

## Estudo sistemático do efeito dos principais parâmetros de síntese nas propriedades estruturais de materiais Si e Ti-MCM-41 preparados à temperatura ambiente

*Cristina Galacho, Manuela Ribeiro Carrott e Peter J.M. Carrott*

*Centro de Química de Évora e Departamento de Química da Universidade de Évora,  
Rua Romão Ramalho nº 59, 7000 – 671 Évora, Portugal.*

Os materiais mesoestruturados constituídos unicamente por sílica do tipo MCM-41 (Si-MCM-41) são cataliticamente inactivos sendo imperioso a introdução de heteroelementos na estrutura, como, por ex., B, Al, Fe, Ga (trivalentes) e Ti, V, Sn, Zn (tetravalentes) 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 (incorporação conjunta do heteroelemento e do silício a partir de uma mistura reaccional contendo ambos os precursores) e modificação pós-síntese (deposição do heteroelemento na superfície de uma amostra de Si-MCM-41 previamente preparada). Geralmente, a 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. Adicionalmente verifica-se que as propriedades estruturais dos materiais mesoestruturados podem depender grandemente das condições exactas de síntese.

No presente trabalho apresentam-se os resultados de um estudo sistemático do efeito dos parâmetros de síntese nas propriedades estruturais e químicas dos materiais Ti-MCM-41, obtidos por substituição isomórfica do titânio na matriz de sílica e de acordo com um novo método desenvolvido, nomeadamente dimensão da cadeia alifática do agente estruturante ( $C_nTMABr$ ,  $n = 8, 10, 12, 14, 16, 18$ ), ordem de adição dos precursores de Si e Ti (conjunta ou sequencial), natureza do alcóxido metálico usado como fonte de titânio ( $Ti(OR)_4$ ,  $R=Et, Pr^i e Bu^n$ ), tipo de álcool usado na preparação da solução do  $Ti(OR)_4$ , (EtOH, 2-PrOH e BuOH) e razão molar de síntese Si/Ti (100, 50, 30, 10, 5, 3.3 e 2). A preparação e caracterização de amostras constituídas unicamente por Si, em condições de síntese que se pretenderam reproduzir o mais rigorosamente possível na preparação dos materiais Ti-MCM-41, teve como principal objectivo a obtenção de sólidos base que permitiram avaliar o grau de alteração dos materiais substituídos com Ti.

Como principais técnicas de caracterização estrutural foram utilizadas a adsorção de  $N_2$  a 77K (Sorpomatic 1990), difracção de raios X (Bruker AXS, modelo D8 Advance) e espectroscopia de UV-Vis DR (Varian Cary, modelo 5-E).

Os estudos referentes aos materiais Si-MCM-41 permitiram seleccionar os brometos de tetra, hexa e octadeciltrimetilamónio como os agentes estruturantes mais indicados para a preparação de materiais MCM-41 de qualidade elevada e excluir o BuOH do processo de síntese.

O estudo do efeito da dimensão da cadeia alifática do surfactante nas propriedades estruturais das amostras Ti-MCM-41 preparadas com razão molar de síntese Si/Ti = 100 demonstrou que C14, C16 e C18 são também os agentes estruturantes mais indicados para a preparação de materiais de qualidade elevada. Adicionalmente, a incorporação de titânio, de acordo com esta razão molar não conduziu a uma perda de qualidade dos materiais substituídos, isto é, a regularidade estrutural assim como os restantes parâmetros de caracterização de estrutural,  $A_s$ ,  $V_p$  e  $r_p(H)$ , são equivalentes aos das amostras Si-MCM-41 preparadas na ausência e presença de EtOH e de PrOH. Na generalidade, verificou-se que a diminuição da razão molar de síntese Si/Ti, ou seja, o aumento gradual do teor de Ti conduziu a uma diminuição dos valores de  $A_s$  e  $V_p$  e um aumento da  $A_{ext}$ . Para valores de Si/Ti baixos, a utilização do  $Ti(OEt)_4$ , como fonte de titânio, proporcionou materiais de Ti-MCM-41 de qualidade estrutural ligeiramente superior à dos análogos sintetizados a partir do  $Ti(OPr^i)_4$ .

Como conclusão geral pode afirmar-se que este novo método de síntese de materiais Ti-MCM-41, realizado à temperatura ambiente, revelou ser um procedimento extremamente convincente para a preparação de materiais de elevada qualidade estrutural permitindo, inclusive, a obtenção de amostras com elevados teores de titânio.