiram valores de conversão de ciclo-hexeno de 97, 97, 90 e 44% aliados a valores de selectividade de 98, 97, 83 e 68%, correspondentes a amostras preparadas com razão molar de síntese Si/Ti de 50,0, 32,3, 10,0 e 5,0 usando, como condições reaccionais, 0,3 g de catalisador, 28,15 mmoles de CH, 7,03 mmoles de TBHP, 343K e 3 horas.

Rhee *et al* [127] obtiveram valores de conversão e selectividade, respectivamente, de 37 e 30%, por utilização de uma amostra de Ti-MCM-41 sintetizada por deposição pós-síntese de um complexo de titanoceno, Cp₂TiCl₂, e contendo 2,9% de titânio. As condições reaccionais usadas foram 0,5 g de catalisador, 0,02 moles de CH, 0,01 mole de TBHP em decano, 20 cm³ de acetonitrilo, 338K e 5 horas.

Tatsumi *et al* [287] atribuíram uma conversão de 1,4% e uma selectividade de 71% a uma amostra de Ti-MCM-41 preparada por via hidrotérmica e por substituição isomórfica, com uma razão molar de síntese Si/T= 110, usando, como condições reaccionais, 0,05 g de catalisador, 10 mmoles de CH, 5 mmoles de TBHP, 10 cm³ de acetonitrilo, 333K e 2 horas.

Hagen e colaboradores [130] demonstraram que a actividade catalítica do Ti-MCM-41-ps, usando TBHP “seco”, atingiu os valores máximos de 67% de conversão e de 92% de selectividade para as condições reaccionais de 0,1g de catalisador, 13 cm³ de acetonitrilo, 35 mmoles de CH, 35 mmoles de TBHP, 333K e 5 horas.

Laha e Kumar [133] observaram que amostras preparadas com uma razão molar de síntese Si/Ti = 50, na presença de NaCl e na presença conjunta de NaCl e de H₃PO₄, como promotor de síntese, respectivamente, Ti-MCM-41-S e Ti-MCM-41-P, exibiram valores de conversão/selectividade percentuais de 58/91 e 58.8/88 usando 0,82 g de CH, uma razão molar CH/TBHP70% de 4, uma razão mássica catalisador /

substrato de 20% e ainda, uma razão mássica acetona/CH de 5%, a 323K e durante 12 horas.

Alper *et al* [81] prepararam catalisadores por deposição pós-síntese de 0,003 mmoles de $Ti(OPr)_4$ em sílica aerosil pré-activada, os quais apresentaram valores de conversão de ciclo-hexeno, usando o TBHP em decano, de 3, 11, 52 e 47%, respectivamente, ao fim de 5, 24, 48, e 72 horas de reacção realizada à temperatura ambiente. Aumentando a temperatura do sistema para 323K obtiveram, após 16 horas de reacção, uma conversão de 98% aliada a uma selectividade de 100%.

Mais recentemente Chatterjee e colaboradores [137], numa série de amostras de Ti-MCM-41 obtidas por via hidrotérmica com Si/Ti = 200, 100, 50 e 25, obtiveram valores de actividade catalítica oxidativa, conversão/selectividade, para a reacção de epoxidação do ciclo-hexeno e usando as mesmas condições reaccionais de Corma *et al*, que também foram utilizadas no presente trabalho, respectivamente, de 10,8/66,5, 22,1/91,3, 42,1/95,9 e 56,3/95,8% em amostras calcinadas, e de, 29,2/81,2, 52,2/95,2, 69,5/98,6 e 89,6/98,3% em amostras extraídas em condições supercríticas.

Os valores de *performance* catalítica exibidos pelas amostras preparadas no presente trabalho são efectivamente inferiores aos publicados Corma *et al*, relativos quer a amostras siliadas quer ao catalisador pré-tratado usado na experiência adicional, apesar de serem bastante superiores aos reportados nas publicações iniciais dos referidos autores. Adicionalmente os resultados de conversão de ciclo-hexeno e de selectividade obtidos são ligeiramente superiores aos de outros autores, nomeadamente de Chatterjee *et al* referentes a materiais Ti-MCM-41 sintetizados de acordo com o procedimento de Corma *et al*.

9.2.8. Conclusões

Os materiais Ti-MCM-41 preparados segundo o novo método de síntese realizado à temperatura ambiente, a partir do C16TMABr e do C18TMABr, por incorporação conjunta dos precursores moleculares $Si(OEt)_4$ e $Ti(OR)_4$ em solução de 2-PrOH, com uma razão molar de síntese $Si/Ti \geq 10$, revelaram uma boa *performance* catalítica na reacção de oxidação do ciclo-hexeno usando o TBHPn como agente oxidante, valores de conversão elevados conjugados com uma selectividade de 100%. Assim, é possível concluir que os materiais testados possuem propriedades estruturais, nomeadamente, elevada área superficial e diâmetros de poro na gama meso, adequadas para uma eficiente dispersão dos centros redox activos e para a difusão das moléculas de substrato, ciclo-hexeno, agente oxidante, hidroperóxido de *tert*-butilo, e do principal produto de reacção, óxido de ciclo-hexeno. Adicionalmente os mesmos parecem apresentar uma elevada estabilidade face ao eventual efeito de lixiviação.

9.3. Actividade catalítica ácida

9.3.1. Propriedades ácidas dos peneiros moleculares de titanossilicato

A presença de centros ácidos nos peneiros moleculares de titanossilicato microporosos foi inferida a partir da observação de reacções laterais, durante os processos de oxidação em fase heterogénea, características de centros catalíticos ácidos, como, por exemplo, a produção de dióis na epoxidação de alcenos [170].

Segundo vários autores a acidez dos referidos materiais pode ser atribuída à presença de impurezas incorporadas na estrutura do titanossilicato, nomeadamente, de iões metálicos trivalentes como Al^{3+} ou Fe^{3+} , susceptíveis de gerar acidez superficial do tipo Brønsted [10,170,172], à existência de titânio isolado e tetracoordenado na matriz do silicato [78,172,170,185,188,281,297], os quais podem, durante as reacções de epoxidação, expandir a sua esfera de coordenação de quatro para números superiores, cinco ou seis, actuando como centros ácidos de Lewis [168,170,172,235], à presença de titânio extra-rede capaz de gerar acidez superficial do tipo Brønsted [172], e ainda à formação de complexos entre os centros activos de titânio e moléculas de H_2O_2 , H_2O ou de álcoois presentes nas reacções de oxidação catalítica [170].

Evidências experimentais, tais como, a actividade significativa do TS-1 e do Ti-MCM-41 na reacção de ciclo-adição de dióxido de carbono a epóxidos para originar carbonatos cíclicos (reacção tipicamente catalisada por ácidos de Lewis como AlCl_3 e SbF_5) estudos espectroscópicos de infravermelho usando a adsorção de moléculas sonda, nomeadamente, HCN , CH_3CN , CD_3CN e piridina, e desadsorção a temperatura programada de NH_3 , demonstram a existência de centros ácidos de Lewis nos titanossilicatos micro e mesoporosos desidratados [140,163,168,172,188,298,300]. Contrariamente, a presença ou ausência de centros ácidos de Brønsted nos referidos materiais não é consensual. Tuel [78] estudou a adsorção de piridina numa série de materiais de Ti-HMS e verificou que amostras contendo um baixo teor de titânio, $\text{Si/Ti} > 100$, apresentavam essencialmente centros ácidos de Lewis. O aumento do teor de titânio nos referidos materiais conduziu ao aparecimento de centros ácidos de Brønsted, cuja concentração relativa aumentava em função do teor de titânio. A presença deste tipo de centros ácidos foi atribuída à existência de nanodomínios de dióxido de titânio contendo espécies de titânio penta e hexacoordenadas. Mais recentemente Zhuang *et al* [301] admitiram que a presença do titânio na estrutura dos materiais TS-1 resultava na formação de novos grupos OH, grupos titanol, mais acídicos do que os grupos silanol. No entanto, as técnicas espectroscópicas utilizadas de ^{31}P e ^1H MAS NMR não demonstraram claramente a existência de centros ácidos de Brønsted. Adicionalmente, tal facto contraria o afirmado em [172,289,299] onde é referido que a inclusão de titânio na estrutura do silicato não origina a acidez adicional, isto é, não gera

centros ácidos de Brønsted. De acordo com Ratnasamy e Srinivas [140,172] não existem provas experimentais inequívocas que demonstrem que os titanossilicatos possuam acidez do tipo Brønsted.

Em resumo, não há dúvidas acerca da presença de centros ácidos funcionais nos Ti-MCM-41 desidratados, assim como, em outros tipos de peneiros moleculares de titanossilicato. No entanto, o seu tipo, Brønsted ou Lewis, estrutura e concentração ainda não foram estabelecidos de forma conclusiva [140,172].

9.3.2. Reacção de avaliação de actividade catalítica ácida

No presente trabalho a actividade catalítica ácida de alguns dos materiais Ti-MCM-41 preparados foi avaliada através da reacção modelo de isomerização da ligação dupla do 1-buteno. Esta reacção de isomerização tem sido amplamente estudada em sistemas catalíticos de fase heterogénea com o objectivo de elucidar sobre os mecanismos reaccionais envolvidos e de caracterizar as propriedades superficiais, ácidas ou básicas, dos referidos catalisadores [135,286,302]. A reacção de isomerização do 1-buteno a 2-buteno, mais propriamente aos isómeros *cis*-2- e *trans*-2-buteno, pode ocorrer segundo um mecanismo ácido ou básico conforme o ilustrado na figura 9.9.

A figura 9.9 evidencia que no mecanismo catalisado por base a reacção é iniciada pela abstracção de um protão alílico com a consequente formação de um anião alílico, enquanto que, no mecanismo catalisado por ácido a reacção é iniciada pelo ataque nucleófilo do sistema π com a consequente formação de um carbocatião cujas ligações C–C podem rodar livremente. Assim, a via ácida conduz à formação de quantidades equivalentes de *cis*-2-buteno e *trans*-2-buteno e a via básica leva à formação de *cis*-2-buteno. Deste modo a razão *cis/trans* dos produtos 2-buteno expressa a participação de cada uma das vias, isto é, valores próximos de um correspondem ao mecanismo ácido, enquanto valores significativamente superiores a um são indicativos do processo básico [302]. Apesar desta justificação envolver ácidos de Brønsted a presença de ácidos de Lewis que polarizem a ligação π do 1-buteno poderá levar igualmente à formação da mistura de *cis/trans*.

Refira-se que esta reacção modelo apenas permite estudar catalisadores fracamente ácidos [302].

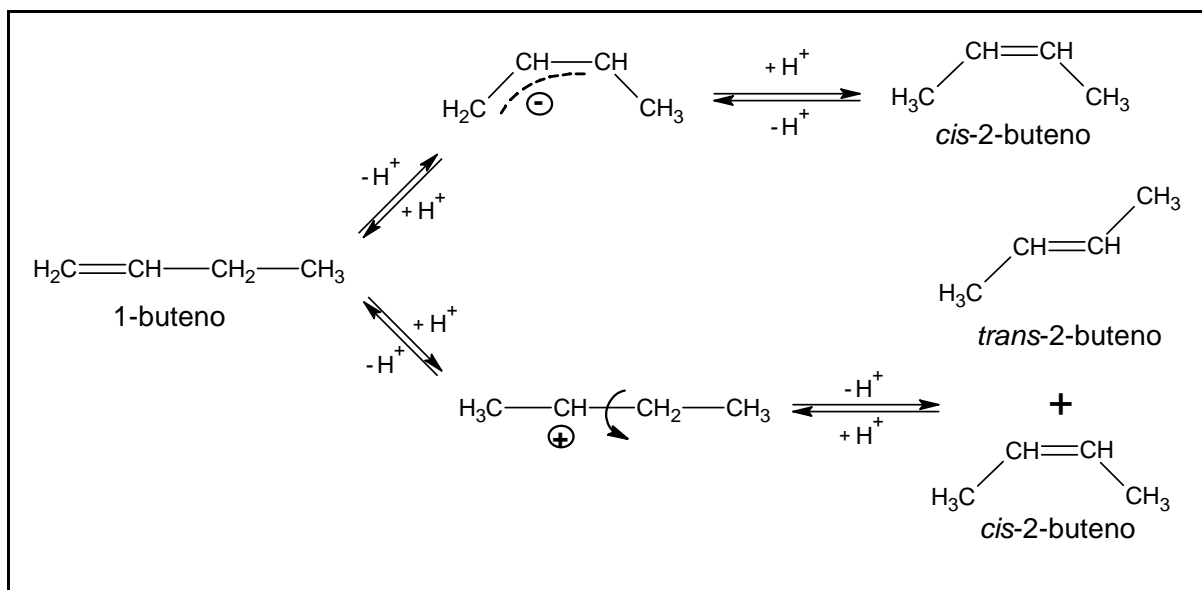


Fig.9.9. Mecanismo simplificado da reacção de isomerização do 1-buteno a *cis*-2-buteno e *trans*-2-buteno. Via ácida, + H⁺, e básica, - H⁺. Adaptado de [302].

9.3.3. Procedimento experimental para a avaliação da actividade catalítica ácida

Os ensaios catalíticos de isomerização da dupla ligação do 1-buteno foram conduzidos num reactor vertical de leito fixo e de fluxo descendente, à temperatura de 423K e 473K, com ligação directa com ligação directa e contínua a um cromatógrafo gás-líquido. O reagente foi diluído em azoto, sendo a pressão parcial de 0,1 atm, com um caudal de azoto de 3,6 dm³h⁻¹, e a pressão total de 1,0 atm. Antes da realização dos referidos ensaios as amostras foram sujeitas a um pré-tratamento *in situ* à temperatura de 723K, durante 6 horas e sob um caudal de azoto seco. A quantidade de amostra utilizada por ensaio variou entre 0,1000 e 0,2000 g [135,221].

Saliente-se que todos os ensaios de avaliação da actividade catalítica ácida dos materiais Ti-MCM-41 foram integralmente realizados no Centro de Engenharia Biológica e Química do Instituto Superior Técnico, sob coordenação do Prof. Doutor José Madeira Lopes.

9.3.4. Resultados de actividade catalítica ácida

Na figura 9.10 apresentam-se os resultados de actividade catalítica ácida, obtidos a partir de ensaios da reacção de isomerização da ligação dupla do 1-buteno, de uma amostra de MCM-41 constituída unicamente por sílica, Si18, e de algumas amostras de Ti-MCM-41 que integram a série TiEP, nomeadamente, TiEP16-100, TiEP16-50 e TiEP16-10. Estes valores de actividade catalítica, definida como a quantidade de reagente, 1-buteno, convertida em *trans* e *cis*-2-buteno por unidade de tempo e de massa de catalisador, foram calculados a partir da conversão de reagente usando um balanço mássico ao reactor [135,221].

A análise do referido gráfico permite constatar que as amostras da série TiEP preparadas com razão molar de síntese Si/Ti de 100 e 50 apresentam valores de actividade catalítica ácida análogos aos da amostra constituída unicamente por sílica, Si18, e inferiores aos da amostra contendo maior teor de titânio, TiEP16-10, cujo valor máximo, obtido após o primeiro minuto de reacção, é aproximadamente $8 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

Ensaio similares realizados em amostras de Al-MCM-41, preparadas à temperatura ambiente com razão molar de síntese Si/Ti de 100 e 30, e classificadas como acídicas, revelaram, respectivamente, valores de actividade catalítica ácida inicial de 161 e $63 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ [303], o que permite afirmar que a actividade catalítica ácida das amostras de Ti-MCM-41 estudadas é praticamente residual.

Adicionalmente estudos preliminares anteriormente realizados [135] demonstraram que uma amostra de Ti-MCM-41 preparada segundo o método descrito no presente trabalho apresentava valores de actividade catalítica ácida quatro vezes inferiores aos de uma amostra obtida por deposição pós-síntese de acordo com o procedimento descrito em [115]. Tal facto permite afirmar que os diferentes métodos de síntese usados, apesar de terem conduzido a amostras estruturalmente similares, influenciaram as propriedades ácidas dos materiais resultantes.

Saliente-se que a actividade catalítica exibida pela amostra obtida por deposição pós-síntese era substancialmente inferior à patenteada pelas amostras de aluminossilicato anteriormente referidas.

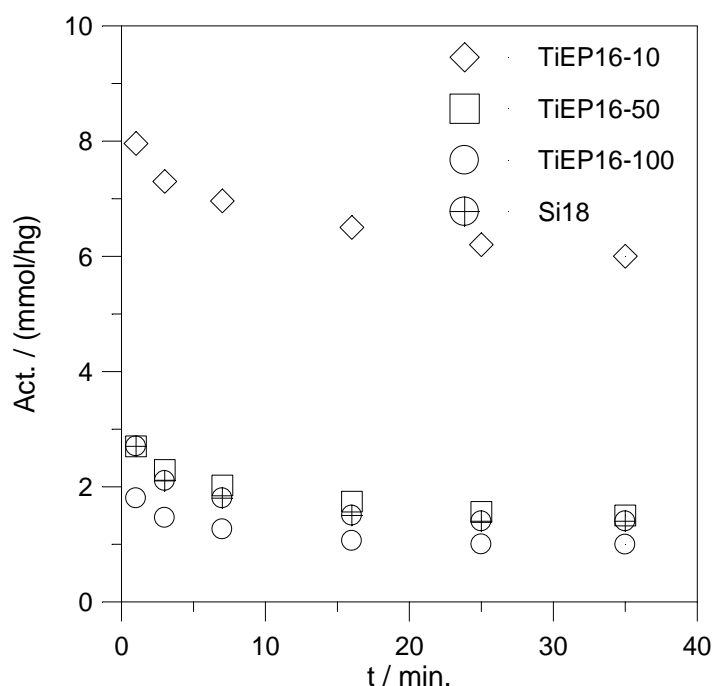


Fig.9.10. Actividade catalítica ácida, em função do tempo de reacção, das amostras Si18, TiEP16-100, TiEP16-50 e TiEP16-10 para a reacção de isomerização do 1-buteno.

9.3.5. Efeito da razão molar de síntese Si/Ti na actividade catalítica ácida

Os valores de actividade catalítica ácida exibidos pelas amostras TiEP16-100, TiEP16-50 e TiEP16-10 são consistentes com os resultados dos estudos efectuados por Tuel em materiais Ti-HMS [78], já referidos anteriormente, e segundo os quais o aumento do teor de titânio conduziu ao aparecimento de centros ácidos de Brønsted, cuja concentração relativa aumentava em função da diminuição da razão molar de síntese Si/Ti, isto é, em função do aumento do número de espécies de titânio penta e hexacoordenadas, o que também está de acordo com os resultados de UV-Vis DR. Face ao anteriormente exposto é permissível conjecturar a presença de centros ácidos de Brønsted, ainda que em quantidade pouco significativa, nas amostras de Ti-MCM-41 estudadas, e, principalmente, na amostra obtida com uma menor razão molar de síntese Si/Ti.

Por outro lado os referidos resultados parecem também corroborar as observações apresentadas nas tabelas 9.1 e 9.2 relativas à selectividade da reacção de oxidação catalítica do ciclo-hexeno. Assim, a diminuição da selectividade com o aumento do teor de titânio incorporado nas amostras de Ti-MCM-41, relativamente ao óxido de ciclo-hexeno, é provavelmente atribuída ao aparecimento de centros ácidos de Brønsted os quais conduzem, tal como já foi referido anteriormente, à abertura do anel oxirano do ciclo-hexeno e à conseqüente formação do 1,2-ciclo-hexanodiol.

9.3.6. Conclusões

Os ensaios de avaliação de actividade catalítica ácida realizados através da reacção modelo de isomerização da dupla ligação do 1-buteno a 2-buteno em amostras seleccionadas de Ti-MCM-41 com razão molar de síntese Si/Ti > 10, permitiram concluir que as mesmas apresentam actividade catalítica ácida residual para a reacção modelo testada, o que equivale a afirmar, que as mesmas praticamente não possuem centros ácidos de Brønsted e/ou Lewis. Tal facto, aliado a uma boa actividade catalítica oxidativa, é de extrema importância uma vez que, e de acordo com o referido anteriormente, a formação do 1,2-ciclo-hexanodiol resulta da hidrólise ou solvólise do anel oxirano do óxido de ciclo-hexeno catalisada pelos centros ácidos presentes no catalisador desfavorecendo, assim, a formação do potencial produto de reacção [185,281].

10. Custos de produção laboratorial de materiais Si-MCM-41 e Ti-MCM-41

Qual o custo da produção laboratorial de 1 grama de Si-MCM-41 ou de Ti-MCM-41 considerando, no caso dos materiais substituídos com titânio, o novo processo de síntese realizado à temperatura ambiente e desenvolvido no âmbito do trabalho apresentado?

A questão apresentada, que inicialmente se revelou como simples curiosidade, não deixa, no entanto, de ter alguma pertinência considerando as potenciais aplicações tecnológicas dos materiais envolvidos, em particular dos Ti-MCM-41, tendo em conta a sua aplicabilidade nos sistemas catalíticos em fase líquida predominantes em Química Fina.

Sem pretensões, obviamente, de constituir um estudo económico-financeiro, no sentido estrito do termo, os resultados apresentados são apenas considerados como indicadores dos custos variáveis imputados aos reagentes químicos. Saliente-se que não são contemplados custos fixos, tais como, instalações, equipamento, energia eléctrica e mão-de-obra.

Os valores apresentados nas tabelas 10.1 a 10.4 foram calculados com base nos preços de mercado praticados em Abril do corrente ano pelo fornecedor habitual de produtos químicos consumidos no laboratório do grupo de Química de Superfícies e são relativos aos reagentes utilizados e descritos de forma pormenorizada no anexo 1. O custo final dos materiais Ti-MCM-41 depende fundamentalmente do custo do agente estruturante, do alcóxido de titânio e da razão molar Si/Ti. A influência dos dois primeiros factores é devida às diferenças de preços apresentadas pelos diversos surfactantes e alcóxidos de titânio, enquanto que a influência da razão molar Si/Ti é função do teor de titânio incorporado. Os valores apresentados contemplam os factores anteriormente referidos considerando constante o valor relativo ao álcool utilizado, 2-PrOH.

Tabela 10.1. Custo de produção laboratorial de 1 grama de Si-MCM-41 preparado na ausência e na presença de EtOH, 2-PrOH e BuOH.

Álcool ↘	Custos de produção laboratorial dos materiais Si-MCM-41 / €g ⁻¹			
	-	EtOH	PrOH	BuOH
↓ Surfactante				
C12TMABr	0,858	0,871	0,866	0,919
C14TMABr	0,287	0,300	0,295	0,348
C16TMABr	0,188	0,201	0,196	0,249
C18TMABr	0,862	0,875	0,870	0,923

Tabela 10.2. Custo de produção laboratorial de 1 grama de Ti-MCM-41 obtido a partir de $Ti(OEt)_4$ em solução de 2-PrOH.

Surfactante	Custos de produção laboratorial dos materiais TiEP-41 / €g^{-1}					
	TiEP-100	TiEP-50	TiEP-10	TiEP-5	TiEP-3.3	TiEP-2
C12TMABr	0,880	0,893	0,999	1,131	1,263	2,188
C14TMABr	0,308	0,322	0,427	0,560	0,692	1,617
C16TMABr	0,210	0,223	0,329	0,461	0,593	1,518
C18TMABr	0,884	0,897	1,003	1,135	1,267	2,192

Tabela 10.3. Custo de produção laboratorial de 1 grama de Ti-MCM-41 obtido a partir de $Ti(OPr^i)_4$ em solução de 2-PrOH.

Surfactante	Custos de produção laboratorial dos materiais TiPP-41 / €g^{-1}					
	TiPP-100	TiPP-50	TiPP-10	TiPP-5	TiPP-3.3	TiPP-2
C12TMABr	0,870	0,873	0,898	0,929	0,960	1,023
C14TMABr	0,298	0,301	0,326	0,358	0,389	0,452
C16TMABr	0,199	0,203	0,228	0,259	0,290	0,353
C18TMABr	0,873	0,877	0,902	0,933	0,964	1,027

Tabela 10.4. Custo de produção laboratorial de 1 grama de Ti-MCM-41 obtido a partir de $Ti(OBu^n)_4$ em solução de 2-PrOH.

Surfactante	Custos de produção laboratorial dos materiais TiBP-41 / €g^{-1}					
	TiBP-100	TiBP-50	TiBP-10	TiBP-5	TiBP-3.3	TiBP-2
C12TMABr	0,870	0,873	0,901	0,936	0,971	1,040
C14TMABr	0,299	0,302	0,330	0,365	0,400	0,469
C16TMABr	0,200	0,203	0,231	0,266	0,301	0,370
C18TMABr	0,874	0,877	0,905	0,940	0,975	1,044

A análise dos valores apresentados demonstra que as amostras de Si-MCM-41 preparadas a partir dos brometos de tetra e hexadeciltrimetilamônio são as menos dispendiosas. A utilização de álcoois no processo de síntese não implica, ao nível laboratorial, alterações significativas no custo final dos referidos sólidos.

No sentido de avaliar, de forma mais expedita, a influência de alguns dos parâmetros estudados no custo final dos materiais Ti-MCM-41, apresentam-se nas figuras 10.1 e 10.2, respectivamente, a influência conjunta da fonte de titânio e razão

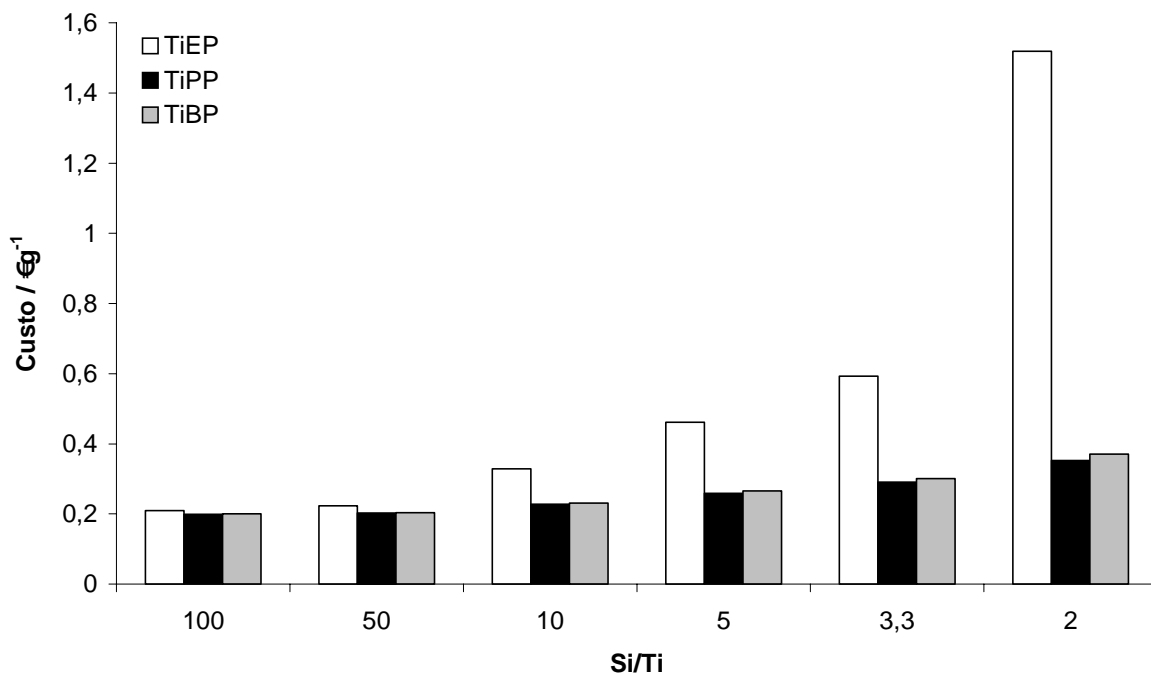


Fig.10.1. Efeito da fonte de titânio, $Ti(OEt)_4$, $Ti(OPr^i)_4$ e $Ti(OBu^n)_4$, e da razão molar de síntese nos custos variáveis de produção laboratorial de 1 grama de Ti-MCM-41 usando o $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ como agente estruturante.

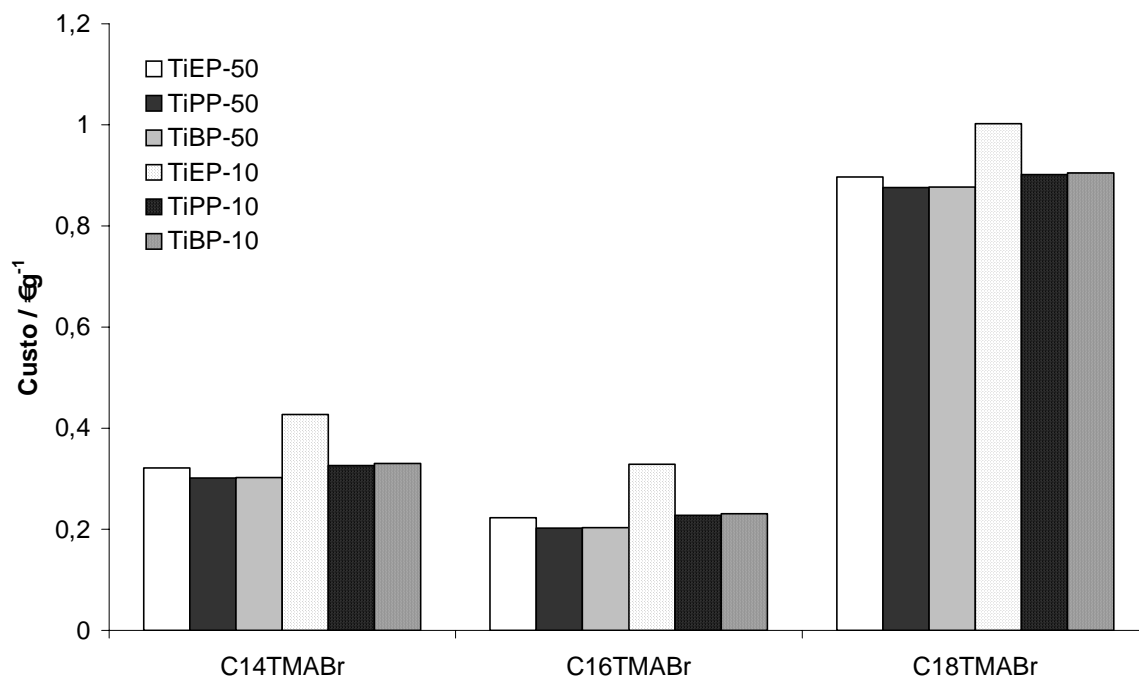


Fig.10.2. Efeito da fonte de titânio, $Ti(OEt)_4$, $Ti(OPr^i)_4$ e $Ti(OBu^n)_4$, e da dimensão da cadeia alifática do agente estruturante, $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$ com $n = 14, 16$ e 18 , nos custos variáveis de produção laboratorial de 1 grama de Ti-MCM-41 obtido com razão molar Si/Ti de 50 e 10.

molar de síntese nas amostras preparadas usando o $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ como agente estruturante e a influência conjunta da fonte de titânio e da dimensão da cadeia alifática do agente estruturante, $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$ e $n = 14, 16$ e 18 , nas amostras obtidas com uma razão molar Si/Ti de 50 e 10.

Analogamente ao verificado para os materiais constituídos unicamente por silício, as amostras de Ti-MCM-41 preparadas a partir dos brometos de tetra- e hexadeciltrimetilamónio também são, do ponto de vista económico, as mais viáveis. Para as amostras preparadas com uma razão molar de síntese $Si/Ti \geq 50$ o preço do alcóxido de titânio utilizado não influencia de forma significativa os valores finais. Para valores de $Si/Ti < 50$ verifica-se que a utilização de $Ti(OEt)_4$ implica um maior custo do produto final.

De um modo geral pode afirmar-se que, com base na abordagem simplista efectuada, a utilização do $C_{14}TMABr$ e $C_{16}TMABr$ e de $Ti(OPr^i)_4$ e $Ti(OBu^n)_4$, respectivamente, como agentes estruturantes e fonte de titânio, é economicamente a mais favorável para a obtenção laboratorial de, aproximadamente, 1 g de Ti-MCM-41.

11. Conclusões Gerais

Na generalidade, tal como seria expectável na sequência de estudos anteriores efectuados no grupo de Química de Superfícies da Universidade de Évora, os materiais Si-MCM-41 preparados à temperatura ambiente, de acordo com o método de síntese desenvolvido na Universidade de Mainz, e usando os brometos de tetra- hexa- e octadeciltrimetilamónio, como agentes estruturantes, exibem uma elevada qualidade estrutural traduzida pela uniformidade do sistema unidireccional de mesoporos cilíndricos dispostos em arranjo hexagonal, pelos valores elevados de área superficial total, A_s , e volume poroso, V_p , associados a valores reduzidos de área externa, A_{ext} . A utilização de agentes estruturantes $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$, com $10 \leq n \leq 12$, origina materiais de diminuta ordem estrutural enquanto que o brometo de octilmetiltriámónio não permite a obtenção do correspondente Si-MCM-41.

No que respeita à via de síntese efectuada na presença de álcoois, nomeadamente EtOH, 2-PrOH e BuOH, é possível observar que os mesmos conduzem a materiais distintos. Por um lado, os álcoois de cadeia alifática curta, EtOH e 2-PrOH, permitem a obtenção de amostras exclusivamente do tipo MCM-41, as quais apresentam propriedades estruturais análogas entre si e similares às das amostras sintetizadas na ausência de álcool, por outro, a utilização do BuOH, como álcool de cadeia alifática média, origina a formação de fases de transição hexagonal – lamelar com carácter pouco acentuado da fase lamelar.

Verificou-se ainda que os principais parâmetros de caracterização estrutural nomeadamente, parâmetro da célula unitária, a_0 , volume poroso, V_p , e, raio de poro hidráulico, $r_p(H)$ são, de forma aproximada, linearmente dependentes do número de átomos de carbono da cadeia alifática do surfactante $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$, para valores de n compreendidos entre 14 e 18. O incremento do valor de n em uma unidade promove um aumento de a_0 em 0,30 e 0,28 nm, respectivamente, para as amostras da série Si não calcinadas e calcinadas, de $r_p(H)$ em cerca de 0,10 nm e de V_p em $0,05 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, para as amostras que constituem as séries Si, SiEtOH e SiPrOH.

Os estudos referentes aos materiais mesoestruturados constituídos unicamente por sílica permitem seleccionar os brometos de tetra-, hexa- e octadeciltrimetilamónio como os agentes estruturantes mais indicados para a preparação de materiais do tipo M41S de qualidade elevada e excluir a utilização do BuOH do processo de síntese dos referidos materiais.

O novo método de síntese de materiais Ti-MCM-41, desenvolvido no âmbito do presente trabalho tendo por base o procedimento de preparação de sólidos Si-MCM-41 anteriormente referido, realizado à temperatura ambiente e por incorporação conjunta dos precursores moleculares de silício e titânio, revela ser um procedimento extremamente convincente para a preparação de materiais Ti-MCM-41 permitindo, inclusive, a obtenção de amostras com elevados teores de titânio.

Demonstrou-se assim que é possível preparar materiais Ti-MCM-41 com razão molar de síntese $\text{Si/Ti} \geq 30$ de elevada qualidade estrutural e que a incorporação de titânio, de acordo com a razão molar de síntese anteriormente referida, não conduz a uma perda significativa de qualidade dos materiais substituídos em relação às correspondentes amostras constituídas unicamente por sílica, isto é, a ordem do sistema poroso, assim como os restantes parâmetros de caracterização de estrutural, A_s , V_p e $r_p(\text{H})$ e $r_p(\text{G})$, são perfeitamente equivalentes nas amostras das séries TiPP-100, Ti-50, Si, SiEtOH e SiPrOH. Conteúdos mais elevados de titânio implicam uma diminuição progressiva dos principais parâmetros de caracterização estrutural sem, no entanto, se verificar o desaparecimento integral da estrutura característica dos materiais MCM-41.

Foi também possível constatar o aumento da espessura das paredes dos poros, t_s , por diminuição da razão molar de síntese Si/Ti . Este efeito pode ser considerado como indicador da incorporação de titânio nas paredes dos poros dos materiais Ti-MCM-41.

Para valores de razão molar de síntese Si/Ti baixos a utilização do $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, como fonte de titânio, proporciona materiais de Ti-MCM-41 de qualidade estrutural ligeiramente superior à dos análogos sintetizados a partir do $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$.

A comparação das propriedades estruturais e químicas de amostras de Ti-MCM-41 preparadas com igual razão molar de síntese, $\text{Si/Ti} = 50$, na presença de $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$, com $14 \leq n \leq 18$, a partir de diferentes alcóxidos de titânio, nomeadamente, $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ e $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ e na presença de 2-PrOH ou EtOH, permite concluir que o efeito conjugado da utilização dos diferentes alcóxidos de titânio e álcoois conduz a dissimelhanças pouco significativas e sem tendência regular nos materiais Ti-MCM-41 obtidos e pertencentes à mesma sub-série, Ti14-50, Ti16-50 e Ti18-50. Não obstante verificou-se que as amostras preparadas a partir quer do $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ quer do $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ em 2-PrOH apresentam valores de A_s e V_p ligeiramente superiores aos das restantes. Adicionalmente a amostra TiBE18-50 constitui a excepção por não ser uma fase hexagonal de elevada qualidade estrutural.

A deposição pós-síntese de titânio, de acordo com o procedimento efectuado, provoca uma considerável diminuição da qualidade estrutural das amostras substituídas relativamente às amostras precursoras constituídas unicamente por sílica e às análogas obtidas por substituição directa. Pode assim concluir-se que os materiais Ti-MCM-41 obtidos pelo referido procedimento não possuem as características estruturais ideais de

MCM-41. Adicionalmente, a quantidade de amostra obtida é diminuta o que limita, de forma significativa, a quantidade de estudos a realizar, e, o processo de síntese não conduz necessariamente à obtenção de amostras com características análogas e reprodutíveis.

O insucesso relativo da síntese de óxido de titânio mesoporoso, baseada no mecanismo de emparelhamento de carga de Stucky *et al* (S⁺I) e utilizando condições de síntese análogas às dos materiais Ti-MCM-41, veio, por um lado, demonstrar o papel fundamental do Si(OEt)₄ na edificação da estrutura mesoporosa e por outro valorizar o novo método desenvolvido e implementado no presente trabalho.

Os factos anteriormente referidos, isto é, o efeito das condições de síntese nas propriedades estruturais dos materiais mesoestruturados do tipo MCM-41, constituídos unicamente por sílica ou contendo titânio, puderam ser comprovados por recurso às técnicas de difracção de raios X e de adsorção de azoto a 77K. Como tal, os materiais de elevada qualidade, no que respeita à regularidade da estrutura porosa, exibem difractogramas de raios X característicos deste tipo de materiais, constituídos pelo menos por quatro picos estreitos e bem definidos, localizados a baixos ângulos, $2^\circ \leq 2\theta \leq 7^\circ$, e os quais podem ser indexados aos planos (100), (110), (200) e (210) num arranjo hexagonal de mesoporos cilíndricos e uniformes. A análise dos difractogramas obtidos entre $1,0^\circ \leq 2\theta \leq 39,0^\circ$ permite inferir que, à semelhança dos materiais Si-MCM-41, as amostras de Ti-MCM-41 não apresentam cristalinidade ao nível atómico dado que não são observadas reflexões a valores elevados de 2θ correspondentes à formação de fases cristalinas de SiO₂ e/ou de TiO₂. Relativamente às isotérmicas de adsorção de azoto a 77K estas são também representativas deste tipo de materiais e podem ser consideradas como do tipo IV reversível, segundo a classificação da IUPAC ou do tipo IVc de acordo com o proposto, mais recentemente, por Sing *et al*. A característica mais distinta deste tipo de isotérmicas é a presença de um degrau a valores de pressão relativa inferiores a aproximadamente 0,4 e o qual corresponde ao aumento abrupto da quantidade adsorvida numa gama estreita de valores de p/p° . Constatou-se que a verticalidade do degrau e a sua posição relativa no eixo p/p° ($0,25 < p/p^\circ < 0,4$) dependem do tamanho do poro e que o aumento da largura do mesmo conduz, respectivamente, ao aumento da verticalidade e ao deslocamento para valores mais elevados de p/p° . Verificou-se ainda que, com excepção das isotérmicas determinadas em amostras que apresentam maior dimensão de poro, a maioria das isotérmicas evidencia a ausência de ciclo de histerese associado ao degrau. Estes dois factores, verticalidade e reversibilidade do degrau, são indicativos de um processo de preenchimento de poros tubulares estreitos e de dimensão uniforme. Adicionalmente a reversibilidade do patamar a pressões relativas elevadas permite concluir a inexistência

de mesoporosidade secundária, sugerindo que a morfologia das partículas é regular e que a aglomeração interpartículas não é significativa.

Por recurso à espectroscopia de UV-Vis DR conclui-se que para valores de $\text{Si/Ti} \geq 30$, o titânio está predominantemente isolado e incorporado na estrutura dos materiais Ti-MCM-41 com coordenação quatro podendo apresentar-se na forma tripodal, Ti(OH)(OSi)_3 , e/ou tetrapodal, Ti(OSi)_4 . Adicionalmente, há ainda que considerar a coexistência de titânio isolado em coordenação distorcida, cinco ou seis, devido principalmente, à inserção de moléculas de água. Para valores de Si/Ti inferiores a 30 é evidente um aumento da coordenação do titânio, de quatro para seis, devida, provavelmente à formação de espécies parcialmente polimerizadas contendo ligações Ti-O-Ti e/ou de nanodomínios de TiO_2 , a qual é favorecida por teores de titânio elevados.

Os resultados de determinação da composição química comprovam que a preparação de titanossilicatos do tipo Ti-MCM-41, segundo este novo processo, permite a obtenção de amostras com uma razão molar Si/Ti final concordante com a razão molar de síntese, isto é, é possível definir à *priori* a razão Si/Ti final e pretendida para os materiais Ti-MCM-41.

A análise comparativa das propriedades estruturais dos materiais Ti-MCM-41 preparados neste trabalho relativamente aos obtidos por via hidrotérmica por diferentes autores permite ainda concluir que os primeiros apresentam, na generalidade, uma qualidade estrutural superior. Adicionalmente, o método de síntese apresentado conduz à obtenção de materiais Ti-MCM-41 num período de tempo consideravelmente diminuto, 60 a 90 minutos, sem a necessidade de aplicação externa de calor ou pressão o que o torna extremamente apetecível para a preparação em larga escala.

Os resultados decorrentes dos estudos de estabilidade térmica, efectuados nos materiais Ti-MCM-41 e Si-MCM-41, revelam que as amostras substituídas com titânio são termicamente mais estáveis do que as amostras Si-MCM-41 verificando-se o colapso do edifício mesoporoso, respectivamente a 1373 e 1273K. Em ambos os casos pode afirmar-se que estamos na presença de materiais com elevada estabilidade térmica. Adicionalmente, não se verifica influência significativa da via de calcinação, designadamente, calcinação directa da amostra contendo o agente estruturante até à temperatura em estudo e calcinação sequencial da mesma desde a temperatura inicial até à temperatura final, nem do teor de titânio na estabilidade térmica dos referidos materiais.

Os estudos de avaliação da estabilidade dos materiais Ti-MCM-41 face à exposição prolongada ao vapor de água à temperatura ambiente permitem, numa primeira abordagem, concluir que a substituição isomórfica de silício por titânio, nos materiais do tipo MCM-41, conduz a um aumento significativo da estabilidade.

Inferiu-se que as isotérmicas de adsorção-desadsorção de vapor de água a 298K obtidas nos materiais Ti-MCM-41 podem ser consideradas como do tipo V, segundo a classificação da IUPAC com uma acentuada histerese que se estende até valores de pressão relativa baixos e com uma ligeira retenção de água residual após degaseificação no final do processo de desadsorção. Relativamente à segunda isotérmica de adsorção de vapor de água observou-se um estreitamento do ciclo de histerese e que a parte inicial do ramo de adsorção, a valores de pressão inferiores a $0,4p^0$, é praticamente coincidente com o ramo de desadsorção da primeira isotérmica. Estes aspectos permitem concluir que inicialmente a superfície apresenta características hidrófobas e que a mesma é significativamente hidroxilada com o decorrer da determinação da isotérmica. Consequentemente, a segunda isotérmica ocorre numa superfície hidroxilada na qual a interacção com as moléculas de água é mais forte do que no caso da primeira isotérmica. Adicionalmente a sobreposição quase total do segundo ramo de adsorção com o primeiro ramo de desadsorção sugere ainda que a re-hidroxilação da superfície é praticamente completa.

Verificou-se ainda que a razão molar de síntese, Si/Ti, induz, dentro de certos limites, a diferentes graus de degradação estrutural face à exposição prolongada ao vapor de água. Consequentemente, é possível definir a razão molar de síntese Si/Ti = 50 como o limite para a obtenção de materiais com uma estabilidade em relação ao vapor de água à temperatura ambiente relativamente boa e a qual não é, necessariamente, incrementada em função da diminuição progressiva da razão Si/Ti. Adicionalmente observou-se que a qualidade estrutural dos materiais em estudo não influencia a estabilidade dos mesmos.

Por outro lado é possível concluir que as amostras preparadas a partir do C16TMABr, como agente estruturante, apresentam uma estabilidade em relação ao vapor de água à temperatura ambiente ligeiramente superior às obtidas com igual teor de titânio usando o C18TMABr. Tal facto é justificado pela presença de um segundo degrau, pouco pronunciado, nos ramos de desadsorção das segundas isotérmicas das amostras sintetizadas usando o brometo de alquiltrimetilamónio com maior dimensão da cadeia alifática o que indicia a presença de mesoporos cilíndricos parcialmente bloqueados devido, provavelmente, ao colapso parcial das paredes dos poros decorrente do processo de adsorção da primeira isotérmica de água.

Como conclusão final pode afirmar-se que, após exposição prolongada ao vapor de água, as amostras de Ti-MCM-41 preparadas com razão molar de síntese Si/Ti ≤ 50 apresentam, de forma inequívoca, uma considerável retenção da uniformidade estrutural inicial aliada a volumes de poro elevados. Adicionalmente as alterações estruturais que ocorrem, principalmente, durante a determinação da primeira isotérmica de adsorção-

-desadsorção de vapor de água a 298K, podem ser consideradas como pouco significativas de acordo com os critérios adoptados por diversos autores.

A avaliação da *performance* catalítica oxidativa de amostras seleccionadas de Ti-MCM-41, usando como sistema modelo a reacção de epoxidação do ciclo-hexeno, CH, e o hidropéroxido de *tert*-butilo, TBHP, como agente oxidante, permite concluir que a presença de titânio isolado e tetracoordenado na matriz do pretenso catalisador Ti-MCM-41 não é condição necessária e suficiente para a obtenção de valores elevados de conversão de ciclo-hexeno associados a uma selectividade, relativa ao óxido de ciclo-hexeno de 100%. Outros factores tais como acessibilidade dos reagentes aos centros catalíticos activos, propriedades superficiais do catalisador, nomeadamente acidez e hidrofobicidade, e ainda o ambiente das espécies de titânio exercem uma influência determinante na actividade catalítica dos referidos sólidos. Adicionalmente, o tamanho e a distribuição de tamanho de partículas de TiO₂ também parecem influenciar a actividade e selectividade. O facto dos parâmetros anteriormente mencionados serem extremamente difíceis de controlar, para valores constantes de incorporação de titânio, torna praticamente impossível estabelecer correlações entre o teor de titânio incorporado e actividade catalítica dos materiais do tipo Ti41S.

A utilização da solução anidra de TBHP em nonano, face à solução de TBHP70s, revela ser um agente oxidante mais eficaz para a reacção modelo em estudo dado que proporciona valores superiores de conversão e de selectividade, relativos, respectivamente, ao ciclo-hexeno e ao óxido de ciclo-hexeno.

Observou-se ainda que a selectividade dos materiais Ti-MCM-41 relativamente ao principal produto da reacção de oxidação catalítica, óxido de ciclo-hexeno, está directamente relacionada com a razão molar de síntese Si/Ti usada na sua preparação e, eventualmente, associada a acidez superficial do tipo Brønsted. Considerando o TBHPn, valores de Si/Ti ≥ 10 conduzem a uma selectividade de 100% enquanto que valores Si/Ti < 10 levam à formação dos potenciais produtos de reacção secundários, nomeadamente 1,2-ciclo-hexanodiol, 2-ciclo-hexeno-1-ona e presumivelmente de 2-ciclo-hexeno-1-ol. No caso da utilização do TBHP70s, como agente oxidante, verificou-se a ocorrência de reacções laterais para valores de Si/Ti ≤ 10 . Contrariamente, a conversão catalítica do ciclo-hexeno não apresenta uma dependência linear em função da razão molar de síntese Si/Ti usada na preparação dos materiais Ti-MCM-41.

Os ensaios de avaliação de actividade catalítica ácida realizados através da reacção modelo de isomerização da dupla ligação do 1-buteno em amostras seleccionadas de Ti-MCM-41 com razão molar de síntese Si/Ti > 10 , permitem concluir que as mesmas apresentam actividade catalítica residual para a reacção modelo testada, o que equivale a afirmar, que as mesmas praticamente não possuem centros ácidos de Brønsted e/ou Lewis. Para valores de Si/Ti = 10 é permissível conjecturar a presença de

centros ácidos de Brønsted, ainda que em quantidade pouco significativa, atribuídos à presença de nanodomínios de dióxido de titânio contendo espécies de titânio penta e hexacoordenadas.

De um modo geral pode concluir-se que os materiais Ti-MCM-41 preparados com uma razão molar de síntese $\text{Si/Ti} \geq 10$ revelam uma boa *performance* catalítica na reacção de oxidação do ciclo-hexeno usando o TBHPn como agente oxidante, valores de conversão elevados conjugados com uma selectividade de 100%, aliada a uma actividade catalítica ácida praticamente residual o que permite afirmar que os materiais testados possuem propriedades estruturais, nomeadamente, elevada área superficial e diâmetros de poro na gama meso, indicadas para uma eficiente dispersão dos centros redox activos e para a difusão das moléculas de substrato, ciclo-hexeno, agente oxidante, hidroperóxido de *tert*-butilo, e do principal produto de reacção, óxido de ciclo-hexeno. Conclui-se ainda que os materiais testados apresentam uma elevada estabilidade estrutural bem como elevada estabilidade face ao efeito de lixiviação.

Os resultados de *performance* catalítica oxidativa obtidos espelham de forma inequívoca a afirmação recente [12] que a concepção de um catalisador sólido, activo, estável e selectivo para uma determinada reacção continua a ser, em geral, uma tarefa muito difícil que necessita ainda de uma abordagem maioritariamente experimental baseada, obviamente, em conceitos científicos.

O breve estudo económico-financeiro efectuado permite inferir que os custos variáveis de produção laboratorial de 1 grama de Ti-MCM-41 dependem fundamentalmente do custo do agente estruturante, do alcóxido de titânio e da razão molar Si/Ti. De um modo geral pode afirmar-se que a utilização do C14TMABr e C16TMABr, e de $\text{Ti(OPr}^i)_4$ e $\text{Ti(OBu}^n)_4$, respectivamente, como agentes estruturantes e fonte de titânio, é economicamente mais favorável para a obtenção laboratorial dos referidos materiais segundo o novo método desenvolvido e implementado no presente trabalho.

12. Perspectivas de actividade futura

Na sequência dos estudos de estabilidade térmica e de estabilidade em relação ao vapor de água a 298K efectuados seria interessante determinar a resistência mecânica dos materiais Si- e Ti-MCM-41, visando a avaliação global da sua estabilidade estrutural. Assim, pretende-se estudar o efeito do aumento progressivo da aplicação de uma pressão unidireccional e do tempo de aplicação nas amostras de MCM-41 constituídas unicamente por sílica e substituídas com diferentes teores de titânio.

No que respeita ao efeito dos parâmetros de calcinação, mais concretamente, do tempo de calcinação, nas propriedades estruturais dos materiais Ti-MCM-41 e na natureza e coordenação do titânio presente nas referidas amostras seria conveniente efectuar um estudo mais exaustivo que contemplasse, após cada ciclo de calcinação, a determinação dos principais parâmetros de caracterização estrutural, por recurso à adsorção de azoto a 77K e a avaliação do grau de incorporação do titânio, por recurso à espectroscopia de UV-Vis DR e à realização de uma reacção catalítica teste no sentido de estabelecer eventuais dessemelhanças intrínsecas dos centros de titânio.

Um outro objectivo será a obtenção de uma isotérmica de referência de n-pentano determinada numa amostra padrão de sílica não porosa a 298K e consequente análise das isotérmicas de adsorção de n-pentano, obtidas nas amostras da série TiEP seleccionadas para os estudos de adsorção de vapor de água, por aplicação do método α_s . Deste modo pretende-se efectuar uma análise mais detalhada dos resultados indo para além da simples determinação do volume poroso total adsorvido a 0,9p⁰ segundo a regra de Gurvitsch.

Com a finalidade de obter informação sobre as propriedades superficiais dos materiais Ti-MCM-41 preparados no presente trabalho, nomeadamente, no respeitante à natureza química, perspectiva-se a realização de estudos *in situ* das amostras antes e após adsorção de moléculas sonda recorrendo à espectroscopia de infravermelho em célula de atmosfera controlada e usando as técnicas de transmitância e de reflectância difusa.

Uma outra vertente de trabalho a desenvolver diz respeito à modificação pós-síntese das amostras de Ti-MCM-41, principalmente, das obtidas com razão molar de síntese Si/Ti = 100, com o objectivo de avaliar o efeito na estabilidade estrutural das mesmas, nomeadamente, a resistência à exposição prolongada ao vapor de água a 298K. Obviamente, que neste contexto, é fundamental efectuar uma avaliação criteriosa considerando o trinómio Estabilidade em relação ao vapor de água a 298K – Qualidade Estrutural – Actividade Catalítica.

No seguimento dos ensaios de avaliação da actividade catalítica oxidativa dos materiais Ti-MCM-41 realizados seria interessante efectuar um estudo pormenorizado das condições experimentais visando o aumento da percentagem de conversão do ciclo-hexeno aliada a valores elevados de selectividade para o principal produto da reacção, óxido de ciclo-hexeno. Assim, e para o mesmo sistema catalítico, propõe-se o estudo sequencial dos seguintes parâmetros:

- . Realização da reacção de epoxidação do ciclo-hexeno em fase estática.
- . Monitorização da reacção em função do tempo.
- . Optimização do tempo de reacção.
- . Estudo de diferentes temperaturas de reacção, nomeadamente, temperaturas inferiores à estudada 333K com o objectivo de minimizar percas por evaporação.
- . Reavaliação da quantidade de catalisador a utilizar por ensaio catalítico.
- . Modificação da razão molar substrato / agente oxidante.
- . Estudo do processo de regeneração do catalisador por recalцинаção em ar e em fluxo de oxigénio.

Considerando ainda a reacção de epoxidação do ciclo-hexeno outra possibilidade de estudo seria a utilização do hidroperóxido de cumeno, CHP, como agente oxidante. Esta proposta baseia-se no trabalho desenvolvido por Oldroyd *et al* [101,108] onde é efectuado um estudo comparativo da utilização do TBHP e do CHP como agentes oxidantes na referida reacção de epoxidação catalisada por materiais Ti-MCM-41 preparados por substituição isomórfica e por deposição pós-síntese, e segundo o qual o CHP conduz a maiores percentagens de conversão do substrato aliadas a uma ligeira diminuição da selectividade. Posteriormente, foi publicado um trabalho [165] reportando a maior actividade e selectividade de materiais do tipo TiSi₄-MCM-41 (precursores moleculares como, por exemplo, o Ti[OSi(O^tBu)₃]₄, depositado na superfície de materiais mesoporosos de sílica) na reacção de epoxidação do ciclo-hexeno e usando CHP como oxidante. Assim, face ao escasso volume de trabalho publicado [101,108,165] e ao seu baixo custo, a utilização do CHP como agente oxidante afigura-se como uma alternativa aliciante.

Um potencial estudo a implementar diz respeito à aplicação dos materiais Ti-MCM-41 preparados na área designada por “Química Verde”. A “Química Verde” consiste no *design* de produtos químicos e de processos de produção industrial cujo principal objectivo visa a redução, ou eliminação, do uso e da produção de substâncias perigosas. Assim, num futuro relativamente próximo, a função de um catalisador será, não mais a de eliminar e destruir substâncias perigosas no final do processo de produção, geralmente de uma forma dispendiosa, mas sim a de evitar a formação dessas substâncias. A quantificação do potencial impacto ambiental dos processos químicos é efectuada por recurso aos chamados *E-factors*, definidos como a razão mássica

“desperdício” : produto desejado. Os *E-factors* mais elevados são característicos da Química Fina. Nos últimos 30 anos os processos catalíticos em fase heterogénea têm vindo a substituir as vias clássicas de síntese química. Uma grande variedade das reacções envolvidas respeita a processos de oxidação, entre os quais, se destaca a utilização do peróxido de hidrogénio como agente oxidante, devido ao baixo custo de produção e ao facto dos produtos da sua decomposição serem considerados como amigos do ambiente [83,129,161,271,285,304].

Assim, face ao anteriormente exposto, pretende-se expandir a utilização dos materiais Ti-MCM-41 preparados, como catalisadores, em processos de oxidação em fase líquida, exceptuando a reacção de epoxidação do ciclo-hexeno, usando o H_2O_2 como agente oxidante. Refira-se que resultados de ensaios preliminares, referentes à actividade catalítica redox de algumas amostras de Ti-MCM-41 no sistema ciclo-hexanol / peróxido de hidrogénio (não apresentados), permitiram inferir que a ordem estrutural das mesmas, avaliada por difracção de raios X, não sofreu alterações significativas durante o processo catalítico, o que perspectiva uma boa estabilidade dos materiais em causa face a soluções aquosas de peróxido de hidrogénio. Recentemente, Marchetti *et al* [144] publicaram um estudo referente á epoxidação “limpa” do limoneno usando, obviamente, o H_2O_2 como agente oxidante e materiais Ti-MCM-41, preparados por via hidrotérmica de acordo com o procedimento de Tatsumi e Koyano [15], como catalisadores, o qual revelou uma elevada *performance* catalítica dos referidos materiais.

A1. Principais características dos reagentes analíticos e gases

Tabela A.1.1. Principais características dos reagentes analíticos utilizados.

Reagente	Fórmula molecular	Massa molar / g mol ⁻¹	Marca	Grau pureza / %	Segurança	Outras designações Propriedades
Síntese Si-MCM-41 e Ti-MCM-41						
Tetraetoxissilano, TEOS Si(OEt) ₄	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	208,33	Fluka 86580	> 98	Xn R: 10-20-36/37	Tetraetilortossilicato Ortosilicato de tetraetilo d = 0,933
Tetraóxido de titânio Ti(OEt) ₄	Ti(OC ₂ H ₅) ₄ C ₈ H ₂₀ O ₄ Ti	228,15	Aldrich 24,475-9	Techn.	Xi R: 10-36/37/38 S: 16-26-36	Etóxido de titânio (IV) Tetraetilortotitanato, TEOT Ortotitanato de tetraetilo d = 1,088
Tetraisopropóxido de titânio Ti(OPr ⁱ) ₄	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	284,26	Fluka 87560	Pract.	Xi R: 10-36 S: 26-37/3	iso-Propóxido de titânio (IV) Tetraisopropilortotitanato Ortotitanato de tetraisopropilo d = 0,96
Tetrabutóxido de titânio Ti(OBu ⁿ) ₄	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti	340,36	Aldrich 29,273-7	> 99	Xi, F R: 36/37/38 S: 26-36/37/39	Butóxido de titânio(IV) Tetrabutilortotitanato Ortotitanato de tetrabutilo d = 1,00
Brometo de octiltrimetilamónio C08TMABr	C ₁₁ H ₂₆ BrN	254,24	Fluka 60600	> 98	Xi R: 36/37/38 S: 26-36, F: 3-10	-
Brometo de deciltrimetilamónio C10TMABr	C ₁₃ H ₃₀ BrN	280,29	Fluka 33899	> 98	Xi R: 36/37/38 S: 26-36, F: 3-10	-
Brometo de dodeciltrimetilamónio C12TMABr	C ₁₅ H ₃₄ BrN	308,35	Fluka 31101	> 98	Xi R: 36/37/38 S: 26-36, F: 3-10	-

Tabela A.1.1. (cont.). Principais características dos reagentes analíticos utilizados.

Reagente	Fórmula molecular	Massa molar / g mol ⁻¹	Marca	Grau pureza / %	Segurança	Outras designações Propriedades
Brometo de tetradeciltrimetilamónio C14TMABr	C ₁₇ H ₃₈ BrN	336,41	Fluka 87210	> 98	C R: 34 S: 26-36/37/39-45, F: 3-10	-
Brometo de hexadeciltrimetilamónio C16TMABr	C ₁₉ H ₄₂ BrN	364,46	Fluka 52370	> 98	Xn, N R: 22-36/37/38-50 S: 26-36/37/39-60-61, F: 3-10	-
Brometo de octadeciltrimetilamónio C18TMABr	C ₂₁ H ₄₆ BrN	392,52	Fluka 74765	> 97	Xi R: 36/37/38 S: 26-36	-
Etanol absoluto EtOH	C ₂ H ₅ O	46,07	Riedel-de Haën 32221	> 99.8	F R: 11 S: 7-16	d = 0,788
2-Propanol 2-PrOH	C ₃ H ₁₀ O	60,10	Panreac 131090	> 99.8	F, Xi R: 11-36-67 S: 7-16-24/25-26	d = 0,785
1-Butanol 1-BuOH	C ₄ H ₁₀ O	74,12	Riedel-de Haën 33065	> 99.5	Xn R: 10-20 S: 16	d = 0,81
Solução de amoníaco a 25%	NH ₃	17,03	Riedel-de Haën 30501	25	C, N R: 34-37 S: 7-26-45	d = 0,905
Estudos de Adsorção						
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	72,15	Riedel-de Haën 32288	> 99	F, Xi, N R: 11-51/53-65-66-67 S: 9-16-29-33-61-62	d = 0,625
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	86,18	Riedel-de Haën 34859	> 97	F, Xi R: 11-20/21-40 S: 9-16-23	d = 0,66
Sílica não porosa, TK800	SiO ₂	68,08	National Physical Lab. UK	-	-	Material de referência certificado para determinação de área específica

Tabela A.1.1. (cont.). Principais características dos reagentes analíticos utilizados.

Reagente	Fórmula molecular	Massa molar / g mol ⁻¹	Marca	Grau pureza / %	Segurança	Outras designações Propriedades
Ensaio de actividade catalítica Ti-MCM-41						
Solução de hidroperóxido de <i>tert</i> -butilo a 70%	C ₁₄ H ₁₀ O ₂	90,12	Fluka 19995	70	O, T R: 7-10-21/22-23-24 S: 3/7-14.2-26-36/37/39-45	TBHP70% d = 0,937
Solução de hidroperóxido de <i>tert</i> -butilo a 80% em peróxido de di- <i>tert</i> -butilo / água 3:2	C ₁₄ H ₁₀ O ₂	90,12	Fluka 19990	80	O, T R: 7-10-21/22-23-24 S: 3/7-14.2-26-36/37/39-45	TBHP80% d = 0,90
Solução anidra de hidroperóxido de <i>tert</i> -butilo	C ₁₄ H ₁₀ O ₂	90,12	Fluka 19999	~ 5,5M em nonano	O, C R: 7-10-20/21/22-34 S: 3/7-14.2-26-36/37/39-45	TBHPn d = 0,825
Ciclo-hexeno	C ₆ H ₁₀	82,15	Fluka 29230	> 99,5	F, Xn R: 11-21/22-65 S: 9-16-33-36/37-62	d = 0,810
Óxido de ciclo-hexeno	C ₆ H ₁₀ O	98,15	Fluka 29260	> 98	C R: 10-20/21/22-34 S: 26-36/37/39-45	7-oxabicyclo [4,1,0] heptano d = 0,971
<i>trans</i> -1,2-Ciclo-hexanodiol	C ₆ H ₁₀ (OH) ₂	116,16	Aldrich 14,171-2	98	Xn S: 22-24/25	-
Ciclo-hexenona	C ₆ H ₈ O	96,13	Lancaster 213-223-5	> 97	Xi, T R: 22-23/24-36 S: 26-28-36/37/39-45	2-ciclohexeno-1-ona d = 0.993
Tolueno	C ₇ H ₈	92,14	Riedel-de Haën 32249	> 99,7	F, Xn R: 11-20 S: 16-25-29-33	d = 0,86
<i>tert</i> -Butanol	C ₄ H ₁₀ O	74,12	Riedel-de Haën 24127	> 99	F, Xn R: 11-20 S: 9-16	2-metil-2-propanol d ≈ 0,77

Tabela A.1.1. (cont.). Principais características dos reagentes analíticos utilizados.

Reagente	Fórmula molecular	Massa molar / g mol ⁻¹	Marca	Grau pureza / %	Segurança	Outras designações Propriedades
n-Nonano	C ₉ H ₂₀	128,13	Sigma	> 99	Xn R: 10-20-66-67 S: 16-23-37	-
Dióxido de titânio (Anatase)	TiO ₂	79,9	Aldrich 23203-3	> 99,9	Xi	Óxido de titânio (IV) d = 3,900
Parafina líquida	-	-	Vaz Pereira	-	-	T _{fusão} : 303 – 333K T _{máxima} : 573K
Carbonato de sódio anidro	-	-	-	-	-	-
Peneiros moleculares desidratados com indicador para secagem de solventes 3A	-	-	Fluka 69828	-	Xi, N R: 43 S:36/37 F:3	-
Peneiros moleculares para desperoxidação e secagem de solventes 3A	-	-	Fluka 69805	-	Xi, N R: 43 S:36/37 F:3	-

Símbolos de segurança: Xn – Nocivo, Xi – Irritante, F – Altamente inflamável, C- Corrosivo, O – Oxidante, T – Tóxico, N – Perigoso para o ambiente. S – Frases de segurança, R – Frases de risco, F – Frases de conservação e transporte.

Tabela A.1.2. Principais características dos gases utilizados.

Gás	Marca	Grau de pureza / %	Referência
Adsorção volumétrica			
Azoto N50	Air Liquide	99,9990	-
Hélio 5.0	Linde	99,9990	-
Ar Industrial N ₂ /O ₂	Air Liquide	-	-
Cromatografia gás-líquido			
Ar reconstituído K, N ₂ 80% : O ₂ 20%	Linde	-	CG 231
Hélio 4.6	Linde	99,996	CG 330
Hidrogénio 5.0	Linde	99,9990	CG 318

A.2. Resultados da análise termogravimétrica de amostras seleccionadas de Ti-MCM-41 e Si-MCM-41

Nas figuras A.2.1., A.2.2. e A.2.3. apresentam-se os resultados de análise termogravimétrica de amostras representativas das séries Si, Si16ROH e TiEE-50.

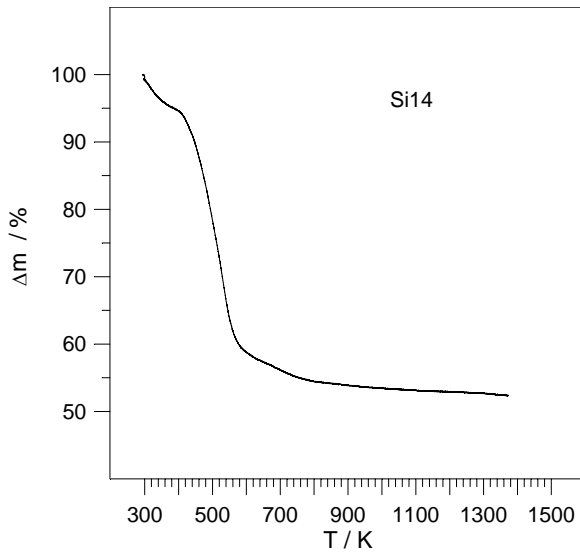
É de notar que os resultados obtidos em outras amostras de Ti-MCM-41 e Si-MCM-41 eram similares aos apresentados e como tal não foram incluídos.

Os ensaios de análise termogravimétrica foram realizados num analisador termogravimétrico da marca Rheometric Scientific, modelo TG1500+.

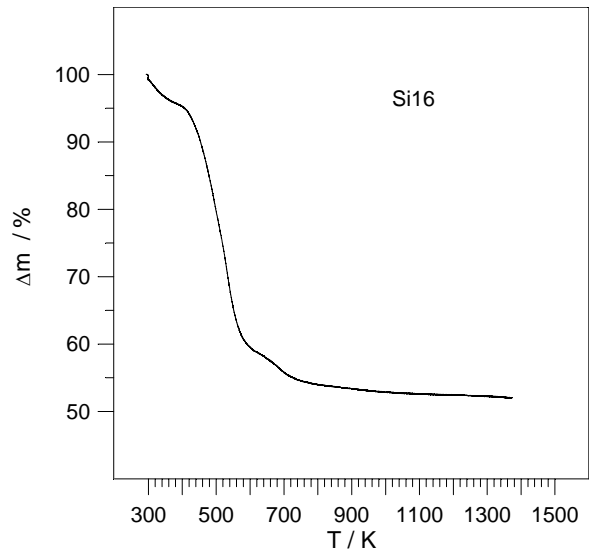
O procedimento efectuado consistiu na introdução de uma massa de amostra não calcinada de aproximadamente 5 mg, no porta amostras da termobalança, e no aquecimento da mesma à temperatura final de 1373 K a qual foi atingida a uma velocidade de aquecimento de 3 Kmin⁻¹ (velocidade de aquecimento idêntica à do processo de calcinação *standard*) sob caudal de azoto de 20 cm³min⁻¹. A massa inicial e a sua evolução com o aumento da temperatura foi determinada directamente pela termobalança.

A análise das figuras apresentadas permite constatar que a massa final de amostra, após ter sido submetida ao processo anteriormente referido, é da ordem dos 50 a 60,0%, relativamente à amostra não calcinada, e que a dimensão da cadeia alifática do agente estruturante, o tipo de álcool usado no processo de síntese e a substituição de silício por titânio, não influenciam, de forma significativa, os valores de massa final obtidos.

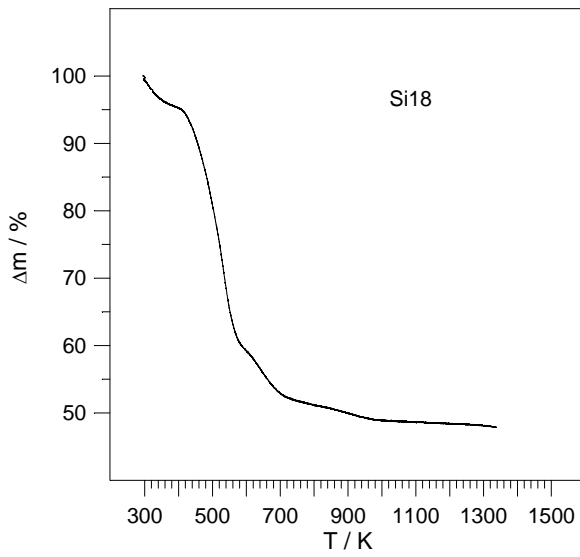
Os valores obtidos corroboram, tal como já foi referido no capítulo 4, os valores de massa determinados após as amostras terem sido submetidas ao processo de calcinação *standard* usado no presente trabalho.



(a)



(b)



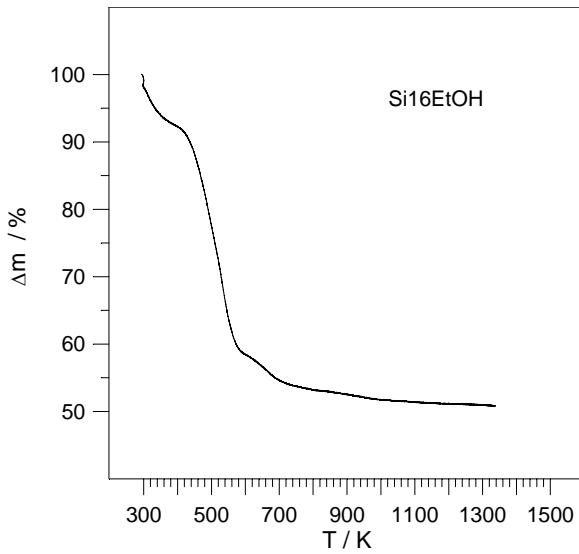
(c)

(a) Si14

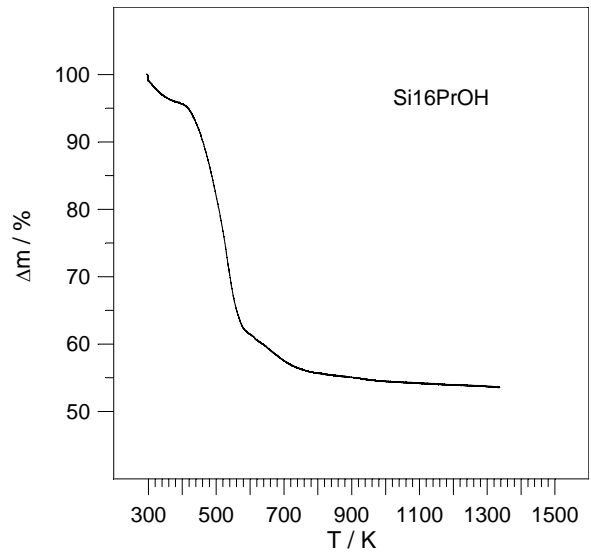
(b) Si16

(c) Si18

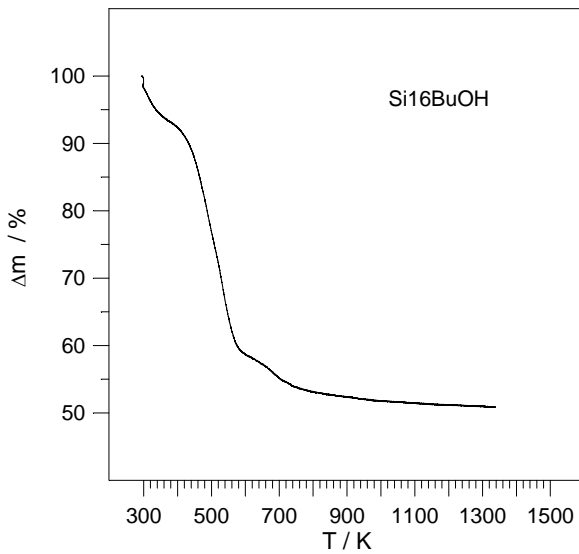
Fig.A.2.1. Resultados de análise termogravimétrica de amostras da série Si.



(a)



(b)



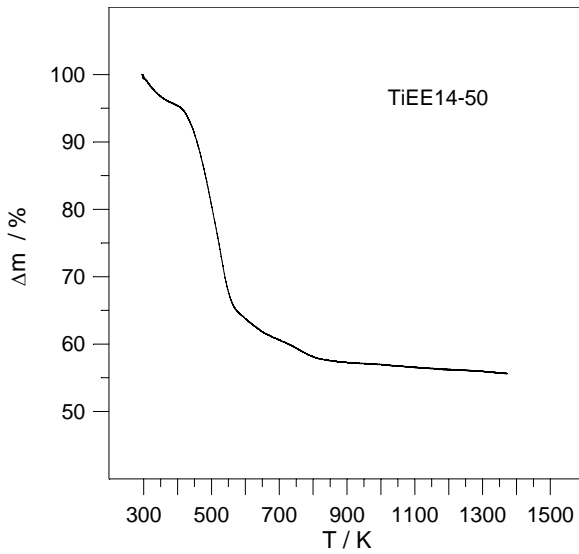
(c)

(a) Si16EtOH

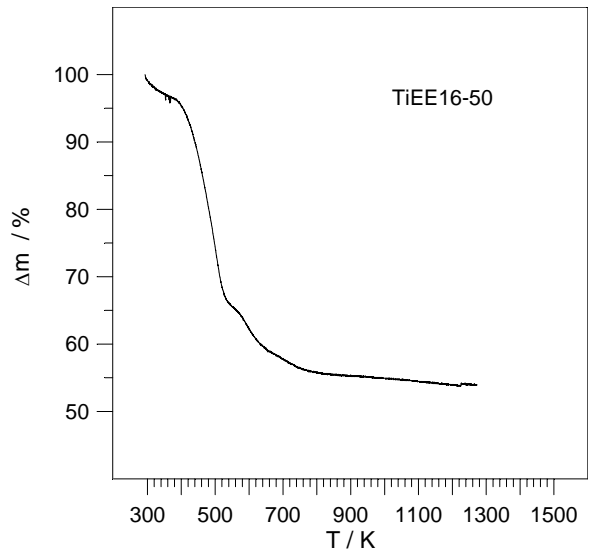
(b) Si16PrOH

(c) Si16BuOH

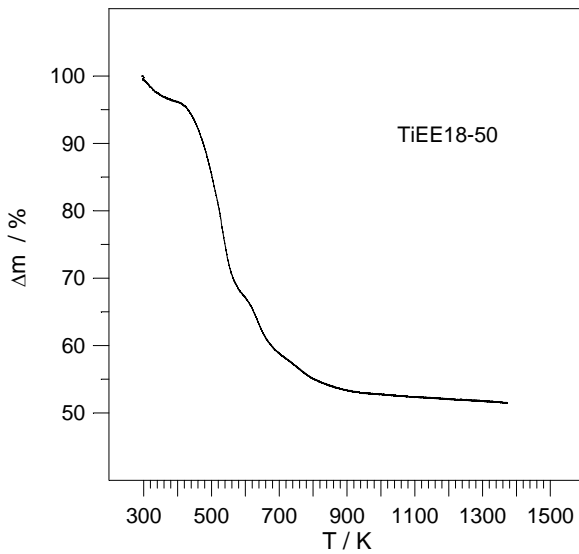
Fig.A.2.2. Resultados de análise termogravimétrica de amostras da série Si16ROH.



(a)



(b)



(c)

(a) TiEE14-50

(b) TiEE16-50

(c) TiEE18-50

Fig.A.2.3. Resultados de análise termogravimétrica de amostras da série TiEE-50.

A3. Isotérmicas de adsorção - desadsorção de azoto a 77K não reversíveis

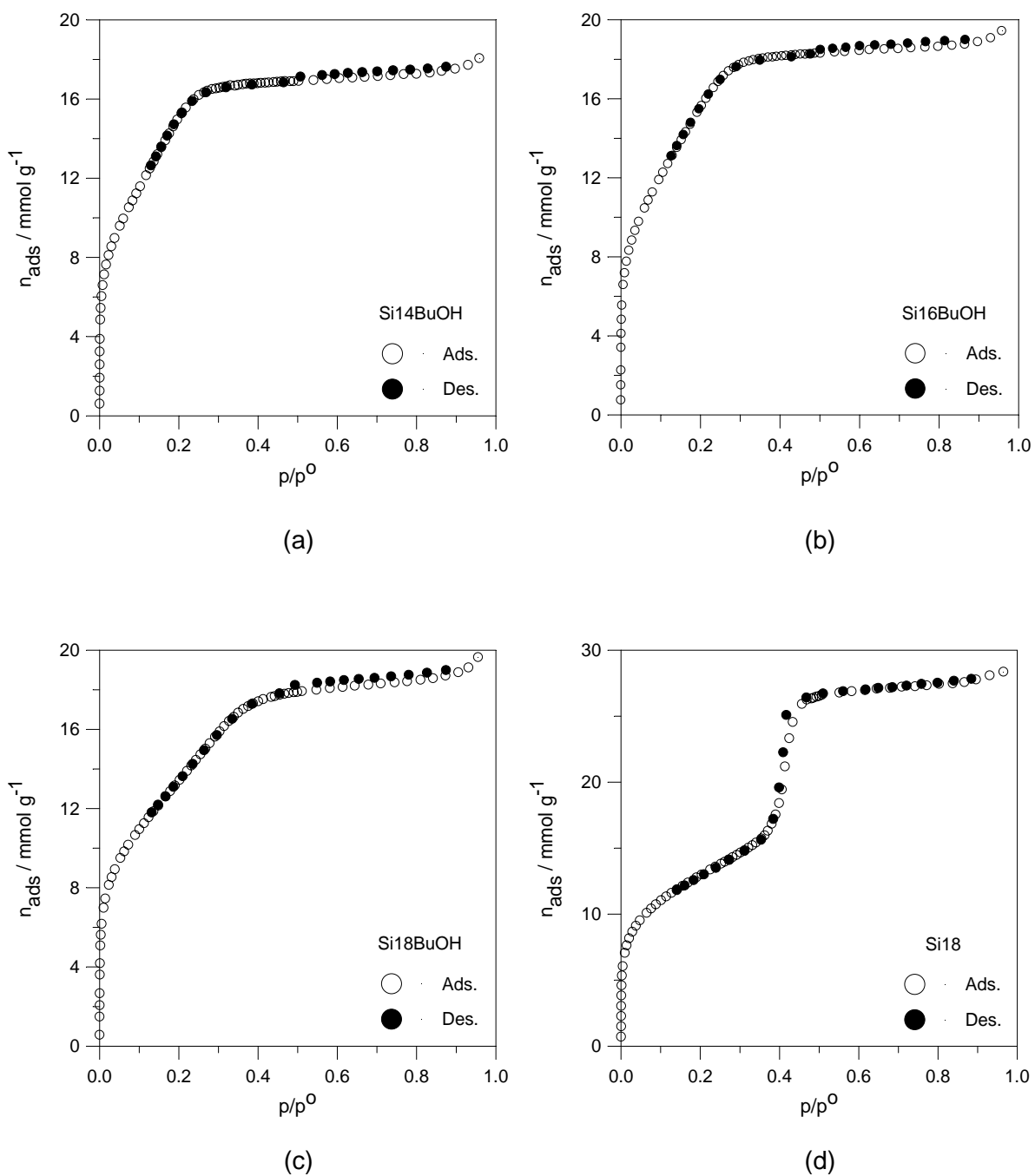


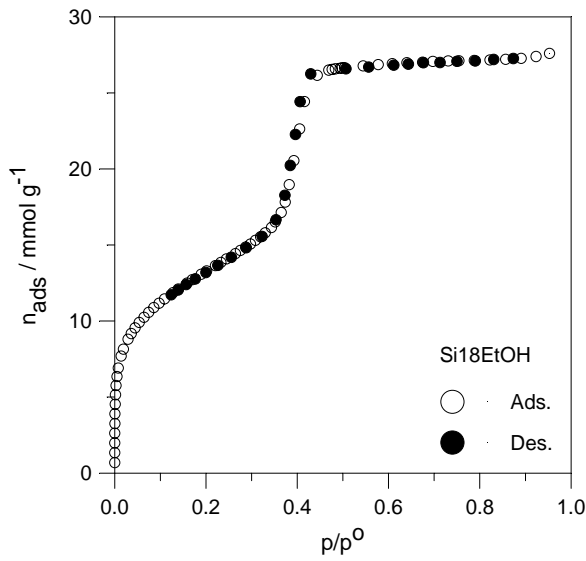
Fig.A.3.1. Isotérmicas de adsorção - desadsorção de azoto a 77K não reversíveis das amostras:

(a) Si14BuOH.

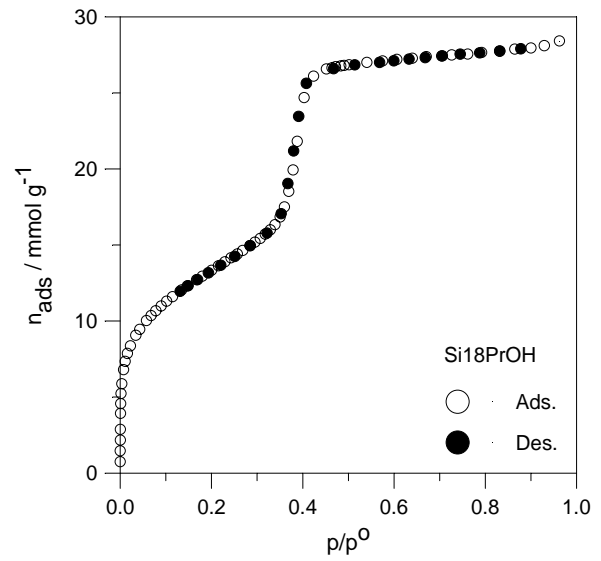
(b) Si16BuOH.

(c) Si18BuOH.

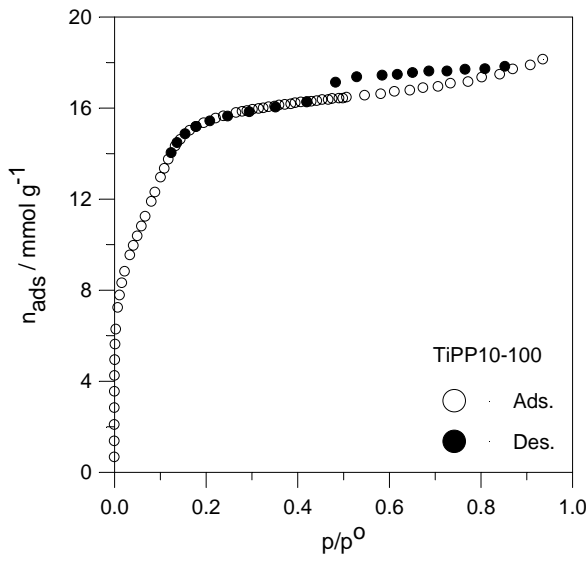
(d) Si18.



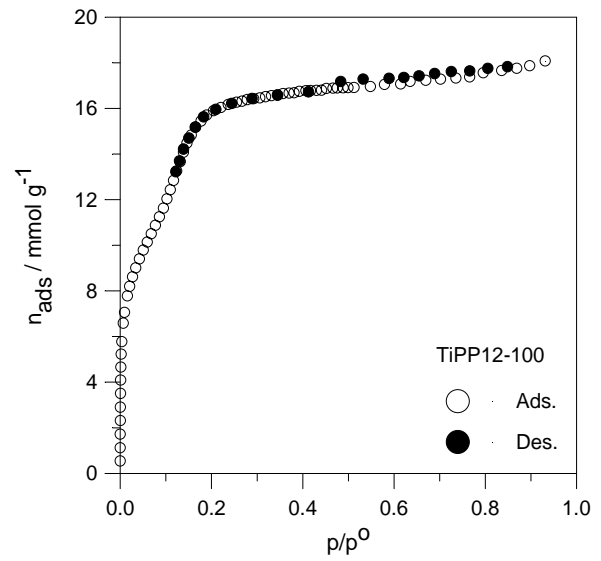
(a)



(b)



(c)



(d)

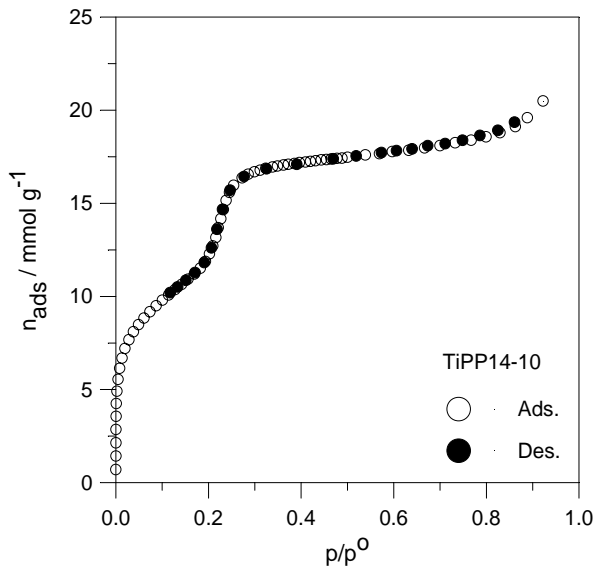
Fig.A.3.2. Isotérmicas de adsorção - desadsorção de azoto a 77K não reversíveis das amostras:

(a) Si18EtOH.

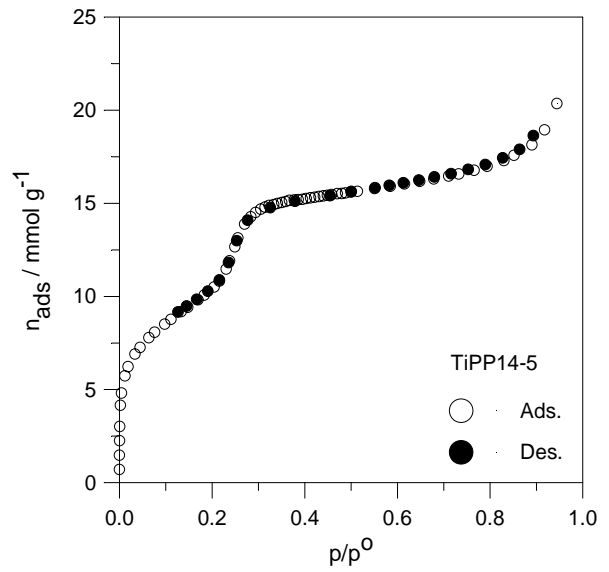
(b) Si18PrOH.

(c) TiPP10-100.

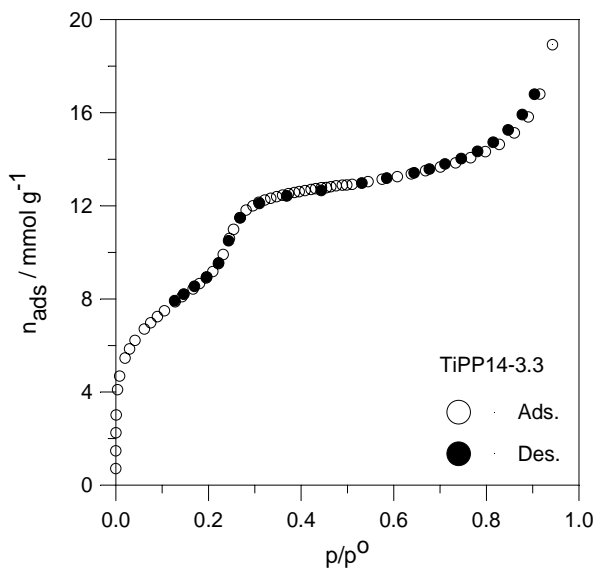
(d) TiPP12-100.



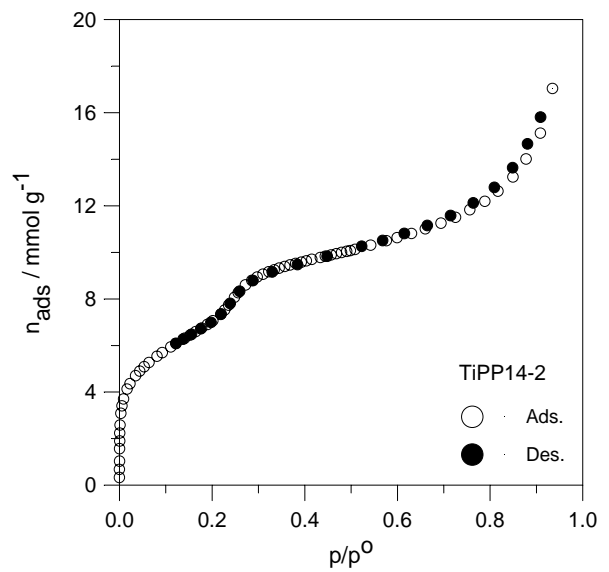
(a)



(b)



(c)



(d)

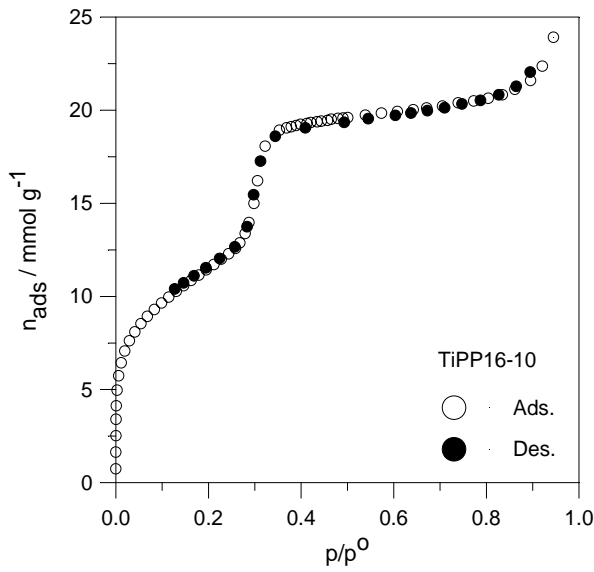
Fig.A.3.3. Isotérmicas de adsorção - desadsorção de azoto a 77K não reversíveis das amostras:

(a) TiPP14-10.

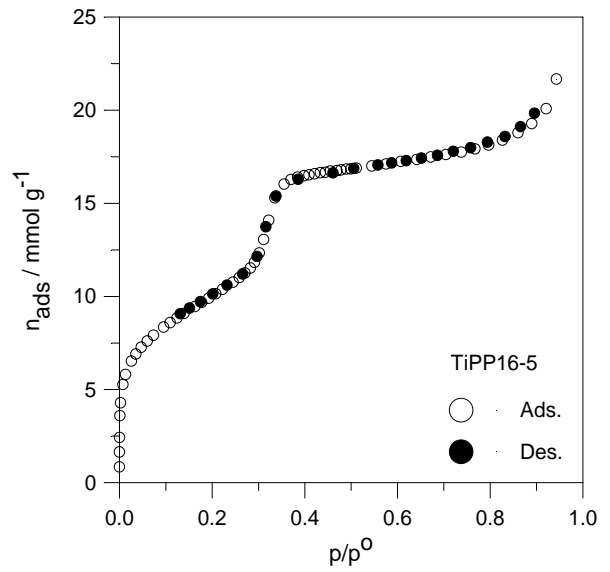
(b) TiPP14-5.

(c) TiPP14-3.3.

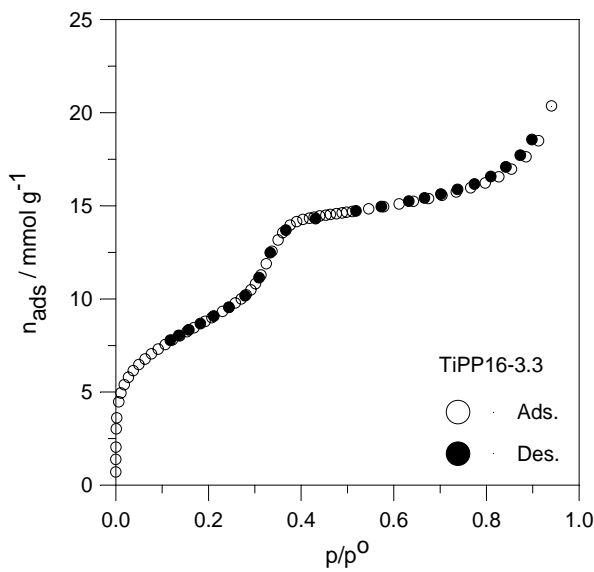
(d) TiPP14-2.



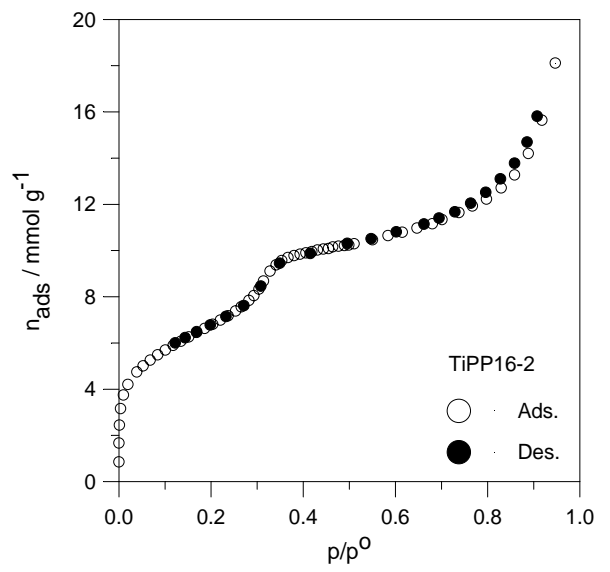
(a)



(b)



(c)



(d)

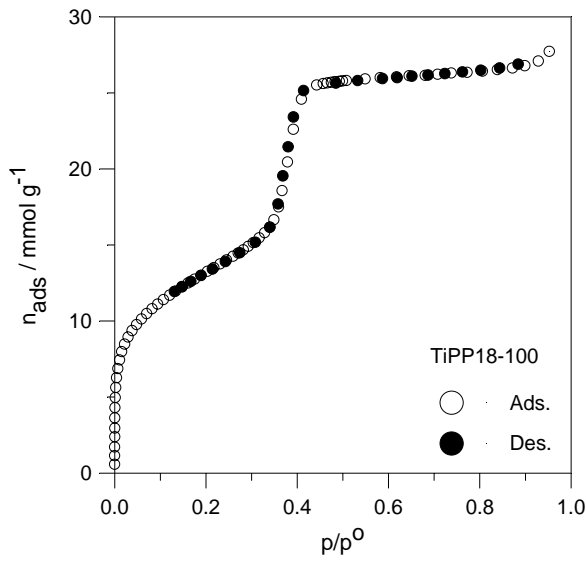
Fig.A.3.4. Isotérmicas de adsorção - desadsorção de azoto a 77K não reversíveis das amostras:

(a) TiPP16-10.

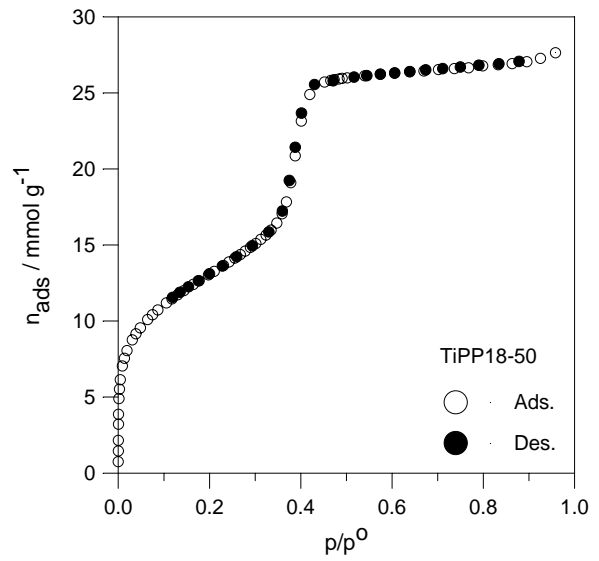
(b) TiPP16-5.

(c) TiPP16-3.3.

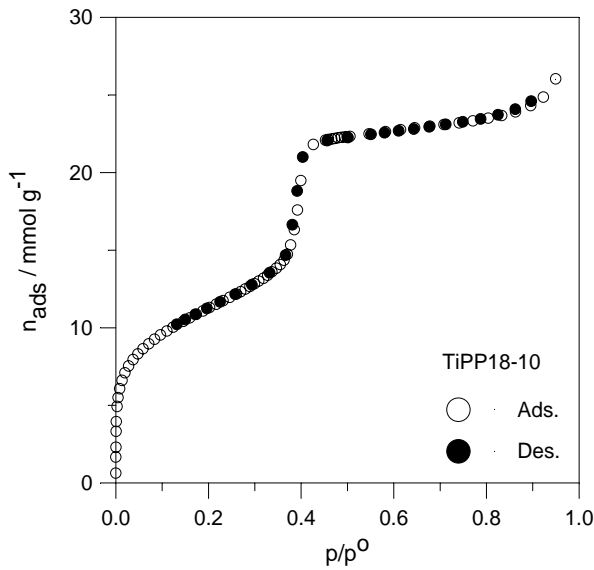
(d) TiPP16-2.



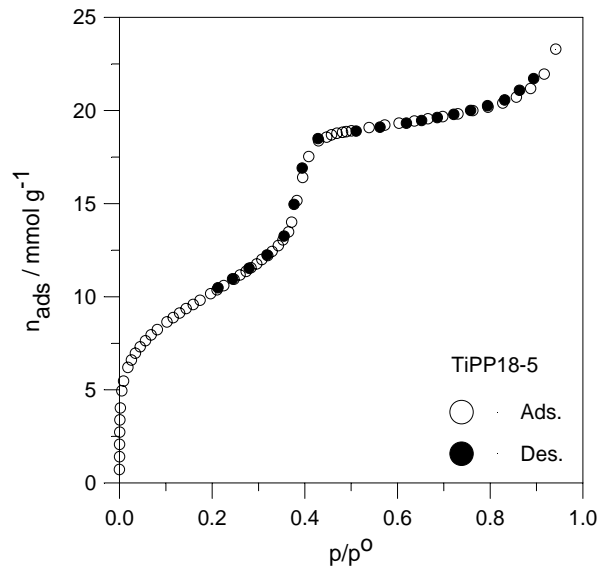
(a)



(b)



(c)



(d)

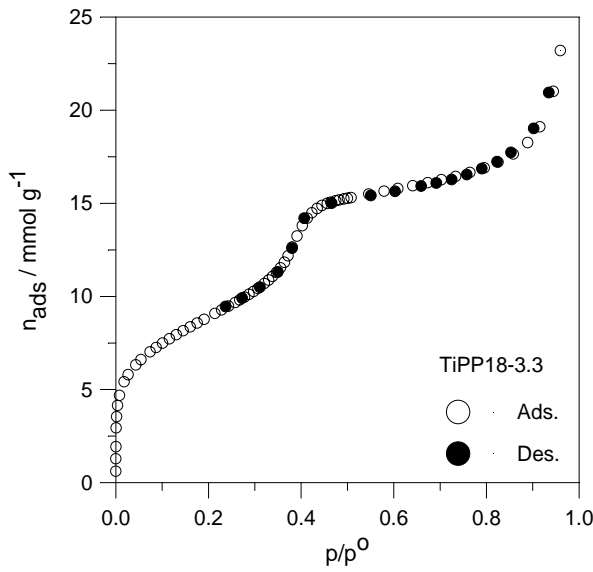
Fig.A.3.5 Isotérmicas de adsorção - desadsorção de azoto a 77K não reversíveis das amostras:

(a) TiPP18-100.

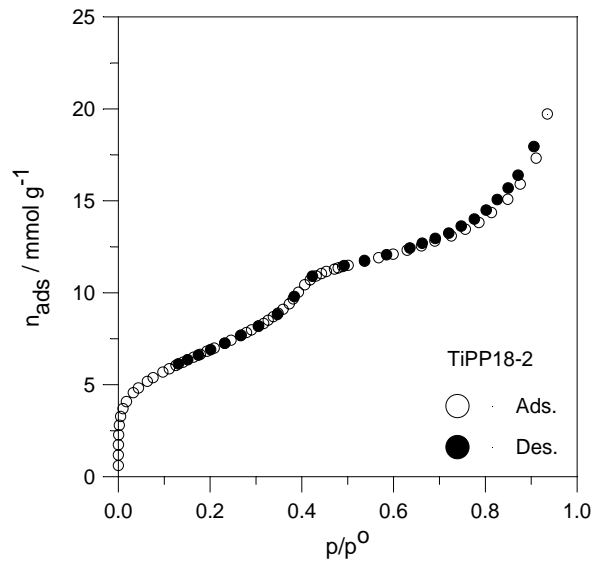
(b) TiPP18-50.

(c) TiPP18-10.

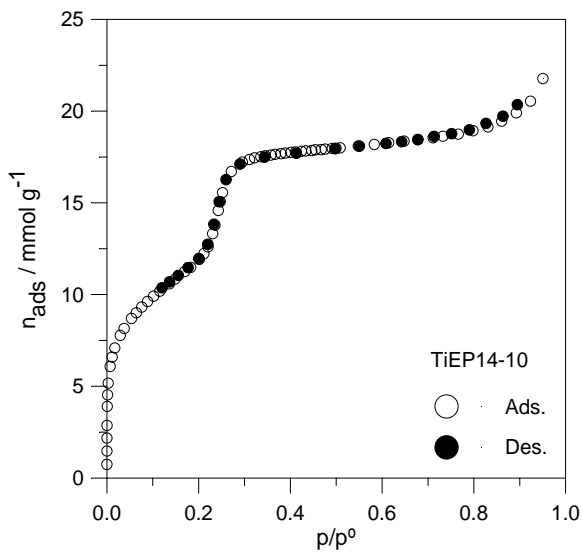
(d) TiPP18-2.



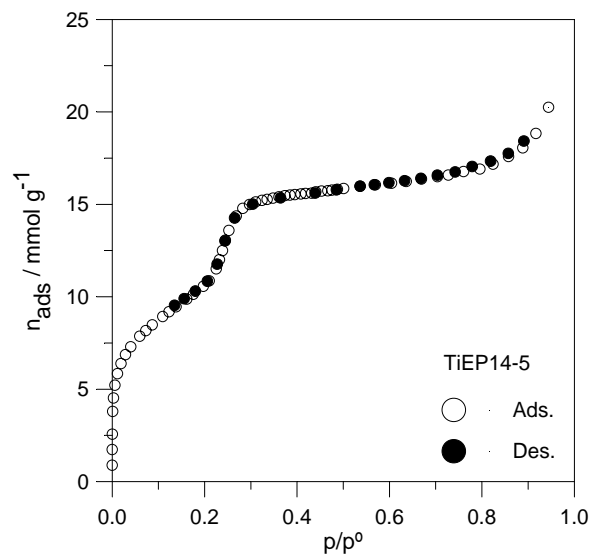
(a)



(b)



(c)



(d)

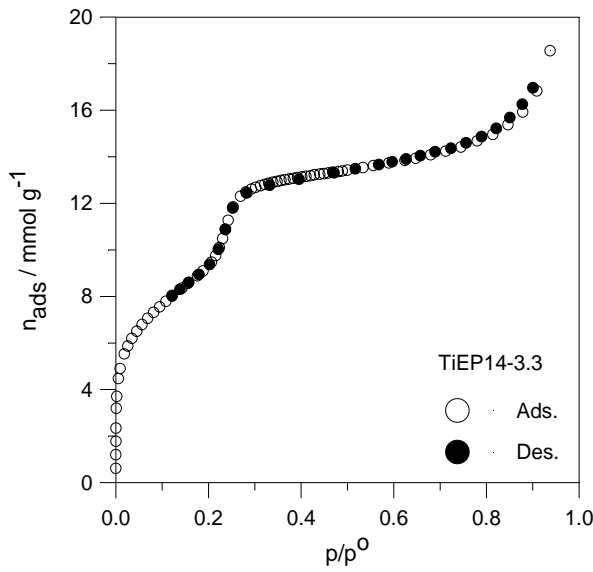
Fig.A.3.6. Isotérmicas de adsorção - desadsorção de azoto a 77K não reversíveis das amostras:

(a) TiPP18-3.3.

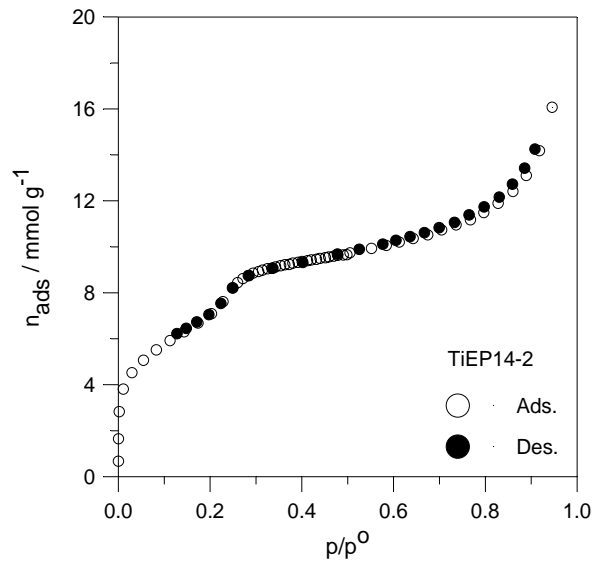
(b) TiPP18-2.

(c) TiEP14-10.

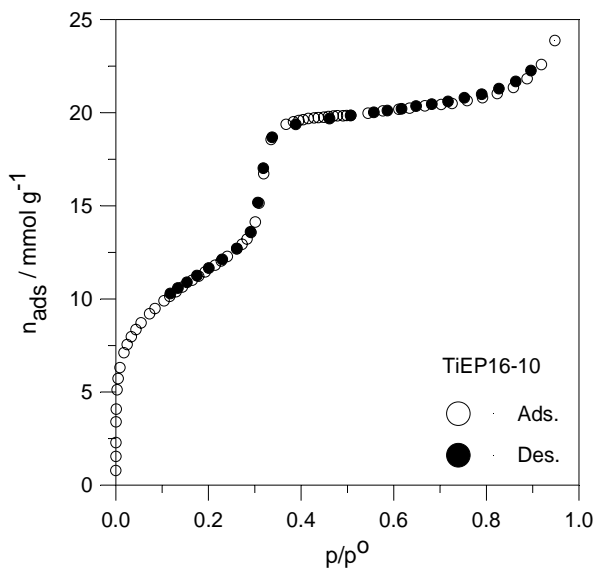
(d) TiEP14-5.



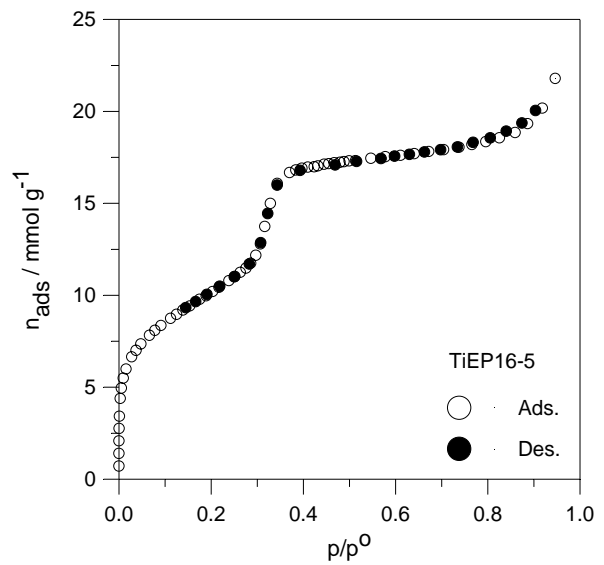
(a)



(b)



(c)



(d)

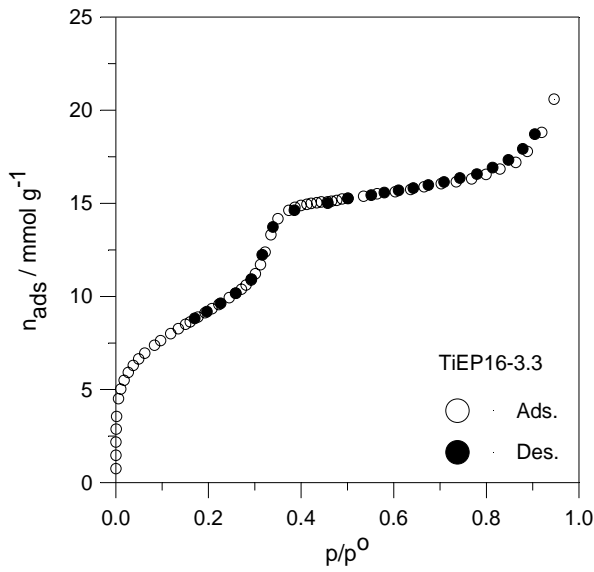
Fig.A.3.7. Isotérmicas de adsorção - desadsorção de azoto a 77K não reversíveis das amostras:

(a) TiEP14-3.3.

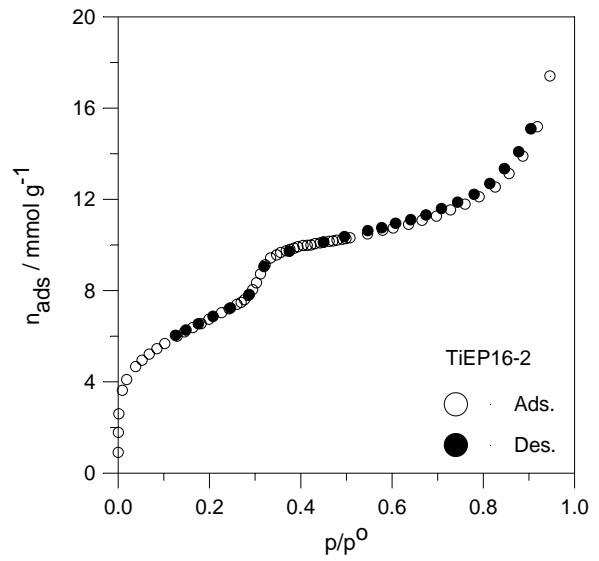
(b) TiEP14-2.

(c) TiEP16-10.

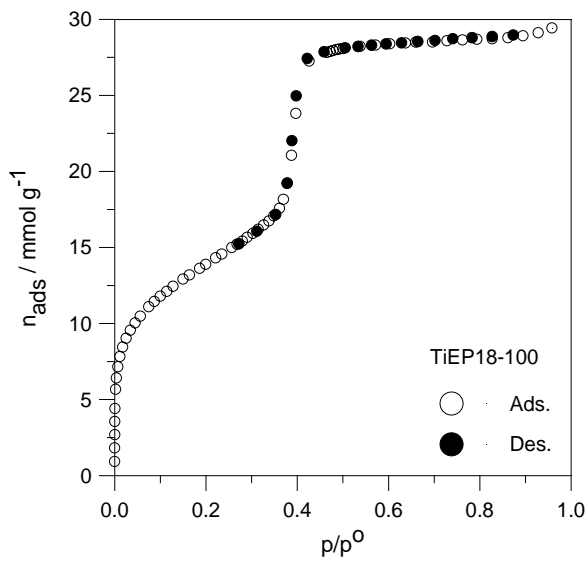
(d) TiEP16-5.



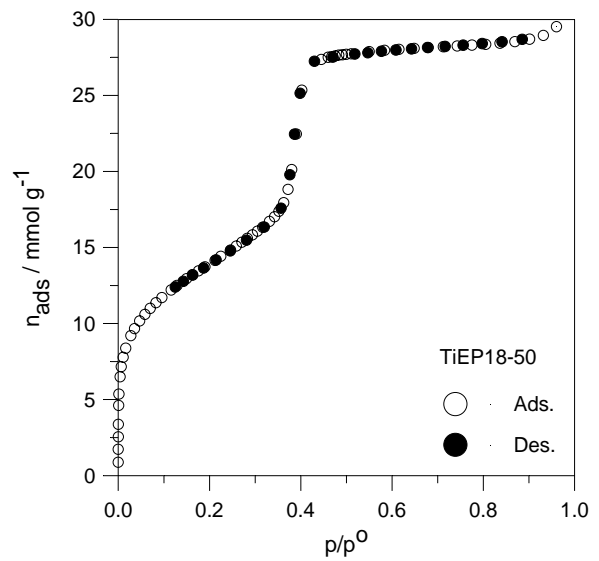
(a)



(b)



(c)



(d)

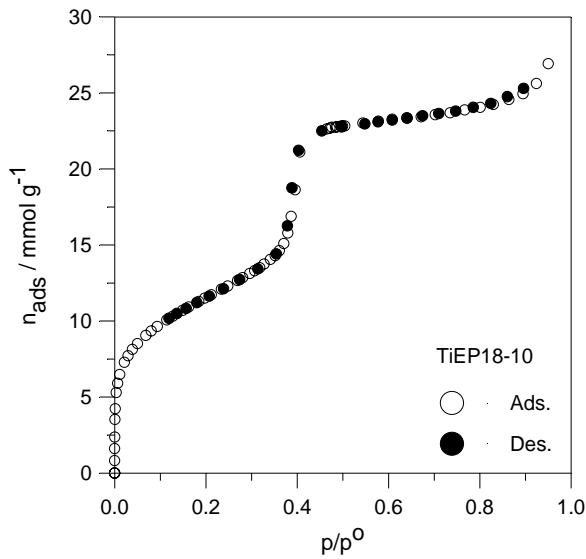
Fig.A.3.8. Isotérmicas de adsorção - desadsorção de azoto a 77K não reversíveis das amostras:

(a) TiEP16-3.3.

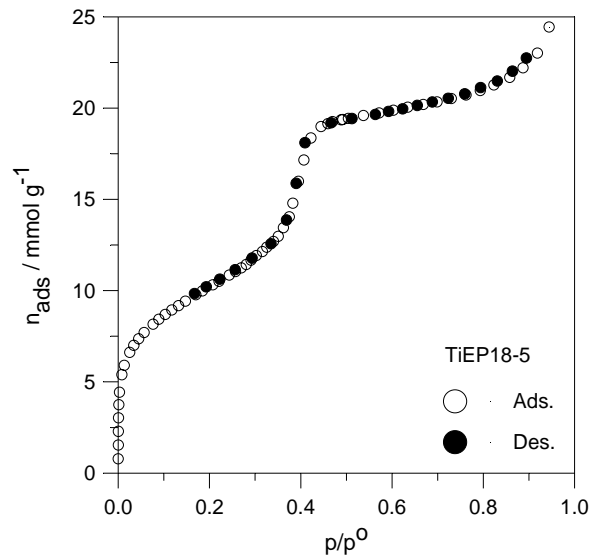
(b) TiEP16-2.

(c) TiEP18-100.

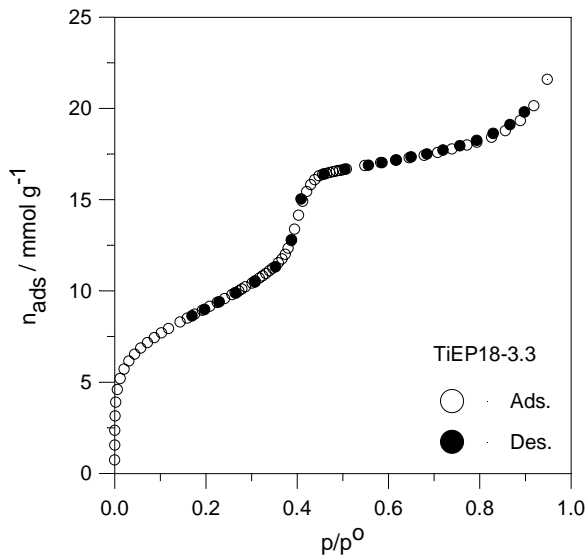
(d) TiEP18-50.



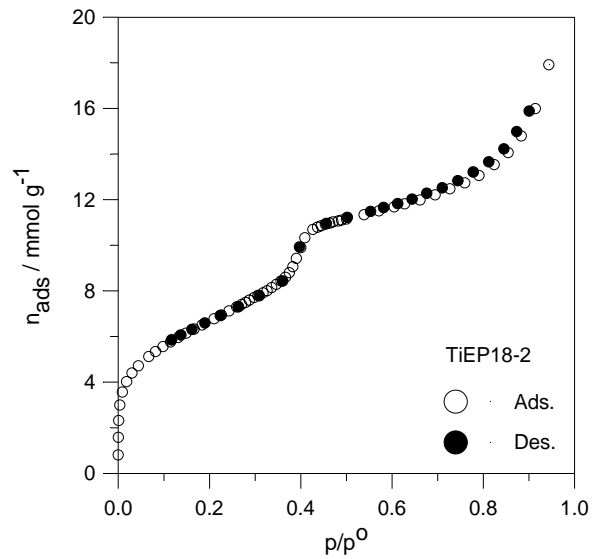
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.A.3.9. Isotérmicas de adsorção - desadsorção de azoto a 77K não reversíveis das amostras:

(a) TiEP18-10.

(b) TiEP18-5.

(c) TiEP18-3.3.

(d) TiEP18-2.

A4. Cálculo das quantidades de equilíbrio envolvidas na determinação das isotérmicas de adsorção - desadsorção de vapor de água, de n-pentano e de n-hexano a 298K, obtidas pelo método gravimétrico.

A.4.1. Determinação das quantidades de equilíbrio, n_{ads} ($mmol\ g^{-1}$)

A quantidade adsorvida / desadsorvida em cada ponto de equilíbrio das isotérmicas de vapor de água, n-pentano e n-hexano a 298K foi calculada com base na expressão (A.4.1).

$$n_{ads} \text{ (mmolg}^{-1}\text{)} = (m_{eq} - m_{pa+a}) / (m_a \cdot M) \quad (\text{A.4.1})$$

onde

. m_{eq} - Massa de equilíbrio a 298K, expressa em mg, correspondente ao conjunto porta amostras, adsorvente e adsorvato, registada, em cada ponto da isotérmica, na unidade de controlo e leitura CI Robal;

. m_{pa+a} - Massa do conjunto porta amostras e adsorvente, expressa em mg, após desgaseificação, arrefecimento e termostatização a 298K, registada, imediatamente antes da realização da correspondente isotérmica, na unidade de controlo e leitura CI Robal;

. m_a - Massa do adsorvente, expressa em mg, após desgaseificação, arrefecimento e termostatização a 298K, obtida por diferença entre m_{pa+a} e m_{pa} ;

. m_{pa} - Massa do porta amostras, vulgo cesto, após desgaseificação, arrefecimento e termostatização a 298K, registada na unidade de controlo e leitura CI Robal a que corresponde o valor de 17,60 mg;

. M - Massa molar do adsorvente, respectivamente, 18,0152, 72,1498 e 86,1770 $gmol^{-1}$, para água, n-pentano e n-hexano [305].

A.4.2. Determinação das quantidades de equilíbrio, n_{ads} ($mmol\ g^{-1}$), correspondentes à segunda isotérmica de adsorção de vapor de água a 298K

A quantidade adsorvida / desadsorvida em cada ponto de equilíbrio da segunda isotérmica de vapor de água a 298K, designada por $n_{adstotal}$, foi calculada considerando os valores de massa de adsorvente, m_a , e de massa do conjunto porta amostras e adsorvente, m_{pa+a} , correspondentes à primeira isotérmica de água. Este método de

cálculo pressupõe que o aumento de massa registado após o *terminus* da primeira isotérmica e posterior desgaseificação seja contabilizado como água residual adsorvida na superfície, sendo a referida quantidade incorporada na quantidade adsorvida / desadsorvida da segunda isotérmica.

A.4.3. Determinação dos valores de pressão relativa de equilíbrio

O valor de pressão em cada ponto de equilíbrio das isotérmicas de vapor de água, n-pentano e n-hexano, expresso em mbar, foi determinado através da expressão (A.4.2) onde B corresponde ao valor de pressão lido na unidade de controlo.

$$p(\text{mbar}) = 1,003 B + 1,45 \quad (\text{A.4.2})$$

Esta relação foi estabelecida por calibração do sensor de pressão face a um sensor de pressão Baratron.

O valor de pressão relativa de equilíbrio de vapor de água, n-pentano e n-hexano, foi calculado considerando o valor de pressão de saturação dos diferentes adsorvivos a 298,15K, respectivamente, 31,67, 685,97 e 201,62 mbar.

Por sua vez os valores de pressão de saturação dos adsorvivos orgânicos utilizados, n-pentano e n-hexano, foram calculados de acordo com a equação de Wagner (A.4.3.) [306].

$$\ln(p^0/p_c) = (aX + bX^{1.5} + cX^3 + dX^6) / T_r \quad (\text{A.4.3})$$

onde

- . $X = (1-T_r)$ e $T_r = T/T_c$;
- . p^0 - Pressão de saturação;
- . p_c - Pressão crítica;
- . T - Temperatura de trabalho, registada para cada ponto da isotérmica;
- . T_c - Temperatura crítica;
- . a, b, c e d - Constantes características de cada adsorvivo [306].

A.4.4. Determinação das quantidades de equilíbrio, $V_{ads}(cm^3(liq)g^{-1})$

A determinação dos valores de volume total adsorvido em cada ponto de equilíbrio das isotérmicas de vapor de água, n-pentano e n-hexano foi efectuada por conversão da quantidade adsorvida, n_{ads} , considerando que os diferentes adsorvatos apresentam a densidade normal da fase líquida, isto é, usando os valores de densidade a 298,15K, respectivamente, 0,808, 0,9979186 [305], 0,621 e 0,655 gcm^{-1} , para o azoto, água, n-pentano e n-hexano. Os valores de densidade correspondentes ao n-pentano e n-hexano foram obtidos a partir dos dados e equações recomendadas na literatura [306].

A5. Curvas de calibração, tempos de retenção e cromatogramas exemplificativos

A.5.1. Curvas de calibração do ciclo-hexeno, óxido de ciclo-hexeno e hidroperóxido de *tert*-butilo

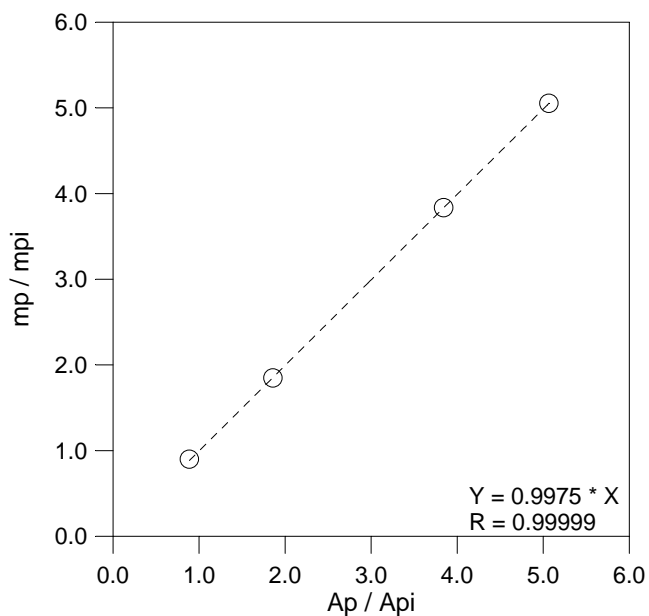


Fig.A.5.1. Curva de calibração do ciclo-hexeno, CH.

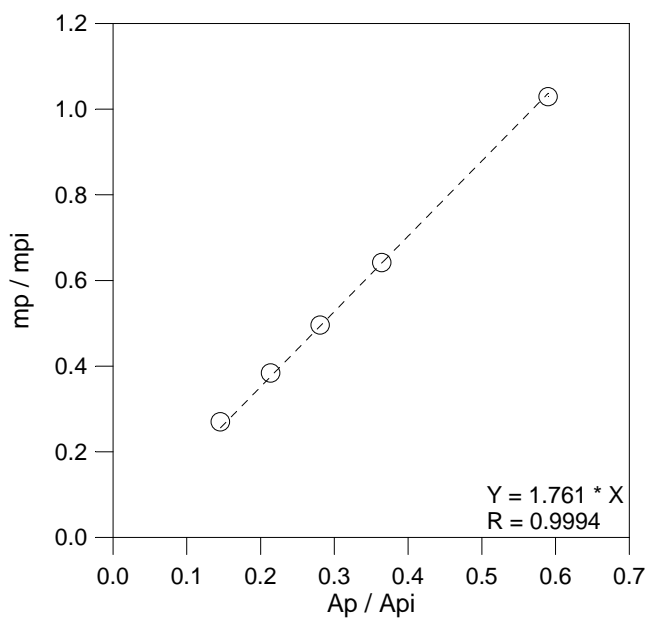
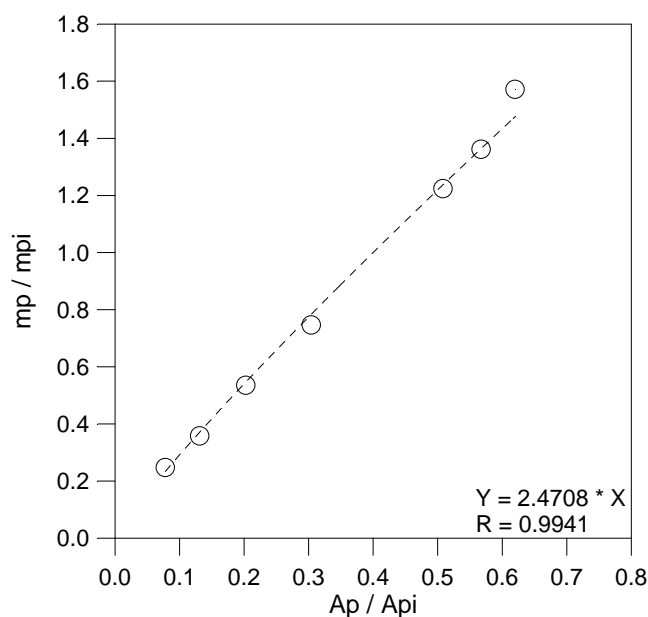


Fig.A.5.2. Curva de calibração do óxido de ciclo-hexeno, E.

Fig.A.5.3. Curva de calibração do hidropéroxido de *tert*-butilo, TBHP.

A.5.2. Tempos de retenção dos principais compostos envolvidos na reacção de oxidação do ciclo-hexeno

Tabela A.5.1. Tempos de retenção dos principais compostos envolvidos na reacção de oxidação do ciclo-hexeno obtidos de acordo com as condições cromatográficas expressas em 4.7.2.

Composto	t_r / min	
	Puro	Solução de EtOH
EtOH**	1,3 – 1,4	-
<i>tert</i> -BuOH#	1,4	1,5
TBHP70%	2,2 / 1,5 / 1,9 / 3,3	2,6
TBHP80%	2,3 / 3,2 / 4,2 / 1,4 - 1,5 - 1,8 - 1,9	2,6
TBHPn#	2,4 / 6,2 / 1,5 / 7,8 – 7,9 – 8,0	2,6 / 6,5 – 6,6
Ciclo-hexeno (CH)#	1,7 – 1,8	2,0 – 2,1
Tolueno**	2,8 – 2,9	3,1 – 3,2
Óxido de ciclo-hexeno (E)#	4,2 – 4,4	4,7 – 4,9
2-Ciclo-hexeno-1-ona (C)	-	5,4 – 5,5
n-Nonano#	-	6,5 – 6,6
1,2 – Ciclo-hexanodiol (D)	-	7,6 – 7,7

* Bidestilado.

Seco com peneiros moleculares 3A activados.

A.5.3. Cromatogramas obtidos nos ensaios de avaliação da *performance* catalítica oxidativa dos materiais Ti-MCM-41

Nas figuras A.5.4. e A.5.5. apresentam-se, a título de exemplo, os cromatogramas correspondentes aos ensaios de avaliação de *performance* catalítica das amostras TiEP16-30 e TiEP16-3.3 na reacção de oxidação do ciclo-hexeno usando o TBHPn como agente oxidante.

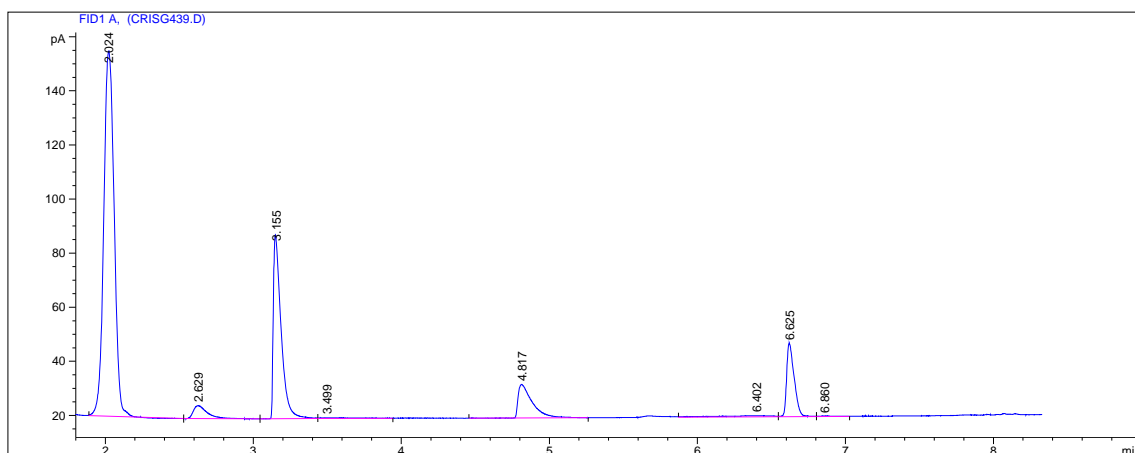


Fig.A.5.4. Cromatograma correspondente ao ensaio de avaliação de *performance* catalítica da amostra TiEP16-30 na reacção de oxidação do ciclo-hexeno usando o TBHPn como agente oxidante.

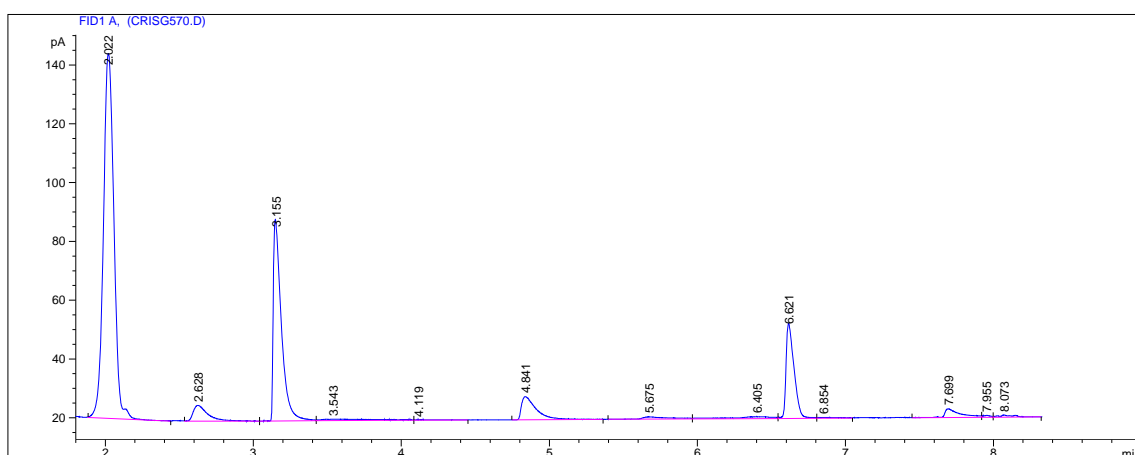


Fig.A.5.5. Cromatograma correspondente ao ensaio de avaliação de *performance* catalítica da amostra TiEP16-3.3 na reacção de oxidação do ciclo-hexeno usando o TBHPn como agente oxidante.

1. P. Selvam, S.K. Bhatia e C.G. Sonwane, Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 3237.
2. A. Taguchi e F. Schüth, Ordered mesoporous materials in catalysis *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, *77*, 1.
3. C.M. Yang e K. Jung Chao, Funcionalization of Molecularly Templated Mesoporous Silica *J. Chinese Chemical Society* **2002**, *49*, 883.
4. U. Cielsa e F. Schüth, Ordered Mesoporous materials *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *27*, 131.
5. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli e J.S. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism *Nature* **1992**, *359*, 710.
6. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins e J.L. Schlenker, A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
7. J.C. Vartuli, W. J. Roth, J.S. Beck, S.B. McCullen e C.T. Kresge, *The Synthesis and Properties of M41S and Related Mesoporous Materials*, Molecular Sieves, vol 1, H. G. Karge e J. Weitkamp Eds, Springer-Verlag, Heidelberg, 1998.
8. S. L Suib, A Review of Open Framework Structures *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1996**, *26*, 135.
9. T.J. Barton, L.M. Bull, W.G. Klemperer, D.A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P.A. Monson, G. Pez, G.W. Scherer, J.C. Vartuli e O.M. Yaghi, Tailored Porous Materials *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2633.
10. S. Biz, M.L. Occelli, Synthesis and Characterization of Mesostuctured Materials *Cat. Rev. – Sci. Eng.* **1998**, *40*, 329.
11. A. Corma, From microporous to mesoporous molecular sieves materials and their use in catalysis *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.
12. M. Guisnet e F. Ramôa Ribeiro *Zeólitos – Um Nanomundo ao Serviço da Catálise* Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.
13. G. Øye, J. Sjöblom, M. Stöcker, Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range *Adv. Colloid. Interface Sci.* **2001**, *89-90*, 439.
14. P. Behrens, Mesoporous Inorganic Materials *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 127.
15. K.A. Koyano e T. Tatsumi, Synthesis of titanium-containing MCM-41 *Micropor. Mater.* **1997**, *10*, 259.

16. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol e T. Siemiewska, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
17. J. Rouquérol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Hayness, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing e K.K. Unger, Recommendations for the Characterization of Porous Solids, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739.
18. S.J. Gregg, K.S.W. Sing *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd Ed., Academic Press, New York, 1982.
19. F. Rouquérol, J. Rouquérol e K. Sing *Adsorption by Powders & Porous Solids*, Academic Press: London, 1999.
20. P.J. Branton, P.G. Hall e K.S.W. Sing, Physisorption of Nitrogen and Oxygen by MCM-41, a Model Mesoporous Adsorbent *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1257.
21. A. Sayari e P. Liu, Non-silica periodic mesostructured materials: recent progress *Microporous Mater.* **1997**, *12*, 149.
22. J.Y. Ying, C.P. Mehnert e M.S. Wong, Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 56.
23. X.S. Zhao, G.Q. Lu e G.J. Millar, Advances in mesoporous molecular sieves *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 2075.
24. A. Sayari, Catalysis by crystalline mesoporous molecular sieves *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1840.
25. M. Lindén, S. Schacht, F. Schüth, A. Steel e K.K. Unger, Recent Advances in Nano- and Macroscale Control of Hexagonal, Mesoporous Materials *J. Porous Mater.* **1998**, *5*, 177.
26. G. Ihlein, B. Junges, U. Junges, F. Laeri, F. Schüth e U. Vietze, Ordered Porous Materials as Media for the Organization of Matter on the Nanoscale *Appl. Organometal. Chem.* **1998**, *12*, 305.
27. V. Chiola, J.E. Ritsko, C.D. Vanderpool, Process for producing low-bulk density silica *US Patent no 3 556 725*, **1971**.
28. Catalysis research: Small agents yield big results, *Mobil World*, April **1999**, 8.
29. F. Fajula, A. Galarneau e F. Di Renzo, Advanced porous materials: New developments and emerging trends *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, *82*, 227.
30. Di Renzo, H. Cambon e R. Dutartre, A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica *Microporous Mater.* **1997**, *10*, 283.
31. J.S. Beck, Method for synthesizing mesoporous crystalline material *US Patent 5 057 296*, **1991**.

32. J.C. Vartuli, K.D. Schmidt, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker, D.H. Olson e E.W. Sheppard, Effect of Surfactant/Silica Molar Ratios on the Formation of Mesoporous Molecular Sieves: Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2317.
33. Q. Huo, D.I. Margolese e G.D. Stucky, Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1147.
34. J.S. Beck e J.C.Vartuli, Recent advances in the synthesis, characterization and applications of mesoporous molecular sieves *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 76.
35. J.Y. Ying, Nanostructural Tailoring: Opportunities for Molecular Engineering in Catalysis *AiChE Journal* **2000**, *46*, 1902
36. F. Schüth e W. Schmidt, Microporous and Mesoporous Materials *Advanced Engineering Materials* **2002**, *4*, 269.
37. N. K. Raman, M. T. Anderson e C. J. Brinker Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1682.
38. N. Igarashi, S. Kidani, R. Ahemaito, K. Hashimoto e T. Tatsumi, Direct organic functionalization of Ti-MCM-41: Synthesis condition, organic content, and catalytic activity *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, *81*, 97.
39. D. Zhao, P. Yang, Q. Huo, B.F. Chmelka e G.D. Stucky, Topological construction of mesoporous materials *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, *3*, 111.
40. P. Behrens, A. Glaue, C. Haggemüller e G. Schechner, Structure-directed materials syntheses: Synthesis field diagrams for the preparation of mesostructured silicas *Solid State Ionics* **1997**, *101*, 255.
41. M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo e C.H. Ko, Determination of the Lamellar Phase Content in MCM-41 Using X-ray Diffraction, Nitrogen Adsorption, and Thermogravimetry *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1581.
42. X.S. Zhao, G.Q. Lu, A.K. Whittaker, G.J. Millar e H.Y. Zhu, Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using ²⁹Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6525.
43. G. Gu, P.P. Ong e C. Chu, Thermal stability of mesoporous silica molecular sieve *J. Phys. Chem. Solids* **1999**, *60*, 943.
44. M. Raimondi, L. Marchese, E. Gianotti, T. Maschmeyer, J. Seddon e S. Coluccia, One-pot incorporation of titanium catalytic sites into mesoporous true liquid crystal templated (TLCT) silica *Chem. Commun.* **1999**, 87.

45. M.M.L.R. Carrott, A.J.E. Candeias, P.J.M. Carrott, P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark e A.D. Sequeira, Adsorption of nitrogen, neopentane, *n*-hexane, benzene and methanol for the evaluation of pore sizes in silica grades of MCM-41 *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, 47, 323.
46. Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth e G.D. Stucky, Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Array *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1176.
47. C.G. Goltner e M. Antonietti, Mesoporous Materials by Templating of liquid Crystalline Phases *Adv. Mater.* **1997**, 9, 431.
48. M.L. Ocelli, S. Biz e A. Aurox, Effects of isomorphous substitution of Si with Ti and Zr in mesoporous silicates with MCM-41 structure *Appl. Catal. A: General* **1999**, 183, 231.
49. G.S. Attard, J.C. Glyde e C.G. Göltner, Liquid crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica *Nature* **1995**, 378, 366.
50. M. Antonietti, Surfactants for novel templating applications *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2001**, 6, 244.
51. C.Y. Chen, S.L. Burkett, H.X. Li e M.E. Davis, Studies on mesoporous materials. II. Synthesis mechanism of MCM-41 *Microporous Mater.* **1993**, 2, 27.
52. D.M. Antonelli e J.Y. Ying, Mesoporous Materials *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, 1, 523.
53. A. Steel, S.W. Carr e M.W. Anderson, ¹⁴N NMR Study of surfactant mesophases in the synthesis of mesoporous silicates *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1571.
54. A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke e B.F. Chmelka, Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures *Science* **1993**, 261, 1299.
55. G.D. Stucky, A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Margolese, D. Kumar, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke e B.F. Chmelka, Molecular and Atomic Arrays in Nano and Mesoporous Silicates *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 240, 187
56. Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. Petroff, F. Schüth e G.D. Stucky, Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials *Nature* **1994**, 368, 317.
57. A. Firouzi, D. Kumar, L.M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S.A. Walker, J.A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G.D. Stucky e B.F. Chmelka, Cooperative Organization of Inorganic Surfactant and Biomimetic Assemblies *Science* **1995**, 267, 1138.

58. J. Zheng, S. Zhai, D. Wu e Y. Sun, S^+X^{1+} route to mesostructured materials from Fau and Beta zeolite precursors: A comparative study of their assembly behaviours in extreme acidic media *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1630.
59. A. Stein, Advances in Microporous and Mesoporous Solids – Highlights of Recent Progress *Adv. Mater* **2003**, *15*, 763.
60. L. Y. Chen, G.K. Chuah e S. Jaenicke, Ti-containing MCM-41 catalysts for liquid phase oxidation of cyclohexene with aqueous H_2O_2 and ter-butyl hydroperoxide *Catal Lett.* **1998**, *50*, 107.
61. C. Galacho *A Química Sol-Gel do Óxidos dos Metais de Transição*, Provas de Capacidade Científica apresentadas na Universidade de Évora, Évora, **1998**.
62. D.M. Antonelli e J.Y. Ying, Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO_2 by a Modified Sol-Gel Method *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2014.
63. P.T. Tanev, M. Chibwe e T.J. Pinnavaia, Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds *Nature* **1994**, *368*, 317.
64. P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves *Science* **1995**, *267*, 865.
65. P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, Mesoporous Silica Molecular Sieves Prepared by Ionic and Neutral Surfactant Templating: A Comparison of Physical Properties *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2068.
66. E. Prouzet e T.J. Pinnavaia, Assembly of Mesoporous Molecular Sieves Containing Wormhole Motifs by a Nonionic Surfactant Pathway: Control of Pore Size by Synthesis Temperature *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 516.
67. D. Antonelli e X. He, Recent Advances in Synthesis and Applications of Transition Metal Containing Mesoporous Molecular Sieves *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *38*, 56.
68. S. Che, A.E. Garcia-Bennett, T. Yokoi, K. Sakamoto, H. Kunieda, O. Terasaki e T. Tatsumi, A novel anionic surfactant templating route for synthesizing mesoporous silica with unique structure *Nature Mater.* **2003**, *2*, 801.
69. A.E. Garcia-Bennett, O. Terasaki, S. Che e T. Tatsumi, Structural Investigations of AMS-n Materials by Transmission Electron Microscopy *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 813.
70. C. Yu, B. Tian e D. Zhao, Recent advances in the synthesis of non-siliceous mesoporous materials *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2003**, *7*, 191.
71. M. Taramasso, G. Perego e B. Notari, Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides *US Patent no 4 410 501*, **1983**.
72. Z. Shan, E. Gianotti, J.C. Jansen, J.A. Peters, L. Marchese e T. Maschmeyer, One-step synthesis of a highly active, mesoporous, titanium-containing silica by using bifunctional templating *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1437.
73. P. Wu e T. Tatsumi, A new generation of titanosilicate catalyst: preparation and application to liquid-phase epoxidation of alkenes *Catal. Surv. Asia* **2004**, *2*, 137.

74. T. Blasco, M.A. Cambor, A. Corma e J. Pérez Pariente, The State of Ti in Titanioaluminosilicates Isomorphous with Zeolite β *J. Am. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 115, 11806.
75. A. Corma, M.T. Navarro e J. Pérez Pariente, Synthesis of an ultralarge pore titanium silicate isomorphous to MCM-41 and its application as a catalyst for selective oxidation of hydrocarbons *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 147.
76. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar e J.M. Thomas, Heterogeneous catalysts obtained by grafting metallocene complexes onto mesoporous silica *Nature* **1995**, 378, 159.
77. B. Aronson, C. Blanford e A. Stein, Solution-Phase Grafting of Titanium Dioxide onto the Pore Surface of Mesoporous Silicates: Synthesis and Structural Characterization *Chem. Mater.* **1997**, 12, 323.
78. A. Tuel, Modification of mesoporous silicas by incorporation of heteroelements in the framework *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, 27, 151.
79. A. Corma, J.L. Jordá, M.T. Navarro e F. Rey, One step synthesis of highly active and selective epoxidation catalysts formed by organic-inorganic Ti containing mesoporous composites *Chem Commun.* **1998**, 1899.
80. G. Blanco-Brieva, J.M. Campo-Martín, M.P. de Frutos e J.L.G. Fierro, Highly effective epoxidation of alkenes with Ti-containing soluble polymers *Chem. Commun.* **2001**, 2228.
81. S. Sensarma, A. O. Bouh, S.L. Scott e H. Alper, Olefin epoxidation catalyzed by an air stable-supported titanium catalyst *J. Mol. Catal. A: Chem* **2003**, 203, 145.
82. S. Khare e S. Shrivastava, Epoxidation of cyclohexene catalyzed by transition-metal substituted α -titanium arsenate using *tert*-butyl hydroperoxide as an oxidant *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 217, 51.
83. A. Wróblewska, Liquid phase epoxidation of allylic compounds with hydrogen peroxide over titanium silicalite *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 229, 207.
84. A. Tuel e L.G. Hubert-Pfalzgraf, Nanometric monodispersed titanium oxide particles on mesoporous silica: synthesis, characterization, and catalytic activity in oxidation reactions in the liquid phase *J. Catal.* **2003**, 217, 343.
85. Z. Fu, Dulin Yin, Q. Qingji, W. Zhao, A. Lv, Donghong Yin, Y. Xu e L. Zhang, Ti complexes assembled HMS as effective catalysts for epoxidation of alkene *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 208, 159.
86. Z. Luan e L. Kevan, Characterization of titanium-containing mesoporous silica molecular sieve SBA-15 and generation of paramagnetic hole and electron centres *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, 44-45, 337.

87. F. Chiker, J.P. Nogier, F. Launay e J.L. Bonardet, Optimisation of gas phase deposition of titanium on mesoporous silica SBA15: active site counting and catalytic activity in cyclohexene epoxidation *Appl. Catal. A – Gen.* **2004**, *259*, 153.
88. M. Morey, S. O'Brien, S. Schwarz e G.D. Stucky, Hydrothermal and Postsynthesis Surface Modification of Cubic, MCM-48, and Ultralarge Pore SBA-15 Mesoporous Silica with Titanium *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 898.
89. W. Zhang e T.J. Pinnavaia, Transition metal substituted derivatives of cubic MCM-48 mesoporous molecular sieves *Catal Lett.* **1996**, *38*, 261.
90. M. Morey, A. Davidson e G. Stucky, A new step toward transition metal incorporation in cubic mesoporous materials: preparation and characterization of Ti-MCM-48 *Microporous Mater.* **1996**, *6*, 99.
91. K. A. Koyano e T. Tatsumi, Synthesis of titanium-containing mesoporous molecular sieves with a cubic structure *Chem Commun.* **1996**, 145.
92. A. Corma, Q. Kan e F. Rey, Synthesis of Si and Ti-Si-MCM-48 mesoporous materials with controlled pore sizes in the absence of polar additives and alkali metal ion *Chem. Commun.* **1998**, 579.
93. M. Anpo, H. Yamashita, K. Ikeue, Y. Fujii, S. G. Zhang, Y. Ichihashi, D. R. Park, Y. Suzuki, K. Koyano e T. Tatsumi, Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Ti-MCM-41 and Ti-MCM-48 catalysts *Catal Today* **1998**, *44*, 327.
94. K.K. Kang e W.S. Ahn, Physicochemical properties of transition metal-grafted MCM-48 prepared using metallocene precursors *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *159*, 403.
95. M.L. Peña, V. Dellarocca, R. Rey, A. Corma, S. Coluccia e L. Marchese, Elucidating the local environment of Ti(IV) active sites in Ti-MCM-48: a comparison between silylated and calcined catalysts *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *44-45*, 345.
96. R.L. Putnam, N. Nakagawa, K.M. McGrath, N. Yao, I.A. Aksay, S.M. Gruner e A. Navrotsky, Titanium Dioxide – Surfactant Mesophases and Ti-TMS1 *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2690.
97. Z. Shan, J.C. Jansen, L. Marchese e T. Maschmeyer, Synthesis, characterization and catalytic testing of a 3-D mesoporous titanosilica, Ti-TUD-1 *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *41*, 181.
98. T. Blasco, A. Corma, M. T. Navarro e J. P. Pariente, Synthesis, characterization, and catalytic activity of Ti-MCM-41 structures. *J. Catal.* **1995**, *156*, 65.
99. A. Corma, M. Iglesias e F. Sanchez, Large pore Ti-zeolites and mesoporous Ti-silicalites as catalysts for selective oxidation of organic sulfides *Catal. Lett.* **1996**, *39*, 153.
100. Z. Liu, G. M. Crumbaugh e R. J. Davis, Effect on structure and composition on epoxidation of hexene catalyzed by microporous and mesoporous Ti-Si mixed oxides *J. Catal.* **1996**, *159*, 83.

- 101.** R.D. Oldroyd, J.M. Thomas, T. Maschmeyer, P.A. MacFaul, D.W. Snelgrove, K.U. Ingold e D.D.M. Wayner, The titanium (IV) – catalyzed epoxidation of alkenes by *tert*-alkyl hydroperoxides *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2787.
- 102.** W. Zhang, M. Froba, J. Wang, P. T. Tanev, J. Wong e T.J. Pinnavaia, Mesoporous titanosilicate molecular sieves prepared at ambient temperature by electrostatic ($S^{+}I$, $S^{+}XI^{+}$) and neutral ($S^{0}I^{0}$) assembly pathways: a comparison of physical properties and catalytic activity for peroxide oxidations *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9164.
- 103.** C.H. Rhee e J. S. Lee, Thermal and chemical stability of titanium-substituted MCM-41 *Catal. Lett.* **1996** *40*, 261.
- 104.** K.U. Ingold, D.W. Snelgrove, P.A. MacFaul, R.D. Oldroyd e J.M. Thomas, Hydrophobic/hydrophilic effects on the titanium (IV)-catalyzed epoxidation of cyclohexene by *tert*-alkyl hydroperoxides: 2-methyl-1-phenyl-2-propyl hydroperoxide (MPPH) versus *tert*-butyl hydroperoxide *Catal Lett.* **1997**, *48*, 21.
- 105.** M.A. Cambor, A. Corma, P. Esteve, A. Martínez e S. Valência, Epoxidation of unsaturated fatty esters over large-pore Ti-containing molecular sieves as catalysts: important role of the hydrophobic-hydrophilic properties of the molecular sieve *Chem Commun.*, **1997**, 795.
- 106.** W.A. Carvalho, P.B. Varaldo, M. Wallau e U. Schuchardt, Mesoporous redox molecular sieves analogous to MCM-41 *Zeolites* **1997**, *18*, 498.
- 107.** I. Vankelecom, K. Verruyse, N. Moens, R. Parton, J.S. Reddy e P. Jacobs, Solvent-free oxidation reactions with Ti-MCM-41 and TS-1 catalysts occluded in polydimethylsiloxane (PDMS) membranes *Chem Commun.* **1997**, 137.
- 108.** R.D. Oldroyd, G. Sankar, J.M. Thomas e D. Özkaya, Enhancing the Performance of a Supported Titanium Epoxidation Catalyst by Modifying the Active Centre *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1849.
- 109.** A. Corma, M. Domine, J.A. Gaona, J.L. Jordá, M.T. Navarro, F. Rey, J.P. Pariente, J. Tsuji, B. McCulloch e L.T. Nemeth, Strategies to improve the epoxidation activity and selectivity of Ti-MCM-41 *Chem. Commun.* **1998**, 2211.
- 110.** L.Y. Chen, G. K. Chuah e S. Jaenicke, Propylene oxidation with hydrogen peroxide catalysed by molecular sieves containing framework titanium *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *132*, 281.
- 111.** T. Tatsumi, K.A. Koyano e N. Igarashi, Remarkable activity of enhancement by trimethylsilylation in oxidation of alkenes and alkanes with H_2O_2 catalyzed by titanium-containing mesoporous molecular sieves *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 325.
- 112.** M. D'Amore e S. Schwarz, Trimethylsilylation of ordered and disordered titanosilicates: improvements in epoxidation with aqueous H_2O_2 from micro- to mesopores and beyond *Chem. Commun.* **1999**, 121.

113. L. Marchese, E. Gianotti, V. Dellarocca, T. Maschmeyer, F. Rey, S. Coluccia e J.M. Thomas, Structure-functionality relationships of grafted Ti-MCM-41 silicas. Spectroscopic and catalytic studies *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 585.
114. K.K. Kang, C.H. Park e W.S. Ahn, Microwave preparation of titanium-substituted mesoporous molecular sieve *Catal. Lett.* **1999**, *59*, 45.
115. W.S. Ahn, D.H. Lee, J.H. Kim, G. Seo e R. Ryoo, Post-synthetic preparations of titanium-containing mesopore molecular sieves *Appl. Catal. A: General* **1999**, *181*, 39.
116. J. Bu e H.H. Rhee, Silylation of Ti-MCM-41 by trimethylsily-imidazole and its effect on the olefin epoxidation with aqueous H₂O₂ *Cat. Lett.* **2000**, *66*, 245.
117. A. M. Velarde, P. Bartl, T.E.W. Nießen e W.F. Hoelderich, Hydrogen peroxide oxidation of D-glucose with titanium-containing zeolites catalysts *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *157*, 225.
118. C. Berlini, G. Ferraris, M. Guidotti, G. Moretti, R. Psaro e N. Raviso, A comparison between [Ti]-MCM-41 and amorphous mesoporous silica-titania as catalysts for the epoxidation of bulky unsaturated alcohols *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *44-45*, 595.
119. A.M. Khenkin e R. Neumann, Aerobic photochemical oxidation in mesoporous Ti-MCM-41: epoxidation of alkenes and oxidation of sulfides *Cat. Lett.* **2000**, *68*, 109.
120. C. Berlini, M. Guidotti, G. Moretti, R. Psaro e N. Raviso, Catalytic epoxidation of unsaturated alcohols on Ti-MCM-41 *Catal. Today* **2000**, *60*, 219.
121. M. Guidotti, N. Raviso, R. Psaro, G. Ferraris e G. Moretti, Epoxidation on titanium-containing silicates: do structural features really affect the catalytic performance? *J. Catal.* **2003**, *214*, 242.
122. A. Bhaumik e T. Tatsumi, Organically modified titanium-rich Ti-MCM-41, efficient catalysts for epoxidation reactions *J. Catal.* **2000**, *189*, 31.
123. K. Kageyama, S.M. Ng, H. Ichikawa e T. Aida, Macromolecular Synthesis Using Mesoporous Zeolites *Macromol. Symp.* **2000**, *157*, 137.
124. M. Iwamoto, Y. Tanaka, J. Hirosumi, N. Kita e S. Triwahyono, Enantioselective oxidation of sulfide to sulfoxide on Ti-containing mesoporous silica prepared by a template-ion exchange method *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *48*, 271.
125. L.J. Davies, P. McMorn, D. Bethell, P.C.B. Page, F. King, F.E. Hancock e G.J. Hutchings, Oxidation of crotyl alcohol using Ti-β and Ti-MCM-41 catalysts *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *165*, 243.
126. L.J. Davies, P. McMorn, D. Bethell, P.C.B. Page, F. King, F.E. Hancock e G.J. Hutchings, Epoxidation of Crotyl Alcohol Using Ti-Containing Heterogeneous Catalysts: Comments on the Loss of Ti by Leaching *J. Catal.* **2001**, *198*, 319.
127. S.H. Yun, J. Bu e H.H. Rhee, Grafting titanocene on hydrophilic amorphous silica: synthesis of an effective catalysts for olefin epoxidation *React. Kinet. Catal. Lett.* **2001**, *72*, 343.

- 128.** J. Yu, Z. Feng, L. Xu, M. Li, Q. Xin, Z. Liu e C. Li, Ti-MCM-41 synthesized from colloidal silica and titanium trichloride: synthesis, characterization, and catalysis *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 994.
- 129.** J. He, W.P. Xu, D.G. Evans, X. Duan e C. Li, Role of pore size and surface properties of Ti-MCM-41 catalysts in the hydroxylation of aromatics in liquid phase *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *44-45*, 581.
- 130.** A. Hagen, K. Schueler e F. Roessner, The performance of Ti-MCM-41 in aqueous media and after mechanical treatment by in situ XANES, UV/Vis *Micropor. Mesopor. Mater.* **2002**, *51*, 23.
- 131.** Y. Luo, G.Z. Lu, Y.L. Guo e Y.S. Wang, Study on Ti-MCM-41 zeolites prepared with inorganic Ti sources: synthesis, characterization and catalysis *Catal. Commun.* **2002**, *3*, 129.
- 132.** Y.W. Chen e H.Y. Lin, Characteristics of Ti-MCM-41 and its catalytic properties in oxidation of benzene *J. Porous Mat.* **2002**, *9*, 175.
- 133.** S.C. Laha e R. Kumar, Promoter-induced synthesis of MCM-41 type mesoporous materials including Ti- and V- MCM-41 and their catalytic properties in oxidation reactions *Micropor. Mesopor. Mater.* **2002**, *53*, 163.
- 134.** M.R. Prasad, G. Kamalakar, G. Madhavi, S.J. Kulkarni e K.V. Raghavan, An efficient synthesis of heterocyclic N-oxides over molecular sieves catalysts *J. Mol. Catal. A: Chem* **2002**, *186*, 109.
- 135.** T. Silva, J.M. Lopes, F.R. Ribeiro, M.R. Carrott, C. Galacho, M.J. Sousa e P. Carrott, Catalytic and Adsorption properties of Al- and Ti-MCM-41 synthesized at room temperature *React. Kinet. Catal. Lett.* **2002**, *77*, 83.
- 136.** G. Calleja, R. van Grieken, R. García, J.A. Melero e J. Iglesias, Preparation of titanium molecular species supported on mesostructured silica by different grafting methods *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *182-183*, 215.
- 137.** M.Chatterjee, H. Hayashi e N. Saito, Role and effect of supercritical fluid extraction of template on Ti(IV) active sites of Ti-MCM-41 *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *57*, 143.
- 138.** R.R. Sever, R. Alcala, J.A. Dumesic e T.W. Root, Vapor-phase silylation of MCM-41 and Ti-MCM-41 *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *66*, 53.
- 139.** J.S. Choi, D.J. Kim, S.H. Chang e W.S. Ahn, Catalytic applications of MCM-41 with different pore sizes in select liquid phase reactions *Appl. Catal. A – Gen.* **2003**, *254*, 225.
- 140.** D. Srinivas, R. Srivastava e P. Ratnasamy, Transesterifications over titanosilicate molecular sieves *Cat. Today* **2004**, *96*, 1.
- 141.** J.M.R. Gallo, I.P. Paulino e U. Schuchardt, Cyclooctene epoxidation using Nb-MCM-41 and Ti-MCM-41 *Appl. Catal. A – Gen.* **2004**, *266*, 223.
- 142.** O.A. Anunziata, A.R. Beltramone e J. Cussa, Studies of Vitamin K3 synthesis over Ti-containing mesoporous material *Appl. Catal. A – Gen.* **2004**, *270*, 77.

- 143.** V. Hulea e E. Dumitriu, Styrene oxidation with H₂O₂ over Ti-containing molecular sieves with MFI, BEA and MCM-41 topologies *Appl. Catal. A – Gen.* **2004**, 277, 99.
- 144.** M.V. Cagnoli, S.G. Casuscelli, A.M. Alvarez, J.F. Bengoa, N.G. Gallegos, N.M. Samaniego, M.E. Crivello, G.E. Ghione, C.F. Pérez, E.R. Herrero e S.G. Marchetti, “Clean” limonene epoxidation using Ti-MCM-41 catalyst *Appl. Catal. A – Gen.* **2005**, 287, 227.
- 145.** L.A. Rios, P. Weckes, H.Schuster e W.F. Hoelderich, Mesoporous and amorphous Ti-silicas on the epoxidation of vegetable oils *J. Catal.* **2005**, 232, 19.
- 146.** M.M.L. Ribeiro Carrott *Evolução das Propriedades de Superfície e Transformações Estruturais Envolvidas na Decomposição Térmica do Hidróxido de Magnésio*, Tese de doutoramento apresentada na Universidade Clássica de Lisboa, Faculdade de Ciências, Lisboa, **1990**.
- 147.** K.S.W. Sing, Characterization of Porous Solids: An Introductory Survey em *Characterization of porous Solids II*, F. Rodríguez- Reinoso et al Ed.; Elsevier: Amesterdão, **1991**, 1.
- 148.** C. Whiston *X-ray Methods*, 1th ed., John Wiley and Sons: Chichester, 1996.
- 149.** M. Olinda Braga Reis *Curso de técnicas de caracterização química e físico-química de materiais – Difracção de raios X*, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 1994.
- 150.** M. Kruk, M. Jaroniec e A. Sayari, Adsorption Study of Surface and Structural properties of MCM-41 of Different Pore Sizes *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 583.
- 151.** G. Schulz-Ekloff, J. Rathouský e A. Zukał, Controlling of morphology and characterization of pore structure ordered mesoporous silicas *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, 27, 273.
- 152.** V.B. Fenelonov, V.N. Romannikov e A.Y. Derevyankin, Mesopore size and surface area calculations for hexagonal mesophases (types MCM-41, FSM-16, etc.) using low-angle XRD and adsorption data *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, 28, 57.
- 153.** A. Galarneau, D. Desplandier, R. Dutartre e F. DiRenzo, Micelle-templated silicates as a test bed for methods of mesopore size evaluation *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, 27, 297.
- 154.** R. Ryoo, J.M. Kim, C.H. Ko e C.H. Shin, Disordered Molecular Sieve with Branched Mesoporous Channel Network *J. Phys. Chem. B* **1996**, 100, 17718.
- 155.** A. Sayari, M. Kruk e M. Jaroniec, Characterization of microporous-mesoporous MCM-41 silicates prepared in the presence of octyltrimethylammonium bromide *Catal. Lett.* **1997**, 49, 147.
- 156.** M. Kruk e M. Jaroniec, Characterization of Highly Ordered MCM-41 Silicas Using X-ray Diffraction and Nitrogen Adsorption *Langmuir* **1999**, 15, 5279.

- 157.** A.J.E.G. Candeias *MCM-41 e outros materiais mesoestruturados: síntese, caracterização e estudos de adsorção*, Tese de doutoramento apresentada na Universidade de Évora, Évora, **2002**.
- 158.** B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann e H. Gies, Influence of the sorbate on the XRD peak intensities of loaded MCM-41 *Microporous Mater.* **1996**, *6*, 375.
- 159.** M. Broyer, S. Valange, J.P. Bellat, O. Bertrand, G. Weber e Z. Gabelica, Influence of Aging, Thermal, Hydrothermal and Mechanical Treatments on the Porosity of MCM-41 Mesoporous Silica *Langmuir* **2002**, *18*, 5083.
- 160.** P. I. Ravikovitch, S.C. Ó Domhnaill, A.V. Neimark, F. Schüth e K.K. Unger, Capillary Hysteresis in Nanopores: Theoretical and Experimental Studies of Nitrogen Adsorption on MCM-41 *Langmuir* **1995**, *11*, 4765.
- 161.** J.M. Fraile, J.I. García, J.A. Mayoral e E. Vispe, Comparison of hydrophilic and hydrophobic silicas as supports of titanium catalysts *Appl. Catal. A – Gen.* **2004**, *276*, 113.
- 162.** K. Lin, Z. Sun, S. Lin, D. Jiang e F.S. Xiao, Ordered mesoporous titanosilicates with better catalytically active titanium sites assembled from preformed titanosilicate precursors with zeolite building units in alkaline media *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *72*, 193.
- 163.** A. Matsumoto, H. Chen, K. Tsutsumi, M. Grün e K.K. Unger, Novel route in the synthesis of MCM-41 containing framework aluminium and its characterization *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *32*, 55.
- 164.** X. Meng, D. Li, X. Yang, Y. Yu, S. Wu, Y. Han, Q. Yang, D. Jiang e F. Xiao, Synthesis, characterization, and catalytic activity of mesostructures titanosilicates assembled from polymer surfactants with preformed titanosilicate precursors in strongly acidic media *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8972.
- 165.** J. Jarupatrakorn e T.D. Tilley, Silica-supported, single-site titanium catalysts for olefin epoxidation. A molecular strategy for control of catalyst structure *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8380.
- 166.** M. E. Raimondi, E. Gianotti, L. Marchese, G. Martra, T. Maschmeyer, J.M. Seddon e S. Coluccia, A spectroscopy study of group IV transition metal incorporated direct templated mesoporous catalysts part 1: A comparison between materials synthesized using hydrophobic and hydrophilic Ti precursors *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7102.
- 167.** M. Crocker, R.H.M. Herold, B.G. Roosenbrand, K.A. Emeis e A.E. Wilson, Do titanyl groups exist in titanium silicates? An experimental study *Colloid Surf. A - Physicochem. Eng. Asp.* **1998**, *139*, 351.
- 168.** L. Marchese, E. Gianotti, T. Maschmeyer, G. Martra, S. Coluccia e J. M. Thomas, Spectroscopic tools for probing the isolated titanium centres in MCM-41 mesoporous catalysts. *Il Nuovo Cimento* **1997**, *11*, 170.

- 169.** Z. Luan e L. Kevan, Electron spin resonance and diffuse reflectance ultraviolet-visible spectroscopies of vanadium immobilized at surface titanium centres of titanosilicate mesoporous TiMCM-41 molecular sieves *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2021.
- 170.** G.N. Vayssilov, Structural and Physicochemical Features of Titanium Silicates *Catal. Rev. – Sci. Eng.* **1997**, *39*, 209.
- 171.** L. Marchese, T. Maschmeyer, E. Gianotti, S. Coluccia e J. M. Thomas, Probing the titanium sites in Ti-MCM-41 by diffuse reflectance and photoluminescence UV-Vis spectroscopies *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8836.
- 172.** P. Ratnasamy, D. Srinivas e H. Knözinger, Active sites and reactive intermediates in titanium molecular sieves *Adv. Cat.* **2004**, *48*, 1.
- 173.** V.N. Shetti, D. Srinivas e P. Ratnasamy, Enhancement of chemoselectivity in epoxidation reactions over TS-1 catalysts by alkali and alkaline metal ions *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *210*, 171.
- 174.** A.M. Prakash, H.M. Sung-Suh e L. Kevan, Electron spin resonance evidence for isomorphous substitution of titanium into titanosilicate TiMCM-41 mesoporous molecular sieve *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 857.
- 175.** F. Figueras, H. Kochkar e S. Caldarelli, Crystallization of hydrophobic mesoporous titano-silicates useful as epoxidation catalysts *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, *39*, 249.
- 176.** I. Hannus, T. Tóth, D. Méhn e I. Kiricsi, UV-vis diffuse reflectance spectroscopic study of transition-metal (V,Ti) containing catalysts *J. Mol. Structure* **2001**, *563-564*, 279.
- 177.** A. K. Sinha, S. Seelan, T. Akita, S. Tsubota e M. Haruta, Vapor phase propylene oxidation over Au/Ti-MCM-41 catalysts prepared by different Ti incorporation modes *Appl. Catal. A – Gen.* **2002**, *6332*, 1.
- 178.** M.C. Chao, H.P. Lin, C.H. Mou, B.W. Cheng e C.F. Cheng, Synthesis of nano-sized mesoporous silicas with metal incorporation *Catal Today* **2004**, *97*, 81.
- 179.** T.E.W. Nießen, J.P.M. Niederer, T. Gjervan e W.F. Hölderich, Synthesis and characterisation of titanium-containing MCM-41 using $(\text{NH}_4)_3[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5]$ as the titanium source *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, *21*, 67.
- 180.** P. Wu e M. Iwamoto, Metal-ion planted MCM-41. Part 3. Incorporation of titanium species by atom-planting method *J. Chem Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2871.
- 181.** K. Kosuge e P. S. Singh Titanium-containing porous silica prepared by a modified sol-gel method *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3563.
- 182.** X.S. Zhao, G.Q. Lu e X. Hu, Characterization of the structural and surface properties of chemical modified MCM-41 materials *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, *41*, 37.
- 183.** B.S. Uphade, Y. Yamada, T. Akita, T. Nakamura e M. Haruta, Synthesis and characterization of Ti-MCM-41 and vapor-phase epoxidation of propylene using H_2 e O_2 over Au/Ti-MCM-41 *Appl. Catal. A* **2001**, *215*, 137.

- 184.** P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu e T. Yashima, A novel titanosilicate with MWW structure: II. Catalytic properties in selective epoxidation of alkenes *J. Cat.* **2001**, *202*, 245.
- 185.** W.S. Ahn, N.K. Kim e S.Y. Jeong, Synthesis, characterization, and catalytic properties of Ti-containing mesoporous molecular sieves prepared using a fluorsilicon compound *Catal. Today* **2001**, *68*, 83.
- 186.** K. Chaudhari, R. Bal, D. Srinivas, A. J. Chandwadkar e S. Sivasanker, Redox behavior and selective oxidation properties of mesoporous titano- and zircon silicate MCM-41 molecular sieves *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *50*, 209.
- 187.** D. Srinivas, R. Srivastava e P. Ratnasamy, Reactive Oxygen Species in Titanosilicates TS-1 and Ti-MCM-41: An *In Situ* EPR Spectroscopic Study *J. Cat.* **2001**, *203*, 25.
- 188.** E. Gianotti, E.C. Oliveira, S. Coluccia, H.O. Pastore e L. Marchese, Synthesis and surface properties of Ti-containing mesoporous aluminophosphates. A comparison with Ti-grafted mesoporous silica Ti-MCM-41 *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *349*, 259.
- 189.** V.F. Stone, Jr e R.J. Davis, Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Titania and Niobia Mesoporous Molecular Sieves *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1468.
- 190.** S. Zheng, L. Gao, Q.H. Zhang e J.K. Guo, Synthesis, characterization and photocatalytic properties of titania-modified mesoporous silicate MCM-41 *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 723.
- 191.** S. Cabrera, J. Haskouri, C. Guillem, J. Latorre, A. Beltrán-Porter, D. Beltrán-Porter, M.D. Marcos e P. Amorós, Generalised synthesis of ordered mesoporous oxides: the atrane route *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 405.
- 192.** Sorptomatic 1990 Instruction Manual, P/N 31713032.
- 193.** J.M.V. Nabais *Preparação e Modificação de Fibras de Carbono Activadas a Partir de Fibras Têxteis Acrílicas*, Tese de doutoramento apresentada na Universidade de Évora, Évora, **2002**.
- 194.** P. Russo *Avaliação da Porosidade de Zeólitos BEA Desaluminados*, Relatório de Estágio da Licenciatura em Química apresentado na Universidade de Évora, Évora, **2003**.
- 195.** Catálogo "Activation Laboratories Ltd. – Actalabs", International Edition, **2000**.
- 196.** M. Grün, K.K. Unger, A. Matsumoto e K. Tutsumi, Ordered Mesoporous MCM-41 Adsorbents: Novel Routes in Synthesis, Product Characterisation and Specification em *Characterisation of Porous Solids IV*; B. McEnaney, T.J. Mays, J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing e K.K. Unger, Eds; The Royal Society of Chemistry, London, **1997**, 81.
- 197.** A. Sayari e Y. Yang, Highly Ordered MCM-41 Silica prepared in the Presence of Decyltrimethylammonium Bromide *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 4835.

- 198** M. Grün, I. Lauer, K.K. Unger, The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41 *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 254.
- 199.** R.L. Putnam, N. Nakagawa, K.M. McGrath, N. Yao, I.A. Aksay, S.M. Gruner e A. Navrotsky, Titanium dioxide-surfactant mesophases and Ti-TMSI *Chem. Mater.* **1997**, *12*, 2690.
- 200.** G.V. Bossche, R. Sobry, F. Fontaine, J.M. Clacens e Z. Gabelica, Characterization of Hexagonal Lamellar Mesoporous Silicas, Aluminosilicates and Gallosilicates by Small-Angle X-ray Scattering *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 1065.
- 201.** H. Fujii, M. Ohtaki e K. Eguchi, Synthesis and Photocatalytic Activity of Lamellar Titanium Oxide Formed by Bilayer Templating *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2177.
- 202.** P. Ågren, M. Lindén, J.B. Rosenholm, R. Schwarzenbacher, M. Kriechbaum, H. Amenitsch, P. Laggner, J. Blanchard e F. Schüth, Kinetics of Cosurfactant-Surfactant-Silicate Phase Behavior. 1. Short-Chain Alcohols *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5943.
- 203.** C.Y. Chen, H.X. Li e M.E. Davis, Studies on mesoporous materials. I. Synthesis and characterization of MCM-41 *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 17.
- 204.** K.J. Edler e J.W. White, Further Improvements in the Long-Range Order of MCM-41 Materials *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1226.
- 205.** H. Naono, M. Hakuman e T. Shiono, Analysis of Nitrogen Adsorption Isotherms for a Series of Porous Silicas with Uniform and Cylindrical Pores: A New method of Calculating Pores Size Distribution of Pore Radius 1–2 nm *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *186*, 360.
- 206.** M. Jaroniec, M. Kruk; H.J. Shin, R. Ryoo, Y. Sakamoto e O. Terasaki, Comprehensive characterization of highly ordered MCM-41 silicas using nitrogen adsorption, thermogravimetry, X-ray diffraction and transmission electron microscopy *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *48*, 127.
- 207.** H.P. Lin, S. Cheng e C.Y. Mou, Effect of delayed neutralization on the synthesis of mesoporous MCM-41 molecular sieves *Microporous Mater.* **1997**, *10*, 111.
- 208.** C.G. Sonwane, S.K. Bhatia e N. Calos Experimental and Theoretical Investigations of Adsorption Hysteresis and Criticality in MCM-41: Studies with O₂, Ar, and CO₂ *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 2271.
- 209.** P.J. Branton, P.G. Hall e K.S.W. Sing, H. Reichert, F. Schüth e K.K. Unger, Physisorption of Argon, Nitrogen and Oxygen by MCM-41, a Model Mesoporous Adsorbent *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 2965.
- 210.** A.C. Voegtlin, A. Matijasic, J. Patarin, C. Sauerland, Y. Grillet e L. Huve, Room-temperature synthesis of silicate mesoporous MCM-41-type materials: influence of the synthesis pH on the porosity of the materials obtained *Micropor. Mater.* **1997**, *10*, 137.

- 211.** J.S. Beck, J.C. Vartuli, G.J. Kennedy, C.T. Kresge, W.J. Roth e S.E. Schramm, Molecular or Supramolecular Templating: Defining the Role of Surfactant Chemistry in the Formation of Microporous and Mesoporous Molecular Sieves *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1816.
- 212.** H.P. Lin, C.P. Kao e C.Y. Mou, Counterion and alcohol effect in the formation of mesoporous silica *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *48*, 135.
- 213.** J. Choma, S. Pikus e M. Jaroniec, Adsorption characterization of surfactant-templated ordered mesoporous silicas with and without hydrothermal treatment *Appl. Surf. Sci.* **2005**, no prelo.
- 214.** M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo e C.H. Ko, Determination of Pore Size and Pore Wall Structure of MCM-41 by Using Nitrogen Adsorption, Transmission Electron Microscopy, and X-ray Diffraction *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 292
- 215.** N. Igarashi, K.A. Koyano, Y. Tanaka, S. Nakata, K. Hashimoto e T. Tatsumi, Investigation of the factors influencing the structural stability of mesoporous silica molecular sieves *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *59*, 43.
- 216.** H.P. Lin, Y.R. Cheng, S.B. Liu e C.Y. Mou, The effect of alkan-1-ols addition on the structural ordering and morphology of mesoporous silicate MCM-41 *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1197.
- 217.** Q. Huo, R. Leon, P.M. Petroff e G.D. Stucky, Mesostucture Design with Gemini Surfactants: Supercage Formation in a Three-Dimensional Array *Science* **1995**, *268*, 1324.
- 218.** T. Lissen, K. Cassiers, P. Cool e E.F. Vansant, Mesoporous templated silicates: an overview of their synthesis, catalytic activation and evaluation of the stability *Adv. Colloid. Interface Sci.* **2003**, *103*, 121.
- 219.** C. Galacho, M.M.L.R. Carrott, A.J. Estêvão Candeias e P.J.M. Carrott *Influência da Modificação Superficial de MCM-41 na Porosidade e na Adsorção de Vapor de Água*, em actas da "XXV Reunión Ibérica de Adsorción" (J. Garrido Ed.), Universidade de Navarra, Pamplona, **2000**, 57-58.
- 220.** C. Galacho, M.M.L.R. Carrott, P.J.M. Carrott, A.D. Sequeira e N. Franco *Materiais mesoporosos Ti-MCM-41 – Síntese e Caracterização*, em actas do "5º Encontro da divisão de catálise", (J.L. Figueiredo, J. Faria, M. Pereira Eds.), Sociedade Portuguesa de Química, Leiria, **2001**, 58-59.
- 221.** M.M.L. Ribeiro Carrott, P.C. Galacho, P.J.M. Carrott, T.N. Silva, J.M. Lopes e F. Ramôa *Propriedades Catalíticas e de Adsorção de Al- e Ti-MCM-41 Sintetizados à Temperatura Ambiente*, em actas do "XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis", Porlamar, Isla de Margarita, Venezuela, **2002**, edição em CDROM.

- 222.** C. Galacho, M.M.L.R. Carrott, P.J.M. Carrott e M. J. Sousa *Synthesis and Characterization of MCM-41 Materials Containing Ti and Al* em actas do “COPS VI, 6th International Symposium on the Characterization on Porous Solids”, (Francisco Reinoso Ed.), Universidade de Alicante, Alicante, **2002**, 156.
- 223.** C. Galacho, M. Ribeiro Carrott, P. Carrott, J.M. Lopes, F. Ramôa Ribeiro, C. Fernandes e P. Castilho *Estabilidade Térmica e Actividade Catalítica de Materiais Mesoporosos Ti-MCM-41 Preparados à Temperatura Ambiente*, em “Actas do VI Encontro da Divisão de Catálise e Materiais Porosos”, (P.J.M. Carrott, M.M. L. Ribeiro Carrott e J.M.V. Nabais Eds.), Universidade de Évora/Gráfica Eborense, Évora, **2003**, 77-78.
- 224.** C. Galacho, M. Ribeiro Carrott e P. Carrott *Adsorção de n-Pentano e de Vapor de Água em Materiais Mesoporosos Ti-MCM-41 Preparados à Temperatura Ambiente*, em “Actas da XXIX Reunião Ibérica de Adsorção (J. L. Faria, J.L. Figueiredo Eds), Sociedade Portuguesa de Química, Porto, **2004**, 99-100.
- 225.** C. Galacho, M. Ribeiro Carrott e P. Carrott *Propriedades Estruturais e Actividade Catalítica de Materiais Mesoporosos Ti-MCM-41 Preparados à Temperatura Ambiente*, em “Actas do VII Encontro da Divisão de Catálise e Materiais Porosos”, (F. Ramôa Ribeiro, F. Lemos Eds.), IST, Lisboa, **2005**, 105-109.
- 226.** C.J. Brinker e G.W. Scherer *Sol Gel Science - The Physics and the Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990.
- 227.** Y. Ma, W. Tong, H. Zhou e S. Suib, A review of zeolite-like porous materials *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, 37, 243.
- 228.** J. Haskouri, S. Cabrera, M. Gutierrez, A. Beltrán-Porter, D. Beltrán-Porter, M.D. Marcos e P. Amorós, Very high titanium content mesoporous sílicas *Chem. Commun.* **2001**, 309.
- 229.** G. Moretti, A.M. Salvi, M.R. Guascito e F. Langerame, An XPS study of microporous and mesoporous titanosilicates *Surf. Interface Anal.* **2004**, 36, 1402.
- 230.** M.D. Alba, A.I. Becero e J. Klinowski, Pore structure analysis of the mesoporous titanosilicate molecular sieve MCM-41 by ¹H NMR and N₂ sorption *J.Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 849.
- 231.** M.D. Alba, Z. Luan e J. Klinowsky, Titanosilicate Mesoporous Molecular Sieve MCM-41: Synthesis and Characterization *J.Phys. Chem.* **1996**, 100, 2178.
- 232.** P. Prochnow, G. Schulz-Ekloff, M. Wark, J.K. Thomas, A. Zukal e J. Rathousky, Tailored generation of titanium oxide species within porous Si-MCM-41 *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, 135, 359.
- 233.** L. Chen, T. Horiuchi, T. Mori e K. Maeda, Postsynthesis hydrothermal restructuring of M41S mesoporous molecular sieves in water *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 1216.

- 234.** M. Wark, A. Ortlam, M. Ganschow, G. Schulz-Ekloff e D. Wöhrle, Monomeric, Encapsulation of Phthalocyanine-Dye Molecules in the Pores of Si-MCM-41 and Ti-MCM-41 *Ber. Bunsenges. Phys. Chem* **1998**, *102*, 1548.
- 235.** R. Garro, M.T. Navarro, J. Primo e A. Corma, Lewis acid-containing mesoporous molecular sieves as solid efficient catalysts for solvent-free Mukaiyama-type aldol condensation *J. Catal.* **2005**, *233*, 342.
- 236.** S. Zheng e L. Gao, Synthesis and characterization of Pt, Au or Pd clusters deposited titania-modified mesoporous silicate MCM-41 *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *78*, 512.
- 237.** P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka e G.D. Stucky, Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks *Nature* **1998**, *396*, 152.
- 238.** Padrões de difracção de raios X: 2001 JCPDS – International Centre for Diffraction Data (a) 21-1272 Titanium Oxide, Anatase. (b) 21-1276 Titanium Oxide, Rutile.
- 239.** D.C. Hague e M.J. Mayo, Controlled Crystallinity during Processing of Nanocrystalline Titania *J. Am. Cera. Soc.* **1994**, *77*, 1957.
- 240.** E.H. Poniatowski, R.R. Talavera, M. Heredia e O.C. Corona, Crystallization of nanosized titania particles prepared by the sol-gel process *J. Mater. Res.* **1994**, *8*, 2102.
- 241.** P.K. Kumar, K. Keizer e A.J. Burggraf, Stabilization of the porous texture of nanostructured titania by avoiding a phase transformation *J. Mater. Sci. Lett.* **1994**, *1*, 59.
- 242.** L.Y. Chen, S. Jaenicke e G.K. Chuah, Thermal and hydrothermal stability of framework-substituted MCM-41 materials *Microporous Mater.* **1997**, *6*, 99.
- 243.** N. Bai, Y. Chi, Y. Zou e W. Pang, Influence of high pressure on structural property of mesoporous material MCM-41: study of mechanical stability *Mater. Lett.* **2002**, *54*, 37.
- 244.** K. Cassiers, T. Linssen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P.V. Der Voort, P. Cool e E.F. Vansant, A Detailed Study of Thermal, Hydrothermal, and Mechanical Stabilities of a Wide Range of Surfactant Assembled Mesoporous Silicas *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2317.
- 245.** H.H. Lee, J.W. Ahn e H. Kim, Preparation of MCM-41 with high structural stability *Ceramics International* **2004**, *30*, 817.
- 246.** M. Thieme e F. Schüth, Preparation of a mesoporous high surface area titanium oxo phosphate via a non-ionic surfactant route *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *27*, 193.
- 247.** J. Yu, J.L. Shi, L.Z. Wang, M.L. Ruan e D.S. Yan, Preparation of high thermal stability MCM-41 in the low surfactant / silicon molar ratio synthesis systems *Mater. Lett.* **2001**, *48*, 112.
- 248.** H. Chen e Y. Wang, Preparation of MCM-41 with high thermal stability and complementary textural porosity *Ceram. Int.* **2002**, *28*, 541.

- 249.** F. Kleitz, W. Schmidt e F. Schüth, Evolution of mesoporous materials during the calcination process: structural and chemical behaviour *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, 44-45, 95.
- 250.** F. Kleitz, W. Schmidt e F. Schüth, Calcination behavior of different surfactant templated mesostructured silica materials *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, 65, 1.
- 251.** P. Schacht, L. Noreña-Franco, J. Ancheyta, S. Ramírez, I. Hernández-Pérez e L.A. García, Characterization of hydrothermally treated MCM-41 and Ti-MCM-41 molecular sieves *Catal. Today* **2004**, 98, 115.
- 252.** J.S. Oh, W.G. Shim, J.W. Lee, J.H. Kim, H. Moon e G. Seo, Adsorption Equilibrium of Water Vapor on Mesoporous Materials *J. Chem. Eng. Data* **2003**, 48, 1458.
- 253.** A. Sayari e S. Hamoudi, Periodic Mesoporous Silica-Based Organic-Inorganic Nanocomposite Materials *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3151.
- 254.** M. Luechinger, L. Frunz, G.D. Pirngruber e R. Prins, A mechanistic explanation of the formation of high quality MCM-41 with high hydrothermal stability *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, 64, 203.
- 255.** E.A. Ustinov, D.D. Do e M. Jaroniec, Adsorption of argon and nitrogen in cylindrical pores of MCM-41 materials: application of density functional theory *Appl. Surf. Sci.* **2005**, no prelo.
- 256.** R. Ryoo e S. Jun, Improvement of Hydrothermal Stability of MCM-41 Using Salt Effects during the Crystallization Process *J. Phys. Chem. B* **1996**, 100, 17718.
- 257.** H. Jervis, S.G. Kazarian, K.L.A. Chan, D. Bruce e N. King, Water vapour-induced mesoporous structure collapse observed by VGI and FT-IR spectroscopy *Vib. Spectros.* **2004**, 35, 225.
- 258.** P.J. Branton, P.G. Hall e K.S.W. Sing, Physisorption of Alcohols and Water Vapour by MCM-41, a Model Mesoporous Adsorbent *Adsorption* **1995**, 1, 77.
- 259.** K.A. Koyano, T. Tatsumi, Y. Tanaka e S. Nakata, Stabilization of Mesoporous Molecular Sieves by Trimethylsilylation *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 9436.
- 260.** X.S. Zhao, F. Audsley e G.Q. Lu, Irreversible Change of Pore Structure of MCM-41 upon Hydration at Room Temperature *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 4143.
- 261.** X.S. Zhao e G.Q. Lu, Modification of MCM-41 by Surface Silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 1556.
- 262.** M.M.L. Ribeiro Carrott, A.J. Estevão Candeias, P.J.M. Carrott, K.S.W. Sing e K.K. Unger, Evaluation of the Stability of Pure Silica MCM-41 toward Water Vapor *Langmuir*, **1999**, 15, 8895.
- 263.** M.M.L. Ribeiro Carrott, A.J. Estevão Candeias, P.J.M. Carrott, K.S.W. Sing e K.K. Unger, Stabilization of MCM-41 by Pyrolytic Carbon Deposition *Langmuir*, **2000**, 16, 9103.
- 264.** A. Cauvel, D. Brunel e F. Di Renzo, Hydrophobic and Hydrophilic Behavior of Micelle-Templated Mesoporous Silica *Langmuir* **1997**, 13, 2773.

- 265.** S. Inagaki, Y. Fukushima, Kazuo Kuroda e Kazuyuki Kuroda, Adsorption Isotherm of Water Vapor and Its Large Hysteresis on Highly Ordered Mesoporous Silica *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *180*, 623.
- 266.** M.V. Landau, S.P. Varky, M. Herskowitz, O. Regev, S. Pevzner, T. Sen e Z. Luz, Wetting stability of Si-MCM-41 mesoporous material in neutral, acid and basic aqueous solutions *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *33*, 149.
- 267.** P.L. Llewellyn, F. Schüth, Y. Grillet, F. Rouquérol, J. Rouquérol e K.K. Unger, Water Sorption on Mesoporous Aluminosilicate MCM-41 *Langmuir* **1995**, *11*, 574.
- 268.** F.S. Xiao, Y. Han, Y. Yu, X. Meng e S. Wu, Hydrothermally Stable Ordered Mesoporous Titanosilicates with Highly Active Catalytic Sites *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 888
- 269.** M. Ribeiro Carrott, C. Galacho, F. Conceição e P. Carrott, Influence of the synthesis conditions on the pore structure and stability of MCM-41 materials containing aluminium or titanium, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2005**, no prelo.
- 270.** S. Inagaki e Y. Fukushima, Adsorption of water vapor and hydrophobicity of ordered mesoporous silica, FSM-16 *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, *21*, 667.
- 271.** H. Landmesser, H. Kosslick, W. Storek e R. Fricke, Interior surface hydroxyl groups in ordered mesoporous silicates *Solid State Ion.* **1997**, *101-103*, 271.
- 272.** P.V. Der. Voort, P.I. Ravikovitch, K.P. De Jong, A.V. Neimark, A.H. Janssen, M. Benjelloun, E.V. Bavel, P. Cool, B.M. Weckhuysen e E.F. Vansant, Plugged hexagonal templated silica: a unique micro- and mesoporous composite material with internal silica nanocapsules *Chem. Commun.* **2004**, 1010-1011.
- 273.** J.C. Groen, L.A.A. Peffer e J. Pérez-Ramírez, Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *60*, 1.
- 274.** E.V. Bavel, P. Cool, K. Aerts e E.F. Vansant, Plugged Hexagonal Templated Silica (PHTS): An In-Depth Study of the Structural Characteristics *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5263.
- 275.** P.V. Der. Voort, P.I. Ravikovitch, K.P. De Jong, M. Benjelloun, E.V. Bavel, A.H. Janssen, A.V. Neimark, B.M. Weckhuysen e E.F. Vansant, A New Templated Ordered Structure with Combined Micro- and Mesoporous and Internal Silica Nanocapsules *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5873.
- 276.** N. Tanchoux, P. Trens, D. Maldonado, F. Di Renzo e F. Fajula, The adsorption of hexane over MCM-41 type materials *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2004**, *246*, 1.
- 277.** J.M. Thomas, Design, synthesis, and in situ characterization of new solid catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3588.

- 278.** A. Corma, H. García, M.T. Navarro, E. Palomares e F. Rey, Observation of a 390 nm emission band associated with framework Ti in mesoporous titanosilicates *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3068.
- 279.** M.C. Klunduk, T. Maschmeyer, J.M. Thomas e B.F.G. Johnson, The influence of steric congestion on the catalytic performance of Ti^{IV} active centers in the epoxidation of alkenes *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1481.
- 280.** J.M. Fraile, J.I. García, J.A. Mayoral e E. Vispe, Optimization of cyclohexene epoxidation with dilute hydrogen peroxide and silica-support titanium catalysts *Appl. Catal. A – Gen.* **2003**, 245, 363.
- 281.** J. Bu e H.K. Rhee, Silylation of Ti-MCM-41 by trimethylsilyl-imidazole and its effect on the olefin epoxidation with aqueous H₂O₂ *Catal Lett.* **2000**, 66, 245.
- 282.** P. Wu e T. Tatsumi, Unique *trans*-Selectivity of Ti-MWW in Epoxidation of *cis/trans*-Alkenes with Hydrogen Peroxide *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 748.
- 283.** Catálogo de “Produtos Químicos de Laboratório e Reagentes Analíticos 2001/2002 - Portugal” Fluka / Riedel-deHaën.
- 284.** Aldrich Acta **1979**, 12, 63.
- 285.** M. Ziolk, Catalytic liquid-phase oxidation in heterogeneous system as green chemistry goal – advantages and disadvantages of MCM-41 used as catalysts *Catal. Today* **2004**, 90, 145.
- 286.** X.Gao e I. Wachs, Titania-Silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties *Catal. Today* **1999**, 51, 233.
- 287.** Q.H. Xia, X. Chen e T. Tatsumi, Epoxidation of cyclic alkenes with hydrogen peroxide and *tert*-butyl hydroperoxide on Na-containing Tiβ zeolites *J. Mol. Catal. A* **2001**, 176, 171.
- 288.** J.P.M. Niederer e W.F. Holderich, Oxidation capabilities of BEA isomorphously substituted with molybdenum, vanadium and titanium: an explorative study *Appl. Catal. A – Gen.* **2002**, 229, 51.
- 289.** J.L. Figueiredo e F. Ramôa Ribeiro *Catálise Heterogénea* Fundação Calouste Gulbenkian, Porto, 1989.
- 290.** A. Corma, U. Díaz, V. Fornés, J. L. Jordá, M. Domine e F. Rey, Ti/ITQ-2, a new material highly active and selective for the epoxidation of olefins with organic hydroperoxides *Chem. Commun.* **1999**, 779.
- 291.** G.N. Vayssilov e R.A. van Santen, Catalytic Activity of Titanium Silicates – a DFT Study *J. Catal.* **1998**, 175, 170.
- 292.** M. Fujiwara, H. Wessel, P. Hyung-Suh e H.W. Roesky, Formation of titanium *tert*-butylperoxo intermediate from cubic silicon-titanium complex with *tert*-butyl hydroperoxide and its reactivity for olefin epoxidation *Tetrahedron* **2002**, 58, 239.

- 293.** G. Sankar, J.M. Thomas, C.R.A. Catlow, C.M. Barker, D. Gleeson e N. Kaltsoyannis, The three-dimensional structure of the titanium-centered active sites during steady-state catalytic epoxidation of alkenes *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9028.
- 294.** J.M. Thomas e G. Sankar, The Role of Synchrotron-Based Studies in the Elucidation and Design of Active Sites in Titanium-Silicas Epoxidation Catalysts *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 571.
- 295.** J. M. Thomas e R. Raja, Catalytic significance of organometallic compounds immobilized on mesoporous silica: economically and environmentally important examples *J. Organomet. Chem* **2004**, *689*, 4110.
- 296.** N.N. Trukhan, V.N. Romannikov, E.A. Paukshits, A.N. Shmakov e O.A. Kholdeeva, Oxidation of 2,3,6-Trimethylphenol over Ti- and V-Containing Mesoporous Mesophase Catalysts: Structure-Activity/Selectivity Correlation *J. Catal.* **2001**, *202*, 110.
- 297.** D.T. On, D. Giscard, C. Danumah e S. Kaliaguine, Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials *Appl. Catal. A* **2001**, *222*, 299.
- 298.** Y.Y. Lim, D.J. MacLachlan, T.D. Smith, J. Jamis, J.R. Pilbrow e R. Song, A study of the active sites of the mesoporous molecular sieves MCM-41 and related zeolitic materials by using Fourier-transform I.R., continuous-wave E.S.R. and pulsed E.S.R. spectroscopic probes *Aust. J. Chem* **1997**, *50*, 53.
- 299.** R. Robert, P.R. Rajamohanam, S.G. Hegde, A.J. Chandwadkar e P. Ratnasamy, NMR spectroscopic study of the interaction of 1-butene with the titanosilicates TS-1 and ETS-10 *J. Catal.* **1995**, *155*, 345.
- 300.** A.S. Kovalenko, A.S. Korchev, T.V. Koval`chuk, V.A. Ostapyuk e V.G. Il`in, Effect of phosphorylation of Si-MCM-41 and Ti-Si-MCM-41 mesoporous molecular sieves on their structure-adsorption and acid properties *Theoretical and Experimental Chemistry* **2002**, *6*, 381.
- 301.** J. Zhuang, Z. Yan, X. Liu, X. Han, X. Bao e U. Mueller, NMR study on acidity of TS-1 zeolite *Cat. Lett.* **2002**, *83*, 87.
- 302.** H. Hattori, Heterogeneous basic catalysis *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 537.
- 303.** F. Conceição *Influência de Condições de Síntese na Regularidade e Propriedades Superficiais de Silica e Aluminossilicatos do Tipo M41S*, Relatório de Estágio da Licenciatura em Química apresentado na Universidade de Évora, Évora, **2004**.
- 304.** G.A. Somorjai e R.M. Rioux, High technology catalysts towards 100% selectivity. fabrication, characterization and reaction studies *Catal. Today* **2005**, *100*, 201.
- 305.** Handbook of Chemistry and Physics, 75th ed., D.R. Lide, Ed., CRC Press: Boca Raton, Florida, 1994.
- 306.** R.C. Reid, J.M. Prausnitz e B.E. Poling *The properties of gases and liquids*, 4th ed., Mc Graw Hill: New York, 1987.