

# Estabilidade estrutural de materiais Ti-MCM-41 preparados à temperatura ambiente: Adsorção de vapor de água a 298K

C. Galacho, M.M.L. Ribeiro Carrott, P.J.M. Carrott

*Centro de Química de Évora e Depto de Química, Universidade de Évora, Évora, Portugal.*  
+351 266 74 53 78 pcg@uevora.pt.

**1. Introdução** - Em 1992, as primeiras publicações por cientistas de investigação do *Mobil's Strategic Research Center* sobre a síntese, caracterização e possíveis mecanismos de formação de uma nova família de silicatos e aluminossilicatos mesoporosos, designada de forma genérica por M41S [1,2], suscitaram um enorme interesse da comunidade científica internacional, particularmente nos campos da catálise e adsorção. Estes materiais apresentam propriedades notáveis de onde se destacam elevados volumes de poros e áreas superficiais, poros cilíndricos e uniformes, e, possibilidade de dimensionar o tamanho dos poros na gama de mesoporos. De particular interesse são os materiais do tipo MCM-41 substituídos com titânio devido à sua potencial aplicação em processos catalíticos oxidativos, em fase heterogénea, e os quais constituem a base de inúmeros processos industriais na área da Química Fina [3]. É sabido que os materiais Si-MCM-41 apresentam uma degradação estrutural significativa quando sujeitos a água [4] ou vapor de água durante um período de tempo consideravelmente prolongado [5] e que a extensão com que tal ocorre está directamente relacionada com as condições de síntese. O aumento da estabilidade dos mesmos pode ser conseguido por vários métodos como, p.e., a deposição pirolítica de carbono [6] e a modificação pós-síntese usando TEOS em hexano [7]. Apesar de existirem diversos trabalhos publicados respeitantes à estabilidade hidrotérmica e à estabilidade em relação ao vapor de água à temperatura ambiente dos MCM-41 constituídos unicamente por sílica e também substituídos com alumínio, verifica-se uma grande lacuna relativamente a estudos análogos efectuados em materiais Ti-MCM-41. Por outro lado, estudos preliminares efectuados numa amostra de Ti-MCM-41 preparada com Si/Ti=30, por síntese directa, à temperatura e pressão ambiente revelaram uma considerável estabilidade em relação à exposição prolongada ao vapor de água a 298K [8]. Como tal, neste trabalho apresentam-se os resultados de um estudo mais abrangente onde são considerados os efeitos da dimensão da cadeia alifática dos sais de brometo de alquiltrimetilamónio, usados como agentes estruturantes de síntese, e da razão molar Si/Ti na estabilidade dos materiais Ti-MCM-41 em relação à exposição prolongada ao vapor de água a 298K. Para além da questão da estabilidade o estudo apresentado permite avaliar, em simultâneo, a química superficial e as propriedades estruturais dos referidos materiais.

**2. Experimental** - As amostras de Ti-MCM-41, com diferentes razões molares Si/Ti, foram preparadas por síntese directa, à temperatura e pressão ambiente, utilizando Si(OEt)<sub>4</sub>, Ti(OEt)<sub>4</sub> como precursores moleculares, os brometos de hexa- e octadeciltrimetilamónio como agentes estruturantes e a amónia como catalisador. O procedimento experimental foi anteriormente descrito em [8-11]. O estudo da interacção com as moléculas de água foi conseguido através da realização de duas isotérmicas consecutivas de adsorção de vapor de água a 298K. Informação adicional sobre as alterações estruturais que ocorrem durante o processo foi obtida por adsorção de N<sub>2</sub> a 77K e de vapor de n-pentano a 298K, e difracção de raios X. As isotérmicas de adsorção de vapor de água e n-pentano a 298K foram realizadas numa instalação gravimétrica manual equipada com uma microbalança de vácuo CI Electronics MK2 e com um manómetro de capacitância Edwards, modelo Barocel 600AB (1000torr). A temperatura do líquido de circulação em redor dos tubos da microbalança de vácuo foi controlada numa gama de ± 0.1K usando um sistema de termostatização Grant LTD20G e uma bomba peristáltica Masterflex 7518-00.

Os adsorvivos utilizados, n-pentano e a água, foram purificados por bidestilação fraccionada e efectuando, pelos menos, 3 ciclos sucessivos de solidificação/liquefacção. Antes da realização de cada uma das referidas isotérmicas todas as amostras foram desgaseificadas a 453K durante 8 horas. As isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77K foram efectuadas num aparelho de adsorção volumétrico da CE Instruments, modelo Sorptomatic 1990. Mais uma vez as todas as amostras foram desgaseificadas a 453K durante 8 horas antes da realização das isotérmicas em causa. Os difractogramas foram obtidos num difractor de raios X da Bruker AXS, modelo D8 Advance usando radiação Cu K $\alpha$  (40kV, 40mA) com um incremento angular ( $2\theta$ ) de 0.01° e um intervalo de tempo, por incremento, de 5 segundos.

**3. Resultados e Discussão** – Todas as amostras estudadas apresentam difractogramas de raios X e isotérmicas de adsorção de azoto a 77K característicos dos materiais do tipo MCM-41. O principal efeito do aumento do teor de Ti, para valores de  $Si/Ti \geq 10$ , traduz-se na diminuição gradual dos valores de  $A_s$  e  $V_p$  enquanto que a regularidade estrutural do sistema mesoporoso não é significativamente afectada. Para valores de  $Si/Ti < 10$  as alterações na estrutura porosa são mais pronunciadas. Os valores de  $D_p(H)$  são praticamente constantes e independentes da razão  $Si/Ti$ . A informação estrutural detalhada das referidas amostras encontra-se descrita em [10,11]. Nas Figs.1 e 2 apresentam-se, a título exemplificativo, as duas isotérmicas consecutivas de adsorção-desadsorção de vapor de água a 298K, os difractogramas de raios X, as isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K e de n-pentano a 298K, obtidos antes e após a adsorção de vapor de água (a.a.a.) para as amostras TiEp16-100 e TiEp16-50, respectivamente. Analogamente ao reportado em [8] para uma amostra de Ti-MCM-41 preparada com uma razão molar  $Si/Ti=30$  todas as isotérmicas de vapor de água obtidas são do tipo V apresentando um pronunciado ciclo de histerese que se estende até baixas pressões relativas. Este tipo de isotérmicas é indicativo de uma superfície inicialmente hidrofóbica que é hidroxilada com a realização da isotérmica verificando-se, assim, que a natureza das interações molécula de água-superfície dos poros é diferente durante os processos de adsorção e desadsorção. A segunda isotérmica de adsorção de vapor de água ocorre numa superfície mais hidroxilada o que conduz a maiores quantidades adsorvidas a baixos valores de  $p/p^0$  e ao estreitamento do ciclo de histerese. As quantidades adsorvidas a elevadas pressões relativas são inferiores, em maior ou menor extensão, às das primeiras isotérmicas evidenciando alterações na estrutura porosa. A observação detalhada das referidas figuras evidencia dois tipos de comportamento distintos face à exposição prolongada ao vapor de água à temperatura ambiente. Para a amostra de Ti-MCM-41 com

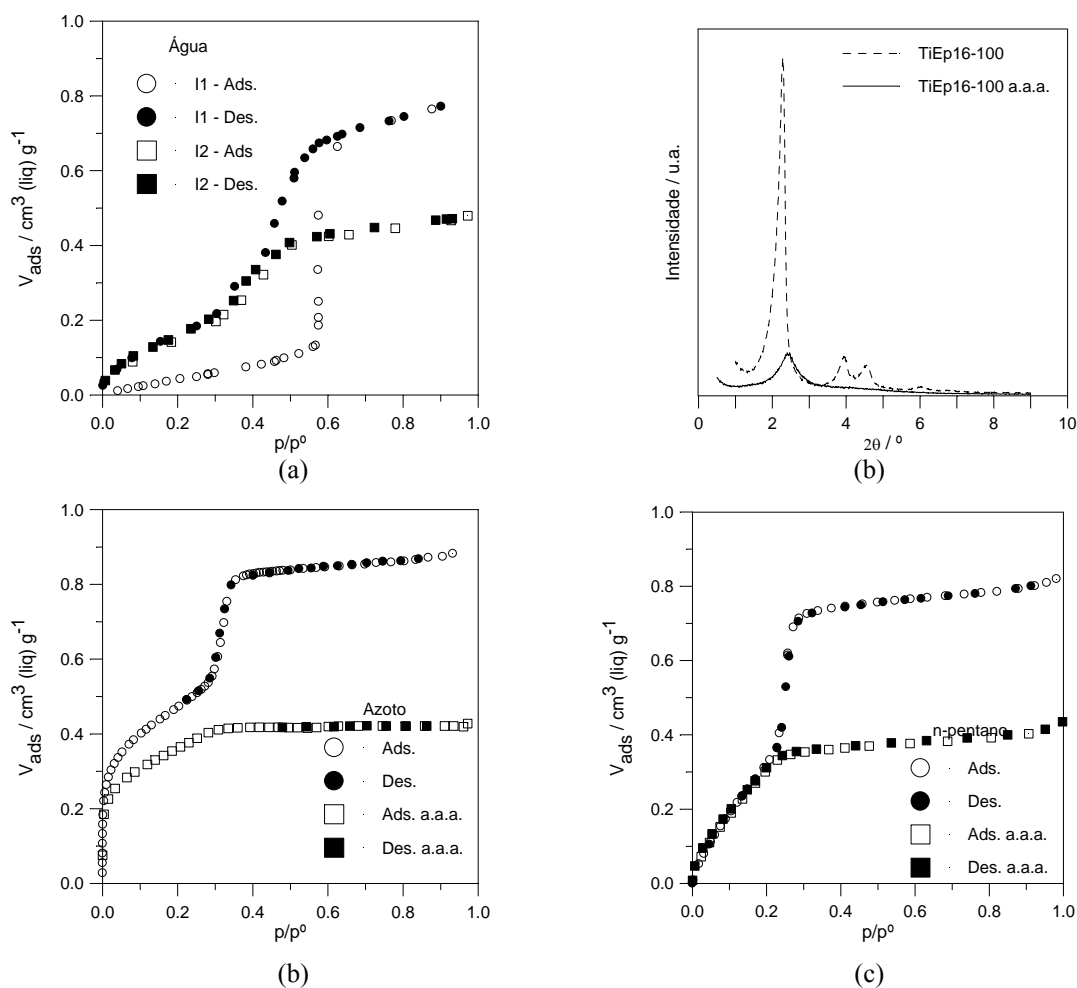


Fig. 1. (a) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de vapor de água a 298K, (b) Difractogramas de raios X, (c) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K e (d) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de n-pentano a 298K, obtidos antes e após a adsorção de vapor de água (a.a.a), e relativos à amostra TiEp16-100.

Si/Ti=100 verifica-se que a quantidade adsorvida limite a valores de pressão relativa elevados na segunda isotérmica é significativamente inferior à da primeira isotérmica. Este tipo de comportamento é semelhante ao dos materiais Si-MCM-41 [5] 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* [5], 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* [12] que aponta para que a adsorção de vapor de água nos grupos silanol da superfície cause a hidrólise das ligações Si-O-Si adjacentes. Para valores de Si/Ti=50 e também inferiores (resultados não apresentados) constata-se uma 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. Tal facto é consistente com os resultados de difracção de raios X, de adsorção-desadsorção de azoto a 77K e de n-pentano a 298K obtidos antes e após a adsorção de vapor de água (a.a.a.). Os resultados apresentados demonstram que as alterações estruturais patenteadas pela amostra sintetizada com razão molar de síntese Si/Ti =50 são em grau muito inferior ao

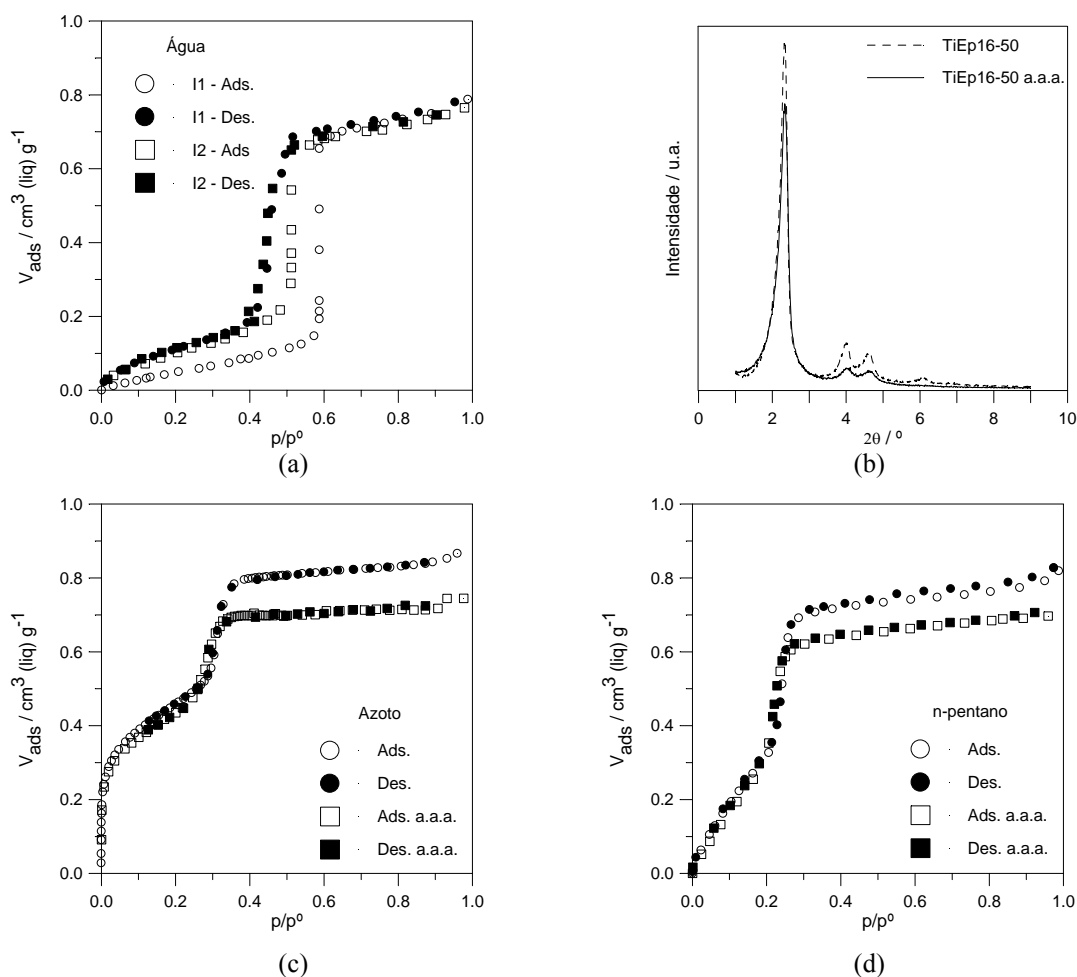


Fig. 2. (a) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de vapor de água a 298K, (b) Difractogramas de raios X, (c) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K e (d) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de n-pentano a 298K, obtidos antes e após a adsorção de vapor de água (a.a.a.), e relativos à amostra TiEp16-50.

da amostra com Si/Ti=100, o que permite afirmar que a introdução de titânio contribui para o aumento da estabilidade em relação ao vapor de água a 298K dos materiais MCM-41, preparados à temperatura ambiente. O aumento de consistência das mesoestruturas hexagonais devido à incorporação de titânio e, consequentemente, a superior estabilidade em relação ao vapor de água a 298K exibida pelas mesmas, 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. Adicionalmente a presença de espécies extra-rede, nomeadamente de espécies parcialmente polimerizadas contendo ligações Ti-O-Ti e/ou nanodomínios amorfos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, também poderá contribuir para o aumento da estabilidade evitando a interacção das moléculas de água com as ligações Si-O-Si. Refira-se que estudos similares realizados em amostras de Al-MCM-41, preparadas de modo análogo [13], evidenciaram também um considerável aumento de estabilidade em relação a amostras de sílica pura.

Deve ainda ser salientado que, num trabalho prévio [11], foi relatado que a introdução de titânio na estrutura de sílica dos materiais do tipo MCM-41, por este método de síntese, implicou um aumento da estabilidade térmica dos materiais Ti-MCM-41 em 100K.

**4. Conclusões** – O estudo apresentado demonstrou inequivocamente que a incorporação de titânio na estrutura de sílica dos materiais do tipo MCM-41, aumenta de forma significativa a estabilidade em relação ao vapor de água a 298K dos materiais substituídos. 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. Após exposição prolongada ao vapor de água a 298K, as amostras de Ti-MCM-41 com Si/Ti ≤ 50 apresentam 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. Inferiu-se ainda que a qualidade estrutural dos materiais originais em estudo não influencia a sua estabilidade em relação à exposição prolongada ao vapor de água.

Como conclusão final pode afirmar-se que a estabilidade em relação à exposição prolongada ao vapor de água a 298K não será um factor limitativo para potenciais aplicações tecnológicas e industriais dos materiais Ti-MCM-41 preparados por síntese directa à temperatura e pressão ambiente.

## 5. Referências

- [1] C.T. Kresge, M.E Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* **359** (1992), p. 710.
- [2] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmidt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.C. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) p. 10834.
- [3] A. Tagushi, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.* **77** (2005) p. 1.
- [4] J.M. Kim, R. Ryoo, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **17** (1996) p. 66.
- [5] M.M.L. Ribeiro Carrott, A.J.E. Candeias, P.J.M. Carrott, K.K. Unger, *Langmuir*, **15** (1999) p. 8895.
- [6] M.M.L. Ribeiro Carrott, A.J.E. Candeias, P.J.M. Carrott, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Langmuir*, **16** (2000) p. 9103.
- [7] A.E. Candeias, M.M.L. Ribeiro Carrott, P.J.M. Carrott, K. Schumacher, M. Grun, K.K. Unger, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **144** (2002) p. 363.
- [8] M.M.L. Ribeiro Carrott, C. Galacho, F.L. Conceição, P.J.M. Carrott, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **160** (2006) p. 567.
- [9] T.N. Silva, J.M. Lopes, F.R. Ribeiro, M.R. Carrott, P.C. Galacho, M.J. Sousa, P. Carrott, *React. Kinetic. Catal. Lett.*, **77** (2002) p. 83.
- [10] C. Galacho, M.M.L. Ribeiro Carrott e P.J.M. Carrott, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1-3** (2007) p. 312.
- [11] C. Galacho, M.M.L. Ribeiro Carrott e P.J.M. Carrott, *Micropor. Mesopor. Mater. Micropor. Mesopor. Mater* (2007), doi:10.1016/j.micromeso.2007.04.10.
- [12] K.A. Koyano, T. Tatsumi, Y. Tanaka, S. Nakata, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) p. 9436.
- [13] P.A. Russo, M.M.L. Ribeiro Carrott, A. Padre-Eterno, P.J.M. Carrott, P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark, *Micropor. Mesopor. Mater* (2007)., doi:10.1016/j.micromeso.2007.01.032.

## Agradecimento

Agradece-se à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) e FEDER o financiamento concedido no âmbito do projecto POCTI/CTM/45859/2002.