

## **Avaliação da estabilidade estrutural de materiais Ti-MCM-41 preparados à temperatura ambiente: Adsorção de N<sub>2</sub> a 77K, e, de n-pentano e de vapor de água a 298K**

*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 n° 59, 7000 – 671 Évora, Portugal.*

A aplicação industrial e tecnológica dos materiais MCM-41 como catalisadores, suportes de catalisadores e adsorventes pressupõe que estes exibam estabilidade estrutural, designadamente, estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica.

No presente trabalho apresentam-se os resultados de estabilidade térmica, estabilidade em relação à exposição prolongada ao vapor de água à temperatura ambiente e estabilidade mecânica de amostras de Ti-MCM-41 preparadas, com diferentes razões molares Si/Ti, segundo um novo processo realizado à temperatura ambiente a partir do Si(OEt)<sub>4</sub> como fonte de silício e do Ti(OEt)<sub>4</sub> como fonte de titânio, por adição directa ou em solução de 2-PrOH, usando C16TMABr ou C18TMABr como agentes estruturantes e amónia como catalisador.

A caracterização estrutural foi efectuada por adsorção de azoto a 77K (Sorptomatic 1990), difracção de raios X (Bruker AXS, modelo D8 Advance) e espectroscopia de UV-Vis DR (Varian Cary, modelo 5-E) e a composição química foi determinada por AAC e ICP.

Os materiais obtidos apresentam propriedades estruturais distintas, nomeadamente, A<sub>s</sub>, V<sub>p</sub> e r<sub>p</sub>, função da dimensão da cadeia alifática do surfactante usado e dos diferentes teores de titânio incorporados, mas mantêm a estrutura hexagonal característica dos materiais MCM-41.

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 3Kmin<sup>-1</sup>. Foram usadas 2 vias de calcinação nomeadamente a via A que consiste na calcinação directa da amostra contendo o agente estruturante até à temperatura em estudo e via B na qual são efectuados sucessivos processos de calcinação a partir da amostra calcinada a 823K até à temperatura final. Verificou-se que as amostras substituídas com Ti exibem uma elevada estabilidade térmica até 1073K, apresentando apenas um ligeiro decréscimo nos valores de A<sub>s</sub>, V<sub>p</sub> e r<sub>p</sub>(H), relativos aos da amostra calcinada a 823K. Para valores de temperatura superiores observou-se uma diminuição mais abrupta dos referidos parâmetros registando-se o colapso total da estrutura porosa aos 1373K. As amostras constituídas unicamente por sílica exibem uma elevada estabilidade térmica até 973K registando-se o colapso total da estrutura a 1273K. Este estudo permitiu concluir que as amostras de Ti-MCM-41 são mais estáveis do que as amostras Si-MCM-41, mas em ambos os casos pode afirmar-se que estamos na presença de materiais com elevada estabilidade térmica.

No sentido de avaliar a estabilidade em relação à exposição prolongada a vapor de água e a química superficial dos materiais em causa foram realizadas 2 isotérmicas consecutivas de adsorção-desadsorção de vapor de água a 298K numa instalação gravimétrica manual. Para obter informação adicional acerca das alterações estruturais que ocorreram durante a adsorção de vapor de água efectuaram-se isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> 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. O estudo realizado demonstrou inequivocamente que a substituição isomórfica de Si por Ti, nos materiais do tipo MCM-41, aumenta de forma significativa a estabilidade em relação ao vapor de água a 298K. As amostras de Ti-MCM-41 com menor teor de titânio sofrem modificações químicas da superfície e alterações estruturais consideráveis traduzidas pelo colapso parcial da mesoestrutura porosa, enquanto que as obtidas com razão molar de síntese Si/Ti ≤ 50 apresentam uma considerável retenção da uniformidade estrutural inicial aliada a volumes de poro elevados.

Estudos preliminares demonstraram que estes materiais apresentam resistência mecânica até à aplicação de uma pressão externa unidireccional de 814 MPa, o que também revela uma elevada estabilidade mecânica.