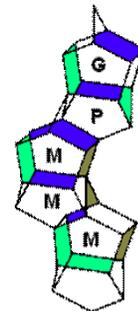




UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química - Departamento de Química Inorgânica



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Síntese e Caracterização de Carbonos Microporosos a partir da Replicação dos Zeólitos com Estrutura FAU e MWW

Cléo Thomás Gabriel Vilela Menegaz Teixeira Pires

Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore (Orientadora)

Campinas – SP

2006

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

P665s Pires, Cléo Thomas Gabriel Vilela Menegaz Teixeira.
Síntese e caracterização de carbonos microporosos a partir da replicação dos zeólitos com estrutura FAU e MWW / Cléo Thomas Gabriel Vilela Menegaz Teixeira Pires. -- Campinas, SP: [s.n], 2006.

Orientadora: Heloíse de Oliveira Pastore.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Peneira molecular de carbono. 2. Replicação estrutural. 3. Estrutura MWW. 4. Estrutura FAU.
I. Pastore, Heloíse de Oliveira. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Synthesis and characterization of microporous carbon from replication of the zeolites with FAU and MWW structures

Palavras-chaves em inglês: Carbon molecular sieves, Structural replication, MWW structure, FAU structure

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora: Heloíse de Oliveira Pastore (orientadora), Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez (DEQ-UFSCar), Maria do Carmo Gonçalves (IQ-Unicamp)

Data de defesa: 22/08/2006

"Faça as coisas o mais simples que você puder, porém não se restrinja às mais simples."
Albert Einstein

Os loucos trilham os caminhos que mais tarde os sábios percorrem.

Dedicatória

À **Yolanda, Tida e Joice**, três mulheres de grande importância em minha vida.

A **Deus**, inteligência suprema e causa primária de todas as coisas que permeia o universo e sem o qual nada seria possível.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível graças à participação de várias pessoas, e gostaria de expressar a minha profunda gratidão a todos aqueles que contribuíram comigo de uma forma ou de outra nesta jornada:

À Profa. Dra. **Heloise de Oliveira Pastore (Lolly)**, pela excelente orientação, principalmente pela eficiência nas correções dos trabalhos e por aumentar minha paciência algumas ordens de grandeza.

À Dra. **Erica Cristina de Oliveira Munsignatti**, do Centro de Tecnologia da Aeronáutica, pela co-orientação e excelentes dicas sobre os trabalhos de bancada em geral.

Ao pessoal do GPMMM, em especial a **Adriana, Ângela, César, Cláudio, Gesley, Guilherme, Jean, João Paulo, Juan, Juliana, Mariana, Mathias, Regininha, Rodrigo, Silviane e Zuin**.

Aos técnicos do IQ-UNICAMP, em especial a **Claudia, Daniel, Fabiana, Raquel, Sônia e Vanessa**.

À equipe da CPG, **Izabel Aquino e Rodrigo Vezehaci**, pela atenção com todos os alunos de Pós -Graduação e ao Prof. Dr **Munir Salomão Skaf**.

Ao Prof. Dr. **Celso Davanzo**, pelas discussões dos espectros de infravermelho.

Ao Prof. **Salvador Barone**, pelas análises elementares realizadas em seu laboratório.

Ao Prof. Dr. **Fred Fujiwara** e ao **Tiago** pelas análises de RMN.

A Profa. Dra. **Tereza Atvars** e seus alunos: **Cassiana, Eduardo, Neife e Rafael**.

Ao Prof. Dr. **Lauro Kubota**, e a Profa. Dra. **Maria do Carmo**, por suas contribuições no exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. **Marco De Paoli**.

Ao Prof. Dr. Luiz Carlos Dias e seus alunos **Airton, Gliceida, Leonardo, Tatiana e Valdete**, dentre outros.

Aos Professores **Assis Benedetti, Cláudio Airoldi, Daniel Ugarte, Leonardo Marchese, Oswaldo Alves e Yoshitaka Gushiken** pelos conhecimentos transmitidos durante suas disciplinas.

A Dona **Solange** do Bandeirão, que ajudou a garantir minhas proteínas animais.

Ao pessoal que frequenta o CAEQ, principalmente **Aletéia, Aligator, Ana Paula, Maurício, Minduim, Paulutcha, Pessoa, Pinhal, Tiaguinho, Vivi e Zampi** dentre outros.

À galera da Moradia: **Goldi, Isac, Moab, Rafael, Leo, Claudião, Salvador, Julio, Rodrigo, Carla, Jackeline, Daniele, PH, Camburão, Manezão, Jurema, Felipe, Allan, Leandro, Mari (Quinta), Luzinha, Sabrina, Tarcila, Pira, Robinson, Amarildo e Igor** dentre vários outros.

A todos os meus familiares (de sangue e de coração), em especial a **André Gil** (pai biológico), **Moa** (pai de criação), **Eutildes** (mãe), **Lua Morena, Tayra Rudá** (irmãs), **Mariza, Aldo, Davi, Ulisses, Gilbert, Menandro, Meire, Samuel, Nara, Paulo, Dedé, Zé Julio** (tios), **Breno, Henrique, Tâmara, Felipe, Plínio, Cirilo** (primos), **Darica, Geraldo, Nini e Yolanda** (avós).

A **Joice** e seus pais **Geraldo** e **Solange**, que a fizeram do jeito que ela é.

Aos outros amigos e colegas espalhados pelo Brasil, principalmente em Brasília: **Lucas Bolzon, Profa. Silvia Dias, Prof. José Dias, Júlio Macedo, Larissa Tunes, Mukum, Play, Renatinha, Mieko, Nayra, Manuela, Cléia, Juliana, Profa. Eliane Guimarães, Prof. Rui Seimetz, Prof. Marcos Santana, Laécio, Rafael, Janaína, Suelen, Leonel, Daniel, Danilo, Liliâne, Isabela e Paulo Honório**; em São Carlos: **Fabião, Fernando, Débora, Tati, Giovana, Zepela e Ernesto**; em Araraquara: **Wilmo, Tiririca, Sapo, Boi, Catiça, Mariposa, Becosa, Cebinho, Amanda, Patrícia, Natalí e Atecubanos**; e em Luziânia: **Tarcísio, Tiago, Michele, Camila, Lucão, Fabio, Fabim, Cláudio, Lucia e Diana**.

Aos **amigos espirituais** que me acompanham e me iluminam nos momentos propícios.

À **CAPES** – Comissão de Aperfeiçoamento do Pessoal do Ensino Superior, pela bolsa de estudos.

À **FAPESP** – Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo, pelo apoio financeiro.

Currículo Acadêmico

- Formação Acadêmica** *2001 – 2004*
Universidade de Brasília, Brasília – DF
Bacharelado em Química.
- Publicações periódicos** **em** Oliveira, E. C.; Pires, C. T. G. V. M. T.; PASTORE, H.; Why Are Carbon molecular Sieves Interesting? *Journal of Brazilian Chemical Society* 17, **2006**, 16.
- Apresentações Congressos** **em** *2006*
Uma Síntese Simples de MCM-48 (**Trabalho completo**), Pires, C T G V M T; Oliveira, E C; Junior, C C; Pastore, H O. 7º Encontro Regional de Catálise, Lorena/Cachoeira Paulista, Anais do Congresso, p 71.
- Estudo da Peneira Molecular de Carbono Produzida a partir do Zeólito Na₅₆Y e da Resina Furfurílica. Pires, C T G V M T; Oliveira, E C; Pastore, H O. 298ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, site da SBQ, QM 031.
- 2005*
Microporous Carbon as Template for the Production of a New Silicate (**Trabalho completo apresentado na forma Oral**). Pires, C T G V M T; Oliveira, E C; Pastore, H O. 3º Congresso Brasileiro de Carbono, Rio de Janeiro. Anais do Congresso, p 44.
- Efeito da Temperatura de Pirólise na Obtenção de Nanoestruturas de Carbono (**Trabalho completo**) Oliveira, E C; Pires, C T G V M T; Pastore, H O. 3o Congresso Brasileiro de Carbono, Rio de Janeiro. Anais do Congresso, p 278.
- Peneiras Moleculares de Carbono: novas rotas de síntese e estudos espectroscópicos (**Trabalho completo apresentado na forma Oral**) Pires, C T G V M T; Oliveira, E C; Pastore, H O. 13º Congresso Brasileiro de Catálise/ 3º Congresso Mercosul de Catálise, Foz do Iguaçu. Anais do Congresso, v. 3. p 1624.
- Replicação do Zeólito Y para a Obtenção de uma Peneira Molecular de Carbono. Pires, C T G V M T; Oliveira, E C; Pastore, H O. 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas. Livro de Resumos, v. 1. p. QM097.
- Replicações carbonosas de peneiras moleculares. Pires, C T G V M T; Oliveira, E C; Pastore, H O. 2a Oficina de aplicações de Luz Síncrona e Microscopias em Catálise, Campinas. Livro de resumos, v. único, p. 8.
- 2004*
Cal-Ad study of Smβ zeolite. Pires, C T G V M T; Macedo, J L; Dias, J A; Dias, S C L. XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, São Carlos. Livro de resumos do XII BMIC, v. único.

Perfil didático-pedagógico e interdisciplinar dos professores de ciências exatas da rede pública de ensino médio do DF. Pires, C T G V M T; Carvalho, M L O; Sobrinho, I M L; Lima, G S; Menezes, L A; Santos, W L P; Ferreira H S; Macedo, C J; Guimarães, E M; Ribeiro, D M; Queiroga, F M; Nunes, E R. 27^ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador. Livro de Resumos da 26^a Reunião Anual da SBQ, v. único.

2003

Preparação e Caracterização da Zeólita SmBEA. Pires, C T G V M T; Macedo, J L; Dias, J A; Dias, S C L. XLIII Congresso Brasileiro de Química, Ouro Preto. Livro de Resumos do XLIII CBQ, v. único. p. 646.

Projeto Interdisciplinar de Ensino de Ciências. Pires, C T G V M T; Silva, C D; Queiroga, F M; Mérida, J L; Parca R M; Delgado, S M; Romero, A; Medeiros, C Q; Souza, M M; Nunes, E R. 10^a JNIC/55^a SBPC, Recife. Livro de Resumos da 55^a SBPC.

Estudo da Zeólita Beta Calcinada e Impregnada com Nióbio. Pires, C T G V M T; Oliveira, P A; Perdigão, I D; Macedo, J L; Dias, S C L; Dias, J A. 26^º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 26^a Reunião Anual da SBQ, v. único.

2002

Lago Paranoá: Guia de Apoio às Atividades Interdisciplinares no Ensino Médio das Ciências Naturais e Exatas (**Trabalho Completo**). Pires, C T G V M T; Mendes, E G; Nunes, E R; Mendes, E G; Seimetz, R; Makiuchi M F R; Queiroga, F M; Mérida, J L; Parca, R M; Delgado, S M. 8^º EPEB Encontro Perspectivas do Ensino de Biologia, São Paulo. Anais do 8^º EPEB, v. único. p. 173.

Projeto Interdisciplinar de Ensino e Ciências. Pires, C T G V M T; Seimetz, R; Delgado, S M; Mérida, J L; Queiroga, F M; Mendes, E G; Nunes, E R; Brandão, S B; Romero, A. 2^a Semana de Extensão UnB, Brasília. Livro de Resumo da 2^a Semana de Extensão UnB. Brasília, v. único. p. 6.

Noções Básicas sobre a Interdisciplinaridade. Pires, C T G V M T; Delgado, S M; Brandão, S B; Seimetz, R; Mendes, E G; Nunes, E R; Romero, A. 2^º EBREM Encontro Brasiliense de Educação Matemática, Brasília. Caderno de resumo do 2^º EBREM, p. 56.

Cursos ministrados

Interdisciplinaridade nas Ciências da Natureza e Matemática, 12h, 2^a Semana de Extensão da UnB, 13-16/08/2002.

Noções Básicas de Interdisciplinaridade, 4h, 10^a SBPCj Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência Jovem, 11/07/2002.

Outras informações relevantes

Monitoria em Física 1 para Química, 1^º/2002, UnB.

Monitoria em Termodinâmica Química, 2^º/2002, UnB.

Monitoria em Química Analítica Qualitativa, 1^º/2004, UnB.

Estágio como auxiliar de laboratório de toxicologia animal, outubro/2001-maio/2002 (1304h), Bioagri Laboratórios.

RESUMO

Desde meados do século passado as peneiras moleculares compõem uma importante classe de materiais, que revolucionou o processo de craqueamento do petróleo. Propriedades como seletividade geométrica, alta área superficial e capacidade de troca iônica dentre outras, possibilitaram a otimização de vários processos de interesse. No final da década de 80 surgiu uma nova família de peneiras moleculares, formadas a partir da polimerização de fontes de carbono no interior dos canais e cavidades dos zeólitos e subsequente remoção do molde inorgânico por extração ácida ou básica. Esses carbonos porosos bem ordenados foram testados em diversas aplicações e apresentaram resultados promissores como suportes para catalisadores em células a combustível, materiais para a produção de supercapacitores e adsorventes de vitaminas e outras moléculas de importância biológica.

O presente trabalho consistiu na preparação e caracterização de peneiras moleculares de carbono a partir da polimerização de acrilonitrila, álcool furfurílico e fenol/formaldeído no interior dos canais dos zeólitos com estrutura FAU e MWW. O conjunto de resultados obtidos indica que nos processos otimizados a polimerização ocorreu apenas no interior da estrutura cristalina dos zeólitos. Os carbonos sintetizados de modo geral apresentam uma estrutura formada por anéis poliaromáticos condensados contendo grupos superficiais oxigenados ou nitrogenados. A acrilonitrila apresentou um comportamento particular quanto à difusão e polimerização no interior da estrutura MWW, formando materiais diferenciados dos análogos oxigenados.

ABSTRACT

Since the middle of the last century, molecular sieves represent an important class of materials, and revolutionized the oil cracking process, optimizing it. Furthermore many other applications referred to the structural properties, such as geometric selectivity, high superficial area and ionic exchange capacity. In the end of the 80', a new family of molecular sieves was reported, formed from the polymerization of carbon sources into the zeolites channels and cavities, followed by the removal of the inorganic template for acid or basic extraction. These well ordered porous carbons have been tested in diverse applications and presented promising results such as support for catalysts in fuel cells, materials for the production of supercapacitors and adsorbents of vitamins and other molecules with biological importance. The present work consists of the preparation and characterization of carbon molecular sieves from the polymerization of acrylonitrile, furfuryl alcohol and phenol/formaldehyde onto the channels of the zeolites with FAU and MWW structure. The results obtained indicate that, in the optimized processes the polymerization occurred only in the interior of the zeolites crystalline structure, or at least in its majority. The synthesized carbons, in general way, present a structure formed of condensed polyaromatics rings containing oxygenated or nitrogenated superficial groups. Acrylonitrile presented a different behavior of diffusion and polymerization in the interior of MWW structure, forming material well differentiated of the analogous oxygenated.

ÍNDICE

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxi
ÍNDICE DE TABELAS	xxiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xxv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. As Estruturas MWW e FAU	2
1.1.1. MCM-22	3
1.1.2. O Zeólito Y	12
1.2. Síntese de Carbonos Porosos - Estado da Arte	15
1.3. Aplicações Reais e Potenciais das Peneiras Moleculares de Carbono	21
2. OBJETIVOS	30
3. PARTE EXPERIMENTAL	31
3.1. Preparação dos Moldes Inorgânicos	31
3.1.1. Síntese do zeólito MCM-22	31
3.1.2. Produção do Zeólito H-Y	31
3.2. Preparação das peneiras moleculares de carbono microporoso	32
3.2.1. Utilizando fenol e <i>p</i> -formaldeído (FF-Y)	32
3.2.2. Utilizando Acrilonitrila (AN-Y)	33
3.2.3. Utilizando álcool furfurílico (AF-Y)	34
3.3. Dissolução da matriz inorgânica	34
3.4. Caracterização	34
a. Difractometria de Raios-X (DRX)	35
b. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia Dispersiva de Energia (MEV/EDS)	35
c. Termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG)	35
d. Análise Elementar de CHN	35
e. Análise Elementar por Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)	36
f. Adsorção de Nitrogênio	36
g. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)	36
h. Ressonância Magnética Nuclear (MAS RMN)	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37

4.1. Estrutura MWW	37
4.1.1. Precursor Inorgânico	37
4.1.2. As Peneiras Moleculares de Carbono UEC	38
a. Espectroscopia de difração de raios-X	39
b. Termogravimetria e análise elementar CHN	43
c. Espectroscopia dispersiva de energia	46
d. Adsorção de nitrogênio a baixas temperaturas	48
e. Ressonância magnética nuclear	50
f. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	51
g. Modelos Químicos do Carbono Formado	52
h. Microscopia eletrônica de varredura	53
4.2. Zeólito FAU	59
4.2.1. Precursor Inorgânico	59
4.2.2. Peneiras moleculares de carbono preparadas por replicação do zeólito Y	
a. Espectroscopia de difração de raios-X	61
b. Termogravimetria e análise elementar CHN	66
c. Espectroscopia dispersiva de energia	67
d. Adsorção de nitrogênio a baixas temperaturas	68
e. Ressonância magnética nuclear	69
f. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	70
g. Microscopia eletrônica de varredura	71
5. CONCLUSÕES	75
6. SUGESTÕES FUTURAS	77
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

β , Zeólito Beta, código IZA: BEA

10MR, abertura de poros contendo 10 membros

12MR, abertura de poros contendo 12 membros

AAS, Espectroscopia de absorção atômica

ADE, Agente direcionador de estrutura

AF-Y, carbono poroso formado a partir do álcool furfurílico polimerizado no zeólito Y

AN-Y, carbono poroso formado a partir da acrilonitrila polimerizada no zeólito Y

BET, Brunauer, Emmett e Teller

CHN, análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

CMK-1, Carbon Material from Korea-1, carbono mesoporoso de estrutura cúbica

CMK-3, Carbon Material from Korea-3, carbono mesoporoso de estrutura hexagonal

CPMASDP, Cross-Polarization Magic Angle Spinning with Dipolar Dephasing

D_p, Diâmetro médio de poros

DRX, Difração de raios-X

DTG, Derivada da termogravimetria

EDS, Espectroscopia dispersiva de energia

EMT, código IZA do zeólito EMC-2, Elf Mulhouse Chimie - Two

FAU, faujasita

FCC, (*Fluid Catalytic Cracking*), catalisador de craqueamento em leito fluidizado

FF-Y, carbono poroso formado a partir do fenol e formaldeído polimerizado no zeólito Y

FTIR, Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier

GPMMM, Grupo de peneiras moleculares micro- e mesoporosas

HMI, hexametilenoimina

HPDEC, High Power Proton Decoupling

HUM-1, Hannam University Mesostructure

ITQ-1, isomorfo silícico do zeólito MCM-22, código IZA: MWW

IZA – SC, (*International Zeolite Association – Scientific Commission*), Associação Internacional de Zeólitos – Comissão Científica

L, Zeólito L, código IZA: LTL

MCM-22, (*Mobil Composition of Matter - 22*), Zeólito MCM-22, código IZA: MWW

MCM-41, (*Mobil Composition of Matter-41*), silicato mesoporoso hexagonal

MCM-48, (*Mobil Composition of Matter-48*), silicato mesoporoso cúbico

MEV, Microscopia eletrônica de varredura

MFI, Móbil Flve

Mpa, megapascal

MWW, Mobil tWenty tWo

PAN, poliacrilonitrila

pI, ponto isoelétrico

RMN, Ressonância magnética nuclear

SBA-15, Santa BARbara-15, silicato mesoporoso hexagonal

S_{BET}, Área superficial BET

T, átomo capaz de formar tetraedros TO₄, geralmente Si ou Al

TEOS, tetraetoxissilano (ou tetraetilortossilicato)

TG, Termogravimetria

UEC-1, Universidade Estadual de Campinas - 1, peneira molecular de carbono formada a partir de fenol/formaldeído e MCM-22 como molde

UEC-2, Universidade Estadual de Campinas - 2, peneira molecular de carbono formada a partir de álcool furfurílico e MCM-22 como molde

UEC-3, Universidade Estadual de Campinas - 3, peneira molecular de carbono formada a partir de acrilonitrila e MCM-22 como molde

V_p, Volume de poros

XPS, Espectroscopia de fotoelétrons

Y, Zeólito Y, código IZA: FAU (*faujasite*)

ZSM-5, (*Zeolite Soccony-Mobil – 5*), Zeólito ZSM-5, código IZA: MFI

ZSM-12, Zeólito ZSM-12, código IZA: MTW

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros texturais e estruturais dos materiais obtidos por Kang. ⁸⁴	26
Tabela 2: Parâmetros dos carbonos derivados do MCM-22 obtidos a partir das análises de TGA e CHN.	45
Tabela 3: Resultados semi-quantitativos calculados pelo método ZAF a partir das análises de EDS das peneiras moleculares de carbono obtidas.	47
Tabela 4: Parâmetros texturais do zeólito MCM-22 e das nanoestruturas de carbono obtida a partir de fenol/formaldeído e álcool furfurílico.	49
Tabela 5: Parâmetros dos carbonos derivados do zeólito Y obtido a partir das análises de TGA e CHN.	66
Tabela 6: Resultados semi-quantitativos calculados pelo método ZAF a partir das análises de EDS do FF-Y e do AF-Y.	67
Tabela 7: Parâmetros texturais do zeólito Na ₅₆ Y e dos carbonos FF-Y e AF-Y.	69

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Ilustração esquemática do peneiramento molecular.² 1
- Figura 2:** Células unitárias das estruturas MWW (esquerda) e FAU (direita).¹⁴ 3
- Figura 3:** Estrutura da hexametilenoimina (HMI). Os números 1, 2 e 3 indicam os átomos de carbono quimicamente distintos por RMN de ¹³C. 3
- Figura 4:** Representação esquemática da estrutura MWW: (A) representação completa mostrando as duplas camadas ligadas por pontes Si – O – Si, (B) a grande cavidade MWW, que está no centro da representação A e (C) a pequena estrutura de construção indicando os sítios T cristalograficamente distintos. Os átomos de oxigênio encontram-se aproximadamente no meio das arestas.¹⁹ 4
- Figura 5:** Representação esquemática das semicavidades na estrutura MWW.²⁰ 5
- Figura 6:** Sítios preferenciais de adsorção do benzeno na cavidade MWW.³¹ 9
- Figura 7:** **A** - Projeção da estrutura MWW no plano (001). **B** - Representação esquemática da projeção na direção [001] em $z = \frac{1}{2}$, mostrando os canais senoidais do zeólito MCM-22 e os possíveis caminhos difusionais.¹⁸ 11
- Figura 8:** Estrutura do zeólito Y, adaptada da referência 14. 12
- Figura 9:** Difusão de aromáticos pela estrutura faujasítica.⁴³ 14
- Figura 10:** Efeito do tamanho de poro na difusibilidade e na energia de ativação da difusão.⁴⁴ 14
- Figura 11:** Esquema do processo de síntese de peneiras moleculares de carbono a partir do template inorgânico.⁵¹ 16

Figura 12: (a) imagem de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução do carbono microporoso preparado por Tomita. ⁵³ (b) Difratoograma de raios-X do zeólito Y e do carbono obtido.	17
Figura 13: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do CMK-1. ⁵¹	18
Figura 14: Formas giroides dos canais da estrutura MCM-48. ⁵⁸	19
Figura 15: Peneiras moleculares de carbono e seus respectivos moldes inorgânicos.	20
Figura 16: Esquema de replicações sucessivas a partir do MCM-48. ⁸²	25
Figura 17: Esquema de replicações para a formação do óxido de magnésio mesoporoso ordenado. ⁸⁵	27
Figura 18: Representação esquemática de uma célula a combustível. ⁸⁷	27
Figura 19: A - Sistema de Schlenks utilizado na impregnação e polimerização de monômeros orgânicos em zeólitos. B - Schlenk de quartzo utilizado no processo de pirólise sob vácuo.	33
Figura 20: A – Polifenol-formaldeído em ligação cruzada. B – Poliacrilonitrila. C – Poliálcool furfurílico.	34
Figura 21: A - Banho de areia com cadinhos de teflon. B - Sistema de refluxo para HCl. C - Mesa para a agitação para extração com HF.	35
Figura 22: A - Difratoograma de raios-X do MCM-22 e seu precursor lamelar, a. precursor lamelar e b. MCM-22 calcinado. B - Espectro de absorção na região do infra vermelho do zeólito MCM 22. Os asteriscos em (A) indicam os sinais (001) e (002) correspondentes ao material lamelar (ver texto).	38

- Figura 23:** Termogravimetria do zeólito MCM 22 sob atmosfera oxidante. 38
- Figura 24:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura do MCM 22 39
- Figura 25:** **A** - Difractogramas de raios-X: **a)** zeólito MCM-22; **b)** compósito com fenol/formaldeído seguido de pirólise a 873 K; **c)** carbono obtido a partir do compósito pirolisado a 873 K; **d)** a 973 K; **e)** a 1123 K; **f)** a 1273 K. **B** – Difractogramas de raios-X: **a)** compósito MCM/UEC-1 pirolisado a 873 K; **b)** carbono obtido após extração com HF 48 %; **c)** NaOH 3 mol L⁻¹; **d)** HCl 6 mol L⁻¹; **e)** HCl 3 mol L⁻¹ sob refluxo; **f)** HF 30 % sob agitação. 40
- Figura 26:** **A** - Difração de raios-X: **a)** zeólito MCM-22; **b)** compósito MCM/UEC-3< pirolisado a 873 K; **c)** carbono após dissolução do zeólito com HF e NaOH. **B** - Difração de raios-X: **a)** zeólito MCM-22; **b)** compósito MCM/UEC-3 pirolisado a 1073 K; **c)** carbono após extração da fase inorgânica em HF sob agitação. 41
- Figura 27:** **A** - Difração de raios-X: **a)** zeólito MCM 22; **b)** após impregnação com álcool furfurílico seguido de polimerização, pirólise; **c)** e após dissolução do zeólito em HF, HCl e NaOH seguido de refluxo em HCl. **B** - Difração de raios-X in situ com aquecimento do zeólito MCM 22 a: **a)** temperatura ambiente; **b)** 873 K; **c)** 1173 K; **d)** 1273 K; **e)** 1373 K. 42
- Figura 28:** **A** - Curvas de termogravimetria das nanoestruturas pirolisadas: **a)** UEC-1 a 873 K; **b)** UEC-2 a 1173 K; **c)** UEC-3< a 873K; **d)** UEC-3 a 1073 K. **B** - Curvas de termogravimetria do UEC-1 pirolisado a: **a)** 973 K; **b)** 1123 K; **c)** 1273 K. **C** – Curvas derivadas das termogravimetrias da Figura A, no detalhe a ampliação da região até 400 K. **D** - Curvas derivadas das termogravimetrias da Figura B no detalhe a ampliação da região até 400 K. 44
- Figura 29:** Relação da temperatura de decomposição com a razão molar C/H. 46

Figura 30: Espectroscopia dispersiva de energia (EDS) dos carbonos UEC-1, UEC-2 e AN-22.	47
Figura 31: Isotermas de adsorção física de nitrogênio a baixa temperatura: a) zeólito MCM-22 ; b) carbono AF- 22.	48
Figura 32: Isotermas de adsorção física de nitrogênio a baixa temperatura: a) carbono UEC-1; b) carbono UEC-3.	50
Figura 33: RMN dos carbonos UEC-1: a) HPDEC; b) CPMASDP; e UEC-2: c) HPDEC; d) CPMASDP.	51
Figura 34: Espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos carbonos: a) UEC-1; b) UEC-2.	52
Figura 35: Modelo químico dos carbonos UEC-1 e UEC-2 (A) e UEC-3 (B).	53
Figura 36: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da peneira molecular de carbono obtido a partir de MCM-22 e fenol/formaldeído.	54
Figura 37: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da peneira molecular de carbono obtido a partir de MCM-22/UEC-1.	55
Figura 38: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da peneira molecular de carbono UEC-2 x 2 (A) e UEC-1 x 2 (B).	55
Figura 39: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da peneira molecular de carbono obtido a partir de MCM-22 e fenol a d 973, 1123 e 1273 K.	56
Figura 40: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da peneira molecular de carbono obtida a partir do MCM 22 e álcool furfúrico.	57

- Figura 41:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da peneira molecular de carbono obtido a partir de MCM-22 e acrilonitrila em menor concentração. 58
- Figura 42:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da peneira molecular de carbono obtido a partir de MCM-22 e acrilonitrila em excesso. 58
- Figura 43:** Termogravimetria do zeólito Na₅₆Y e sua curva derivada. 60
- Figura 44:** Perfis de difração de raios-X (A) e espectroscopia de absorção no infravermelho (B) do HY. 60
- Figura 45:** Microscopias eletrônicas de varredura (MEV) do zeólito HY. 61
- Figura 46:** Difrátogramas de raios-X A – a) zeólito Na₅₆HY; b) compósito Y/FF-Y extraído com HF; c) compósito Y/FF-Y extraído com NaOH; d) compósito Y/FF-Y extraído com HF e NaOH em seguida. B – a) zeólito MCM-22; b) compósito MCM/UEC-1 extraído com HF; c) compósito MCM/UEC-1 extraído com NaOH; d) compósito MCM/UEC-1 extraído com HF e NaOH em seguida. 62
- Figura 47:** Esquema proposto por Groen para a dessilicação de zeólitos em função da razão Si/Al.¹¹⁰ 63
- Figura 48:** Difrátogramas de raios-X: **a)** zeólito Na₅₆Y; **b)** após impregnação com fenol/formaldeído seguido de polimerização e pirólise a 873 K; **c)** após dissolução do zeólito em HF e NaOH. 64
- Figura 49:** Difração de raios-X: **a)** zeólito Na₅₆Y; **b)** após impregnação com acrilonitrila seguido de pirólise a 873 K; **c)** após dissolução do zeólito em HF e NaOH; **d)** após refluxo em HCl. 65
- Figura 50:** **A** - Difração de raios-X: **a)** zeólito Na₅₆Y; **b)** após impregnação com álcool furfurílico seguido de polimerização, pirólise a 1173 K; **c)** após dissolução do zeólito em HF, HCl e NaOH; **d)** após agitação com HF. **B** - Difração de raios-X in situ com aquecimento do zeólito Na₅₆Y até 1273 K. 65

- Figura 51 A** - Curva de termogravimetria das nanoestruturas **a)** FF-Y; **b)** AF-Y. **B** – Derivadas da das curvas de termogravimetria em A. 67
- Figura 52:** Isotermas de adsorção física de nitrogênio: **a)** zeólito NaY; **b)** carbono AF-Y; **c)** carbono FF-Y. 68
- Figura 53:** Espectros de ^{13}C RMN desacoplado dos carbonos FF-Y (a) e AF-Y (b). 70
- Figura 54:** Espectroscopia de infravermelho dos carbonos: **a)** FF-Y; **b)** AF-Y. 71
- Figura 55:** Micrografias eletrônicas de varredura da peneira molecular de carbono obtido a partir de zeólito HY e fenol/formaldeído. 72
- Figura 56:** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da peneira molecular de carbono obtido a partir do zeólito Na_{56}Y e acrilonitrila. 72
- Figura 57:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da peneira molecular de carbono obtido a partir do zeólito Na_{56}Y e álcool furfurílico. 73
- Figura 58:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da peneira molecular de carbono obtido a partir do zeólito Y e da resina fenólica (A) e do álcool furfurílico (B) impregnado duas vezes sucessivamente. 73

1. Introdução

Materiais porosos são de grande interesse do ponto de vista científico e tecnológico devido às propriedades de interação de sua superfície externa e interna com átomos, íons e moléculas. São exatamente essas interações que permitem a aplicação destes materiais em processos de separação por troca iônica ou adsorção, e em catálise.¹

O controle sobre a homogeneidade de forma e tamanho dos poros de um material permite sua aplicação em processos altamente específicos. O exemplo mais importante são os zeólitos que possuem estruturas regulares e assim podem ser utilizados como peneiras moleculares em processos de separação extremamente específicos.

Esta seletividade geométrica dos zeólitos gerada pelas dimensões bem definidas das aberturas de poros, bem como do diâmetro no interior dos seus canais e cavidades implica no impedimento do acesso de reagentes volumosos (Figura 1), da formação de estados de transição ou intermediários muito grandes em uma reação e à saída dos produtos obtidos maiores que o diâmetro de poros do zeólito, o que leva a altos rendimentos e alta seletividade nestas reações.

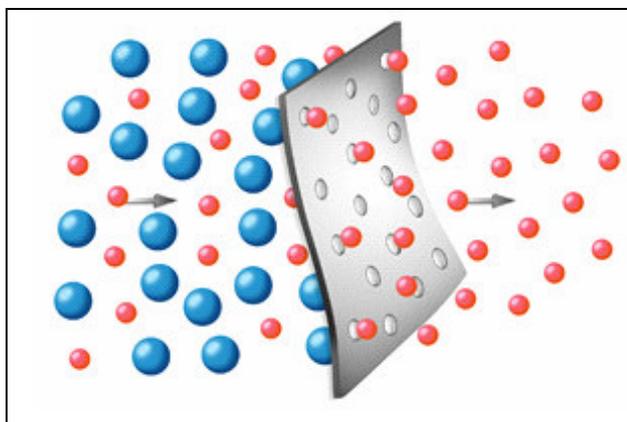


Figura 1: Ilustração esquemática do peneiramento molecular.²

Graças a essas propriedades, os zeólitos assumiram um importante papel tecnológico na sociedade, principalmente no craqueamento do petróleo, em

processos de FCC,^{1,3} como aditivos sequestrantes de Ca^{2+} e Mg^{2+} em detergentes e substituindo os fosfatos que causavam eutrofização nos rios.⁴

Um processo mais recente em que os zeólitos estão sendo utilizados são as polimerizações em ambiente confinado,⁵ a chamada química de anfitrião-hóspede,⁶ onde um monômero é infiltrado e difundido pela estrutura zeolítica até o preenchimento de seu volume de poros e em seguida ocorre a polimerização, iniciada termicamente,⁷ eletroquimicamente,⁸ fotoquimicamente⁹ ou pela adição de um agente iniciador,¹⁰ que em alguns casos já está no interior do zeólito como cátion compensador de cargas ou impregnado.¹¹ Estes compósitos zeólito/polímero podem ser utilizados nesta forma¹⁰ ou após a remoção da fase inorgânica, o que gera um polímero com uma estrutura porosa bem ordenada, complementar à estrutura zeolítica utilizada como molde.

O tratamento térmico a altas temperaturas sob atmosfera inerte ou vácuo de compósitos contendo polímeros carbonizáveis levam à formação das peneiras moleculares de carbono,¹² que são particularmente interessantes devido ao amplo espectro de possíveis aplicações: adsorventes, eletrodos modificados, sensores moleculares, materiais para baterias recarregáveis de lítio, suportes de catalisadores, e como supercapacitores para estocagem de energia.¹³

1.1. As Estruturas MWW² e FAU³

No presente trabalho escolhemos estudar estes processos de replicação estrutural com os zeólitos de estrutura MWW e FAU.

A estrutura FAU, mais especificamente o zeólito Y, foi escolhido pois dentre os moldes já estudados na literatura, ele foi o que apresentou os resultados mais promissores. Isto se deve ao fácil acesso dos monômeros às α -cavidades, que são interconectadas tridimensionalmente a outras quatro α -cavidades.

O zeólito MCM-22⁴ (estrutura MWW) preparado em síntese estática apresenta uma morfologia singular, além de um sistema de canais interessante,

¹ FCC = Fluid Cracking Catalyst

² MWW = Mobil tWenty tWo

detalhado adiante. Devido a estas características e à ausência de trabalhos de química de anfitrião-hóspede com esta estrutura, o zeólito MCM-22 foi escolhido como molde principal para o estudo da produção de nossas peneiras moleculares de carbono.

A Figura 2 mostra as representações das células unitárias da estruturas MWW em orientação [100] e FAU em orientação [111].

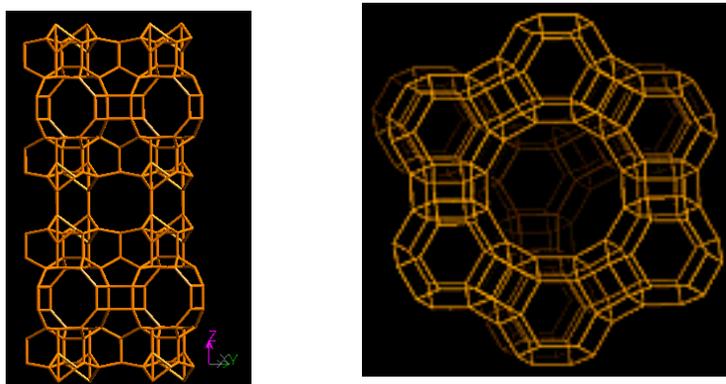


Figura 2: Células unitárias das estruturas MWW (esquerda) e FAU (direita).¹⁴

1.1.1 MCM-22

O zeólito MCM-22 foi sintetizado pela primeira vez em 1990, pelos pesquisadores da Mobil Oil Corporation.¹⁵ O material foi preparado por tratamento hidrotérmico de géis contendo tipicamente Na, Al e Si, mas que também podem ter B, Fe ou Ga no lugar do Al e Ge no lugar do Si. Embora muitas aminas cíclicas e heterocíclicas sejam capazes de orientar a formação do MCM-22,¹⁶ a hexametilenimina é a mais utilizada como agente direcionador estrutural (ADE).

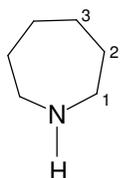
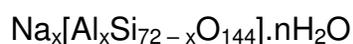


Figura 3: Estrutura da hexametilenimina (HMI). Os números 1, 2 e 3 indicam os átomos de carbono quimicamente distintos por RMN de ¹³C.

³ FAU = FAUjasita

⁴ MCM = Mobil Composition of Mater

O MCM-22 possui uma estrutura peculiar,¹⁷ que consiste em dois sistemas de canais independentes, ambos acessados por janelas de 10 membros TO₄ (T = Si ou Al). O primeiro sistema é constituído por canais senoidais bidimensionais de 10 membros, cujo diâmetro livre é de 0,40 x 0,59 nm¹⁸ e o segundo por empilhamento de supercavidades de doze membros, cujo diâmetro é de 0,71 nm e altura de 1,82 nm. Cada supercavidade se comunica com as supercavidades vizinhas por seis anéis de 10 membros, cujo diâmetro livre é de 0,40 x 0,54 nm¹⁸. A cela unitária tem simetria hexagonal e contém 72 átomos T, de maneira que sua composição química pode ser expressa como:



Os parâmetros refinados da cela unitária são $a = 1,411$ nm e $c = 2,488$ nm.

A Comissão de Estrutura da *International Zeolite Association* (IZA-SC) denominou essa topologia de MWW (Mobil tWenty tWo) e as supercavidades encontradas no zeólito MCM-22 foram denominadas cavidades MWW.¹⁹ A Figura 4 mostra a representação esquemática da estrutura do MCM-22 (A), da cavidade MWW (B) e da pequena estrutura de construção (C), através das quais a rede é construída.

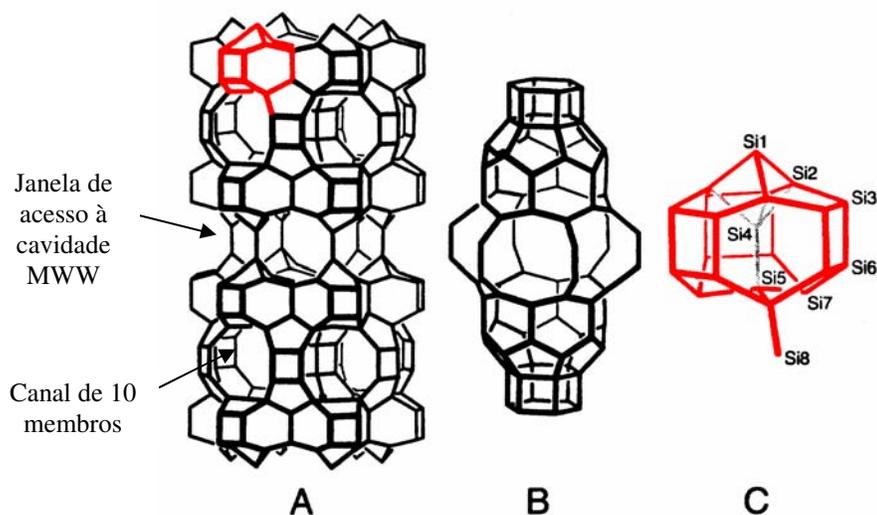


Figura 4: Representação esquemática da estrutura MWW: (A) representação completa mostrando as duplas camadas ligadas por pontes Si – O – Si, (B) a grande cavidade MWW, que está no centro da representação A e (C) a pequena estrutura de construção indicando os sítios T cristalograficamente distintos. Os átomos de oxigênio encontram-se aproximadamente no meio das arestas.¹⁹

A estrutura MWW é peculiar porque são poucos os exemplos de zeólitos contendo canais de 10 membros e supercavidades de 12 membros.

Uma das características mais interessantes deste novo zeólito é que sua estrutura tridimensional só se completa após calcinação. O material precursor obtido após o tratamento hidrotérmico é de natureza lamelar, onde cada lamela é constituída por uma dupla camada de arranjos da unidade da pequena cavidade, contendo o canal sinusoidal de 10 membros. A superfície de cada dupla camada é formada por semicavidades MWW, que durante a calcinação, se condensam via a formação de uma ponte $\text{Si}_1 - \text{O} - \text{Si}_1$, originando a cavidade MWW completa. Conseqüentemente, a superfície externa dos cristalitos de MCM-22 é rica nestas semicavidades, ou “taças” (Figura 5), que possuem propriedades zeolíticas.

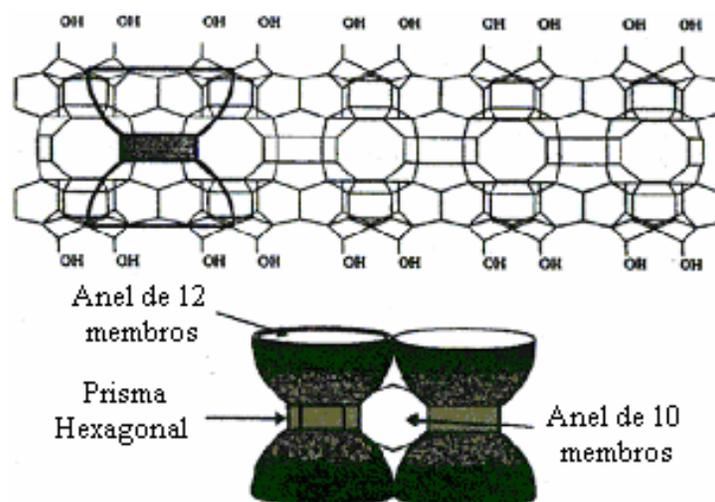


Figura 5: Representação esquemática das semicavidades na estrutura MWW.²⁰

No processo de síntese o MCM-22 formado apresenta cations H^+ e Na^+ como compensadores de carga na estrutura zeolítica. Essa carga negativa é gerada pela presença de Al^{3+} , substituintes do Si^{4+} na estrutura MWW. A presença de acidez (H^+) no zeólito se deve ao HMIH^+ , que ao ser calcinado, deixa seu próton ligado à estrutura inorgânica.

O zeólito MCM-22 apresenta altas capacidade adsortiva e áreas específicas determinadas pelo método BET de aproximadamente $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.¹⁵ O uso de diversos adsorbatos permitiu a determinação de outras propriedades dos zeólitos,

tais como distribuição de volume de poros, topologia dos canais, natureza dos sítios ácidos, etc. Muitas destas informações foram extremamente úteis, em especial porque antecederam os estudos de elucidação estrutural e foram ratificados por estes.¹⁷

A presença de anéis de 10 membros foi inicialmente sugerida com base nos dados de adsorção de cicloexano, sem contudo ser possível inferir dados sobre a dimensionalidade dos sistemas de canais do MCM-22.²¹

O volume de microporos do MCM-22 ($0,2 \text{ ml.g}^{-1}$), determinado por adsorção de Ar, H₂O e He, é maior que o do zeólito ZSM-5⁵ (zeólito de microporos médios) e intermediário aos dos zeólitos ZSM-12 e β (zeólitos de microporos grandes). Por outro lado o diâmetro de poros, medido pelo método Horvath-Kawazoe, é da ordem dos encontrados para a mordenita e o Y. A adsorção de mesitileno observada para o MCM-22 foi rápida e extensiva (8,5%), levando a pensar que existem neste zeólito aberturas de poros similares às encontradas em zeólitos de poros grandes.²² Entretanto, estes estudos não levavam em conta a presença das semicavidades abertas na superfície dos cristalitos, o que pode explicar os resultados obtidos com o mesitileno.

A distribuição de volume de poros, também obtido pelo método de Horvath-Kawazoe de fisissorção de argônio, mostrou dois picos distintos na região de 0,6 – 0,7 nm, coerente com os dois sistemas porosos propostos para o MCM-22.²³ Este desdobramento não foi observado ou mostrado anteriormente.

As isotermas características para o MCM-22 são mistas do tipo I e do tipo IV, onde se observa um primeiro patamar de adsorção nos microporos e segundo patamar que também apresenta uma histerese, devido à presença de mesoporos secundários, resultantes da forma de empilhamento das lamelas do material precursor.

Combinando resultados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), estudos adsorptivos e microcalorimétricos, Corma *et al.*²⁴ confirmaram a estrutura proposta para o zeólito MCM-22 e estimaram as dimensões dos canais. Os canais de 10 membros (10

⁵ ZSM = Zeolite Socony Mobil

MR) possuiriam diâmetro médio de $\approx 0,59$ nm, enquanto as supercavidades de 12 membros (12 MR) de $\approx 0,7$ nm.

Os resultados de difusão de hidrocarbonetos aromáticos foram condizentes com o esperado para a estrutura proposta do MCM-22.²⁵ Os desvios observados da segunda Lei de Fick, modificada para incluir a morfologia do cristal de MCM-22, foram associados à existência de grandes cavidades. A adsorção de xileno sugere a existência de cavidades de 12 membros. Estes estudos permitiram também propor um diâmetro máximo de 0,6 nm para os anéis de 10 membros.

Estudos de adsorção de alcanos, combinados com experimentos termogravimétricos, calorimétricos e de FTIR *in situ*, mostraram que os sítios preferenciais de adsorção ocorreriam nos canais senoidais bidimensionais de 10 membros.²⁶

Estudos de cinética de adsorção/dessorção do benzeno e o-xileno no zeólito MCM-22 indicaram a existência de 4 ou 5 sítios de adsorção importantes, originados por alumínio extra-reticular, alumínio reticular e por grupos silanol. No mesmo estudo, Wendelbo e Roque-Malherbe²⁷ mostraram que muitos dos estudos anteriores que sugerem a existência de canais de 12 MR na estrutura do zeólito MCM-22 foram induzidos pela existência de cavidades MWW abertas para a superfície.

Diversos estudos teóricos têm sido conduzidos para simular a adsorção e difusão de uma variedade de adsorbatos na estrutura MWW. O primeiro destes estudos foi conduzido por Corma *et al.*,²⁸ usando Dinâmica Molecular, acerca da difusão do n-heptano e 2-metil-hexano no isomorfo ITQ-1⁶ a 453 K. Nos canais de 10MR as moléculas de 2-metil-hexano ocupam posições fixas (de mínima energia) e não difundem, mostram somente um pequeno movimento de 0,5 nm nas intersecções dos canais, mas a difusão do n-heptano é muito mais favorecida. Nas supercavidades, ambos os adsorbatos preferem as regiões mais estreitas e podem difundir de uma semicavidade para outra, mas os cálculos não sugerem difusão através da janela de 10 membros entre as supercavidades, provavelmente

⁶ ITQ = Instituto Tecnológico Químico

devido ao baixo teor de adsorbatos e às temperaturas relativamente baixas usados na simulação.

Um estudo semelhante foi conduzido acerca da difusão do benzeno e propileno no ITQ-1 a 653 K.²⁹ Nos canais de 10 membros, enquanto o benzeno é fortemente impedido de difundir, apresentando uma pequena mobilidade em torno de posições de mínima energia, as moléculas de propileno difundem livremente. Nas supercavidades de 12 membros, o benzeno ocupa todas as posições geometricamente possíveis, mas passa mais tempo na parte central ou nos mínimos de energia em cada cavidade, próximos aos sítios Si_8 . Não se observa difusão intercavidades exceto a 853 K. Já as moléculas de propileno, apesar de possuírem a mesma difusividade intracavidade que o benzeno, também podem passar de uma supercavidade para outra.

As propriedades adsorptivas do ITQ-1 foram estudadas combinando resultados empíricos e simulações por computador, usando parafinas C_6 (linear e ramificadas) e aromáticos.³⁰ A adsorção de parafinas C_6 linear e mono-ramificada é rápida no ITQ-1 e mostra um limite de 4 moléculas por célula unitária. A simulação computacional indica que 3 moléculas estão na cavidade MWW e 1 molécula está nos canais sinusoidais de 10 membros. Ao contrário, a adsorção de parafinas C_6 bi-ramificadas é lenta e apenas 3 moléculas estão presentes por cela unitária (apenas na supercavidade). A adsorção de p-xileno é rápida e também apresenta um limite de 3 moléculas por cela unitária (duas na supercavidade e uma nos canais sinusoidais), mas a adsorção de etilbenzeno, apesar de moderadamente rápida, parece ser favorecida nos sítios externos dos cristais de MCM-22/ITQ-1.

A adsorção e a difusão do benzeno no ITQ-1 foram simuladas por dinâmica molecular e pelo Grande Canônico Monte Carlo³¹ e comparados aos resultados anteriores.²⁸ Os resultados mostram que o benzeno está adsorvido em quatro sítios ativos possíveis (Figura 6).

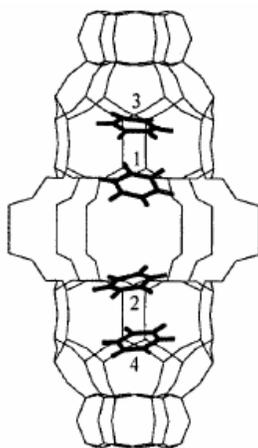


Figura 6: Sítios preferenciais de adsorção do benzeno na cavidade MWW.³¹

O sítio S_1 encontra-se no interior dos canais de 10 membros e S_2 a S_4 no interior da supercavidade. Nesta, onde o benzeno apresenta maior mobilidade (difusão intracavidade), as moléculas de benzeno preferem sítios S_2 e S_3 , onde adotam um estado sinérgico, isto é, um estado cooperativo de energia menor do que a soma das mínimas energias para cada sítio, indicando que estes sítios são capazes de produzir interações fortes entre aromáticos empilhados (paralelos).

Estudos realizados com o Grande Canônico Monte Carlo para tolueno, *o*-xileno e *m*-xileno³² mostram que o tolueno ocupa sítios ativos muito semelhantes aos ocupados pelo benzeno (Figura 6),³¹ já o orto- e meta-xileno não ocupam o sítio S_1 nos canais senoidais e preferem os sítios S_2 e S_3 na supercavidade. A comparação entre as isotermas simuladas e as experimentais para *o*- e *m*-xileno demonstram claramente a dificuldade de difusão intercavidades, especialmente para *o*-xileno. O cálculo das energias de ativação da migração através de janelas de 10 membros mostra que a barreira de potencial para *o*-xileno é significativamente maior que para *m*-xileno.

A influência das interações intermoleculares sobre a mobilidade do heptano nas supercavidades do ITQ-1 também foi estudada por dinâmica molecular.³³ A simulação mostra a possibilidade de existência de supercavidades contendo 1, 2 ou 3 moléculas de *n*-heptano. Nas cavidades onde há apenas 1 molécula de *n*-C₇ a mobilidade intracavidade é alta. Nas cavidades onde há 2 ou 3 moléculas a mobilidade intracavidade fica impedida, mas na cavidade com 3 moléculas, uma é forçada na direção das janelas de 10 membros, originando pelo menos uma

difusão intercavidades. Entretanto os cálculos não mostram energias de ativação importantes no processo e sim que esta terceira molécula apresenta uma orientação espacial adequada para a difusão.

Em um trabalho mais recente, pesquisadores belgas³⁴ estudaram o mecanismo de adsorção de *n*- e isoalcanos C₃-C₈ no zeólito MCM-22 usando técnicas cromatográficas a temperaturas entre 420 e 450 K. Os autores verificaram que as moléculas menores se alojam preferencialmente na entrada das supercavidades, maximizando a interação energética com o zeólito, que os alcanos mais longos residem na parte central da supercavidade e que os monoramificados são adsorvidos preferencialmente em relação aos isômeros lineares, fato originado pela vantagem entrópica da adsorção destas moléculas na cavidade MWW.

Usando a metodologia da minimização de energias, Waghmode *et al.*³⁵ estudaram a difusão de *o*-, *m*- e *p*-xileno mostrando que existe um máximo de energia de interação no centro da cavidade MWW e um mínimo no anel de 10 membros que interconecta as supercavidades. As energias de interação calculadas indicam que apesar das grandes dimensões das cavidades, existem barreiras de energia na difusão, justificando parcialmente os resultados catalíticos no desproporcionalmento de tolueno a xilenos.

Devido a sua estrutura complexa, com a presença das cavidades e semicavidades MWW, o zeólito MCM-22 combina propriedades dos zeólitos de poros médios e dos zeólitos de poros grandes.^{21,36,37} Outra importante característica que deve ser levada em consideração é que os canais são mutuamente independentes, ou seja, não se interconectam. Assim sendo, uma molécula reagente difundindo nos canais de 10 membros não pode passar para as supercavidades de 12 membros de um mesmo cristal, ou vice-versa. Conseqüentemente a distribuição de produtos para uma determinada reação catalítica (seletividade) é, freqüentemente, uma combinação das seletividades individuais obtidas em cada sistema de canais.³⁸

Na Figura 7 encontra-se a representação da estrutura do zeólito MCM-22 no plano XY e uma representação esquemática da projeção dos canais senoidais

na direção [001]. O diâmetro livre dos poros deste sistema de poros é $0,40 \times 0,59$ nm.¹⁸ Como podemos ver, este sistema de canais apresenta um alto grau de tortuosidade e existem vários caminhos difusionais possíveis, o que certamente influenciará as reações que ocorrem no interior destes canais.

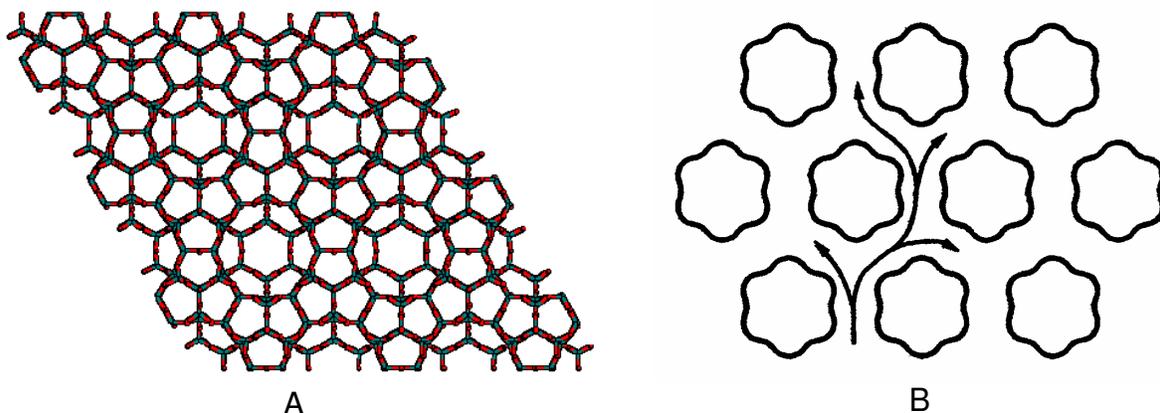


Figura 7: **A** - Projeção da estrutura MWW no plano (001). **B** - Representação esquemática da projeção na direção [001] em $z = 1/2$, mostrando os canais senoidais do zeólito MCM-22 e os possíveis caminhos difusionais.¹⁸

Por outro lado, a supercavidade MWW, cujas dimensões são $0,71 \times 0,71 \times 1,82$ nm, possuem espaço mais que suficiente para abrigar moléculas grandes, tais como aquelas formadas como estados de transição em um grande número de reações sobre os sítios ácidos do zeólito Y (estrutura FAU). Entretanto é preciso considerar que a difusão para dentro e para fora destas cavidades é limitada pela sua janela de acesso de 10 membros ($0,40 \times 0,57$ nm).¹⁷ Cada supercavidade é conectada a outras oito supercavidades, de modo que este sistema poroso também apresenta restrições difusionais importantes, que precisam ser consideradas no efeito de reações intrazeolíticas. De fato, as simulações computacionais pelos métodos da Dinâmica Molecular e pelo Grande Canônico Monte Carlo, revelam que a difusão intracavidade é mais favorecida que aquela intercavidades.²⁸⁻³⁵

1.1.2 O Zeólito Y

A estrutura do zeólito Y, Figura 8, também conhecido pelo nome do seu análogo natural faujasita, apresenta uma grande cavidade α conectada a outras quatro cavidades α em um arranjo tetraédrico, através de janelas de 0,74 nm.³⁹ Possui também, outras três cavidades conectadas: a cavidade sodalita (cavidade β), o prisma hexagonal e outra cavidade β . No entanto, as janelas de conexão entre as cavidades α e β , e entre o prisma hexagonal e a cavidade β , são de 0,6 nm e não permitem troca de matéria tão facilmente quanto entre as cavidades α .³⁹

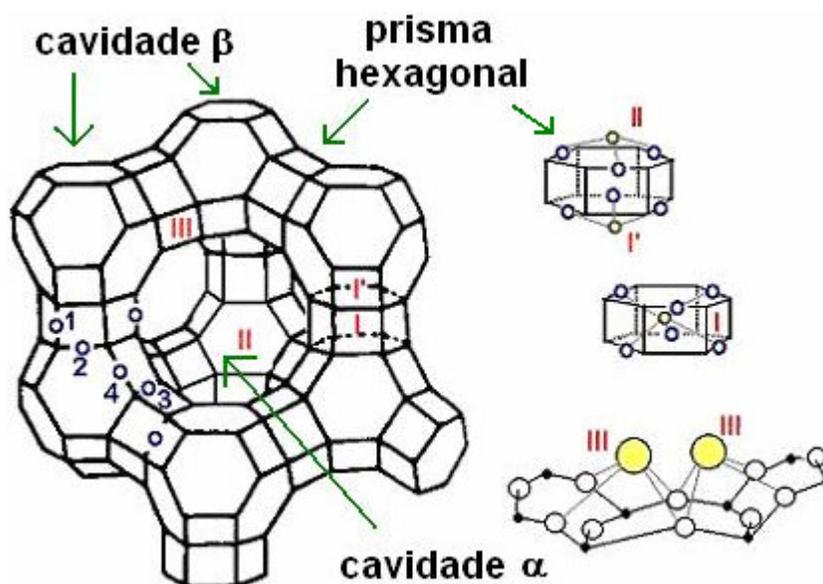


Figura 8: Estrutura do zeólito Y, adaptada da referência 14.

A presença de alumínio na estrutura do zeólito Y gera uma carga aniônica na rede que lhe confere propriedades de troca iônica, o que permite a inserção de variados cátions no interior das cavidades e canais da estrutura faujasítica. A geometria de interligação entre as α -cavidades, a propriedade de troca iônica e o diâmetro de abertura de poros do zeólito Y, permitiram a modificação do catalisador para o craqueamento do petróleo, aumentando enormemente a eficiência do processo FCC.

A difusão de hidrocarbonetos aromáticos sobre a estrutura do zeólito Y (ilustração simbólica na Figura 9) foi estudada por Fuess e colaboradores⁴⁰ por

cálculos de mecânica molecular e difratometria de raios-X com refinamento Rietveld. Nesse trabalho verificou-se que as rotas difusionais de mínima energia dos diferentes adsorbatos estudados, benzeno, tolueno, os xilenos, mesitileno, anilina, *m*-nitroanilina e *m*-dinitrobenzeno variam basicamente em função da polaridade. Os sítios preferenciais de adsorção das moléculas apolares são comandados pela relação entre a geometria das cavidades e as dimensões dos adsorbatos. Para as moléculas com substituintes retiradores de elétrons a adsorção ocorre em posições que privilegiem a ligação de hidrogênio com oxigênios da rede.

Ellison⁴¹ relacionou o efeito da coadsorção de água na mobilidade de hidrocarbonetos poliaromáticos no interior do zeólito KY por espectroscopia de absorção transiente, observando a extinção dos estados triplete excitados do pireno, fenantreno e naftaleno após a excitação por pulso laser. O número de moléculas de águas coadsorvidas por supercavidade é de até aproximadamente 4, coincidente com o número de moléculas infiltradas nas cavidades sodalita. O estudo verificou que a presença de pequenas quantidades de água aceleram consideravelmente a taxa de difusão controlada de poliaromáticos em relação ao zeólito KY desidratado, principalmente para o naftaleno e para o fenantreno.

Um estudo de dinâmica molecular para a adsorção e difusão de benzeno nas estruturas FAU, MFI⁷ e a MWW foi realizado recentemente por Rungsisrisakun *et al.*,⁴² considerando de uma até 16 moléculas por supercavidade. As funções de energia potencial foram construídas de modo semi-empírico, utilizando dados energéticos experimentais. Os autores verificaram que conforme aumenta o número de moléculas nas supercavidades, aumenta a energia de adsorção do benzeno no zeólito assim como a atração intermolecular entre o benzeno e o coeficiente de difusão diminui. O comportamento difusional observado mostrou que apenas nas estruturas FAU e MWW ocorre a difusão intercavidades e no caso do zeólito Y as moléculas de benzeno preferem se acomodar paralelamente à cavidade sodalita, acima do prisma hexagonal.

⁷ MFI = Mobil FIve

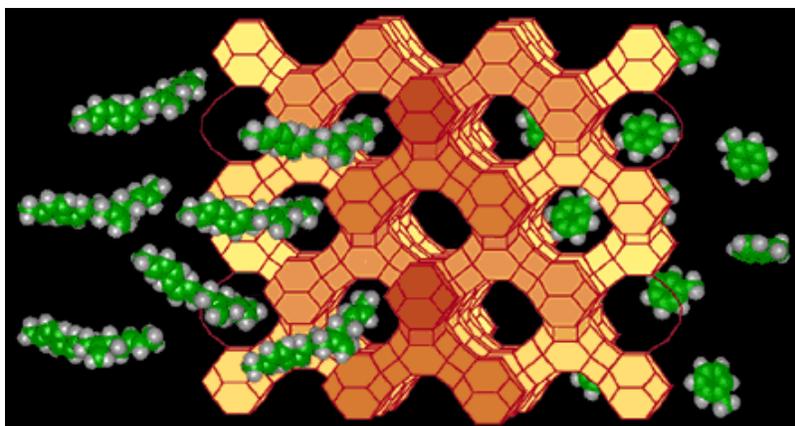


Figura 9: Difusão de aromáticos pela estrutura faujasítica.⁴³

Do modo geral, a difusão de moléculas no interior das estruturas de materiais porosas é determinada pelo diâmetro de poro (Figura 10), pela concentração do adsorbato e pela temperatura.⁴⁴ Para os zeólitos a difusão é denominada configuracional e possui uma variação grande na difusividade dos adsorbatos e na energia de ativação em função de uma pequena variação no diâmetro de poros.

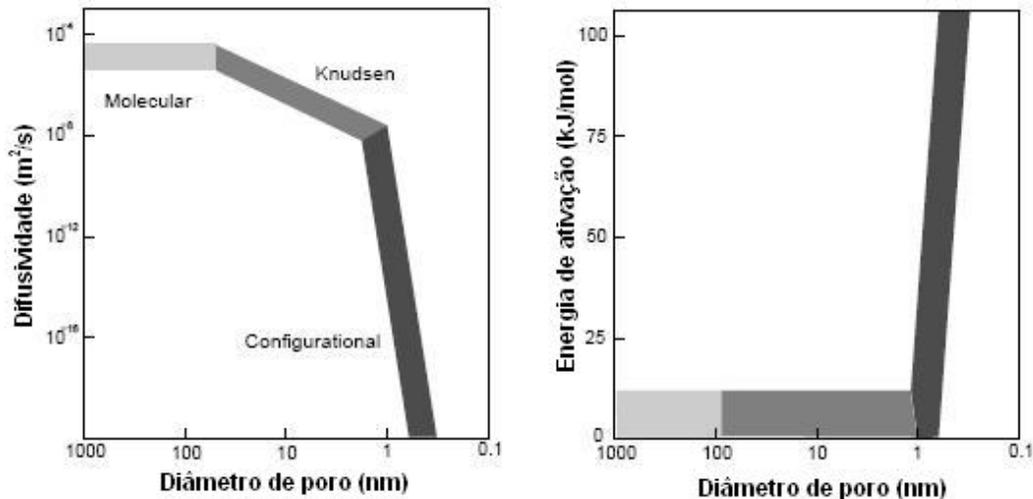


Figura 10: Efeito do tamanho de poro na difusibilidade e na energia de ativação da difusão.⁴⁴

A difusão dos monômeros no interior dos canais e cavidades dos zeólitos é de extrema importância para a formação dos materiais gerados a partir das polymerizações intrazeolíticas, possibilitando a previsão do arranjo estrutural formado, antes e depois da remoção da fase inorgânica.

1.2 Síntese de Carbonos Porosos – Estado da Arte

Materiais porosos de carbono com alta área superficial ($>2500 \text{ m}^2/\text{g}$) são conhecidos há muito tempo. Eles possuem uma distribuição de diâmetro de poros relativamente fina e foram denominados por Drago⁴⁵ de materiais ultramicroporos.

Com o objetivo de preparar materiais carbonáceos porosos com estreita distribuição de poros, semelhantes àquelas dos zeólitos, Enzel e Bein⁵ introduziram o uso de *templates* ou moldes zeolíticos na síntese destes materiais. Eles utilizaram o zeólito Y como direcionador da estrutura e acrilonitrila como fonte de carbono.

Posteriormente Wu e Bein⁴⁶ realizaram um procedimento similar usando o sólido mesoporoso MCM-41 para a polimerização da acrilonitrila em seus canais, produzindo filamentos altamente ordenados de ordem nanométrica.

O método de preparação de materiais de carbono com porosidade controlada, utilizando peneiras moleculares inorgânicas como moldes, consiste, primeiramente, na infiltração ou impregnação da estrutura inorgânica com um precursor orgânico, geralmente um monômero que sofrerá polimerização *in situ* (Figura 11). Em seguida, o compósito formado é pirolizado e, então, é efetuada a eliminação do molde. O material carbonáceo obtido é uma réplica inversa do molde utilizado e sua porosidade a réplica daquela do esqueleto inorgânico.

Desta forma, diferentes estruturas de carbono podem ser preparadas dependendo do tipo de estrutura inorgânica utilizada. De fato, várias estruturas zeolíticas microporosas foram estudadas, entre elas a do zeólito Y, β , L,^{47,48} mordenita e ZSM-5.⁴⁹ Os resultados desses estudos mostraram que, embora todas as estruturas zeolíticas levem à obtenção de carbonos porosos, o zeólito Y é o que melhor direciona a estrutura de carbono com alta porosidade e regularidade estrutural,⁴⁷ provavelmente devido ao tamanho de poro de acesso às α -cavidades (0,78 nm)⁵⁰ e ao seu sistema tridimensional de cavidades conectadas.

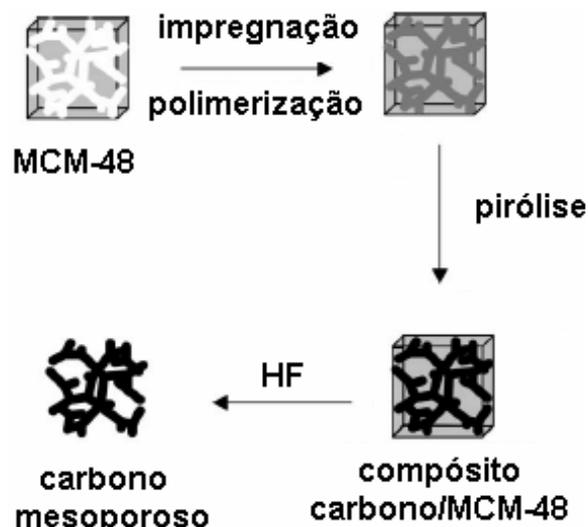


Figura 11: Esquema do processo de síntese de peneiras moleculares de carbono a partir do template inorgânico.⁵¹

O zeólito Y pode promover a formação de estruturas de carbono com área superficial de até 4100 m²/g e com volume de microporos de 1,8 cm³/g.⁵² A peneira molecular de carbono, no entanto, apresenta somente um sinal intenso e fino de difração de raios-X em aproximadamente 6° 2θ que corresponde ao espaçamento dos planos {111} do zeólito Y, também observado por microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (Figura 12) em um trabalho anterior bastante similar.⁵³

Estes materiais apresentaram propriedades ferromagnéticas entre 30 e 300 K, que provavelmente estão relacionadas à presença de clusters isolados de carbono e sugere a existência de transição do tipo percolativa com o abaixamento da temperatura. Em altas temperaturas foi observado que o ferromagnetismo deve-se à existência de camadas gráficas do material.⁵⁴

Utilizando outra estratégia de síntese Fuertes e Tartaj⁵⁵ produziram carbonos porosos contendo partículas de óxido de ferro com características superparamagnéticas, com áreas superficiais acima de 1600 cm²/g e volume de poros acima de 1,0 cm³/g. Estes materiais podem ser facilmente manipulados a partir de um campo magnético externo e poderão ser aplicados futuramente na separação de biomoléculas.

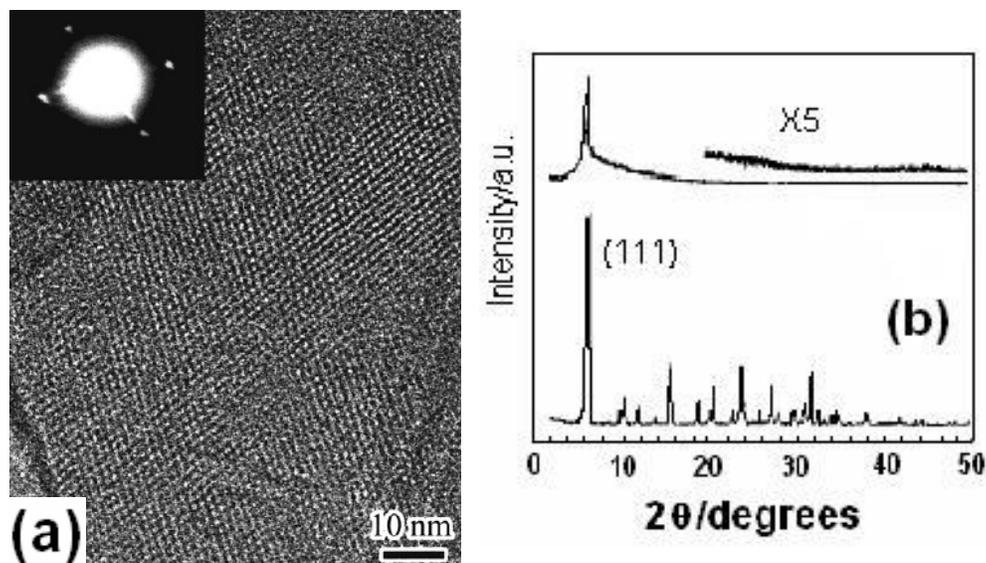


Figura 12: (a) imagem de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução do carbono microporoso preparado por Tomita.⁵³ (b) Difratograma de raios-X do zeólito Y e do carbono obtido.

Desde o trabalho de Bein,⁵ vários pesquisadores vinham trabalhando na síntese de peneiras moleculares de carbono microporosas. Apesar dos grandes avanços, um material com um difratograma de raios-X bem resolvido não havia sido preparado até que Parmentier⁵⁶ e colaboradores relataram a produção deste material a partir da estrutura EMT,⁸ utilizando álcool furfúrico como fonte de carbono seguido da deposição de vapor químico de propileno e tratamento térmico sob atmosfera de argônio a 1173 K. O material apresentou volume de microporos de 1,8 cm³/g e ausência de mesoporos e um difratograma de raios-X do pó com três sinais bem resolvidos.

Da mesma forma que há grande interesse no desenvolvimento de peneiras moleculares mesoporosas inorgânicas, investe-se cada vez mais no desenvolvimento de peneiras moleculares de carbono com dimensões de poros na região da mesoporosidade (2 a 50 nm).

Ryoo e colaboradores⁵¹ foram os primeiros a sintetizar um material carbonáceo mesoestruturado, denominado CMK-1,⁹ a partir da peneira molecular MCM-48 utilizando sacarose como fonte de carbono. O CMK-1 apresentou área

⁸ EMT = Elf Mulhouse Two = EMC-2 = Elf Mulhouse Chimie

⁹ CMK = Carbon Material from Korea

BET de $1380 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e diâmetro de poro de 3 nm. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostraram que o material carbonáceo possui um arranjo regular de poros (Figura 13), enquanto a microscopia eletrônica de varredura indicou que a estrutura de carbono retém a morfologia dos cristais do molde inorgânico.

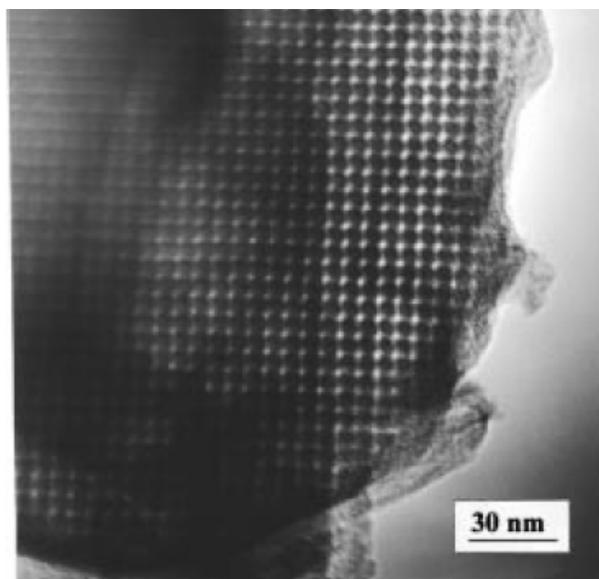


Figura 13: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do CMK-1.⁵¹

Estudos adicionais utilizando cálculos de funções de densidade contínua possibilitaram a obtenção de um padrão de raios-X calculado com o qual o perfil obtido experimentalmente para o material CMK-1 estava em concordância.⁵⁷

Barata-Rodrigues e colaboradores⁵⁸ também mostraram a possibilidade de obtenção de peneiras moleculares de carbono a partir da argila bentonita, do zeólito β e da peneira [Al]-MCM-48, utilizando álcool furfurílico como precursor de carbono. No entanto, a peneira de carbono obtida a partir de [Al]-MCM-48 apresentou um padrão de difração de raios-X diferente daquele da estrutura CMK-1 e que indicou menor grau de ordem estrutural, mesmo tendo sido preparada a partir do mesmo [Al]-MCM-48 usado para preparar a CMK-1. Esta observação foi atribuída ao fato da estrutura do [Al]-MCM-48 ser formada por dois sistemas giróides que se enovelam mas não se conectam (Figura 14). O material carbonáceo obtido neste trabalho é a réplica destes dois sistemas enovelados

enquanto no CMK-1 os giróides não o são por isso a diferença nos padrões de raios-X⁵⁸.

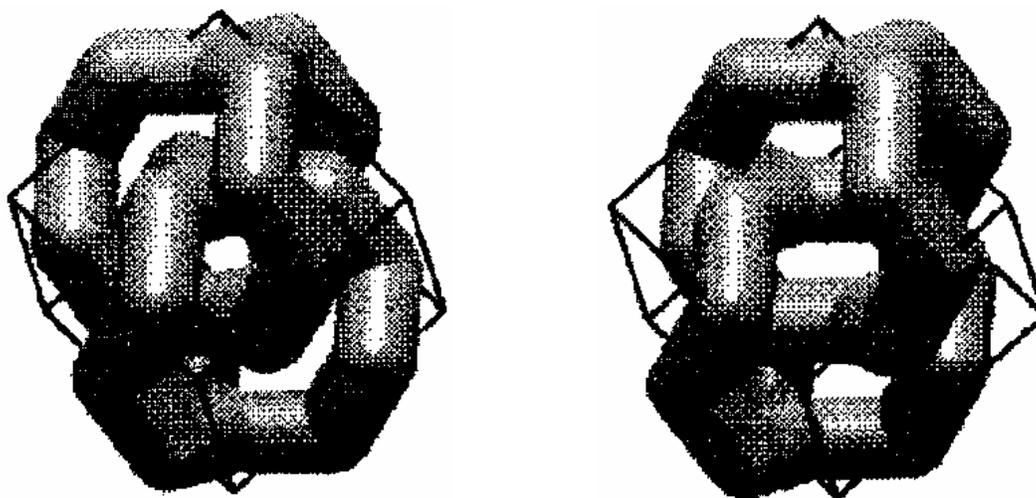


Figura 14: Formas giroides dos canais da estrutura MCM-48.⁵⁸

Uma revisão sobre a síntese de estruturas mesoporosas obtidas através da replicação de outras estruturas foi escrito por Yang e Zhao,⁵⁹ que correlacionaram as fontes de carbono, os moldes inorgânicos utilizados e as variações na metodologia de preparação das peneiras moleculares com o controle da morfologia e da estrutura das paredes nos materiais carbonáceos obtidos. A Figura 15 mostra um esquema geral da variedade carbonos micro- e mesoporosos produzidos a partir de peneiras moleculares inorgânicas.

Outros trabalhos têm focalizado a influência de diferentes fontes de carbono utilizadas no material carbonáceo obtido. Um precursor que tem chamado atenção pelo fato de ser utilizado no preparo de fibras de carbono é o piche de petróleo.⁶⁰

Li e Jaroniec⁶¹ relataram a síntese de carbono mesoporoso a partir de sílica gel e piche. A fase carbonácea obtida apresentou área BET de 680 m².g⁻¹, tamanho de poro de 7 a 10 nm, e praticamente nenhuma microporosidade. Estes resultados são interessantes para a aplicação destes materiais em adsorção de moléculas de grandes dimensões e separação cromatográfica.

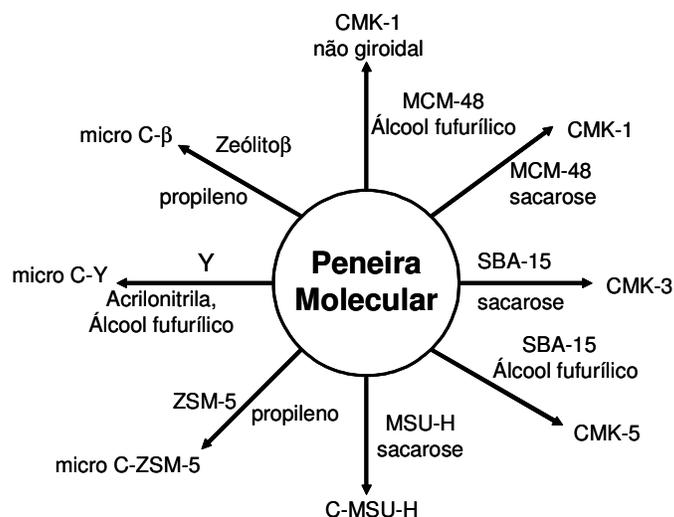


Figura 15: Peneiras moleculares de carbono e seus respectivos moldes inorgânicos.

Em outro trabalho Jaroniec *et al.*⁶² mostraram os procedimentos de síntese de peneiras moleculares mesoporosas a partir da mistura de piche ou outras fontes de carbono com sílica coloidal. A mistura é aquecida para formar o compósito sílica/carbono que é pirolisado a altas temperaturas sob atmosfera denitrogênio e do qual a matriz inorgânica é removida por extração básica ou ácida. Os carbonos produzidos apresentaram poros uniformes de 5 nm a 1 µm, contendo 1-2 % de microporos, alta área superficial e volume de poros entre 0,9 e 1,6 cm³/g.

Vix-Guterl e colaboradores⁶⁰ também utilizaram o piche de petróleo para a obtenção de carbono mesoporoso utilizando os templates MCM-48 e SBA-15.¹⁰ Os carbonos mesoporosos obtidos de MCM-48 e SBA-15 apresentaram área BET de 954 e 923 m².g⁻¹ respectivamente. Comparando-se com outros carbonos mesoporos preparados a partir de impregnações em solução com outros precursores, estes materiais apresentam menor formação de microporos e apresentaram estabilidade térmica superior a 1373 K.

Além do estudo da síntese de peneiras moleculares de carbono, a natureza e modificação da funcionalização de suas superfícies,⁶³ bem como a quantificação destes grupos é de vital importância, visto que várias aplicações dependem da

¹⁰ SBA = Santa BArbara

presença destes grupos.⁶⁴ Para isto métodos espectroscópicos utilizando espectroscopia de fotoelétrons (XPS)⁶⁵ e FTIR,⁶⁶ mas também titulação potenciométrica⁶⁷ foram desenvolvidos e já são bem aceitos pela comunidade científica para estes fins.

1.3 Aplicações Reais e Potenciais das Peneiras Moleculares de Carbono

Os materiais de carbono são utilizados em uma grande variedade de aplicações, da nanotecnologia aos processos de purificação. As formas naturais que incluem o carvão, o diamante e o grafite são utilizadas há séculos para diversas finalidades, tais como a produção de energia, a fabricação de ferramentas de corte com alta dureza e a produção de eletrodos; novas aplicações vem sendo desenvolvidas a cada dia. Materiais carbonáceos na forma sintética, tais como o carbono vítreo, os nanotubos de carbono e os fulerenos vem sendo exaustivamente pesquisados, visando o desenvolvimento de propriedades como condutividade, resistências térmica e mecânica, introdução de sítios ativos em reações catalíticas e porosidade, que permitem sua utilização em diversas aplicações.⁶⁸ A porosidade é um fator importante em muitas aplicações, visto que altos valores de área superficial interna e de volume de poro, bem como o controle sobre o diâmetro médio de poros permitem a realização de reações e processos adsorptivos e difusionais seletivos mais eficientes. O carbono vítreo por exemplo tem baixa porosidade, daí seu reduzido espectro de aplicações. Outros tipos de carbono poroso, tais como o carbono ativado, foram usados extensivamente como agentes da separação e suportes para catalisadores devido às suas áreas superficiais elevadas.⁶⁹ O carbono macroporoso (que contém um número considerável de poros maiores que 100 nm) também é conhecido, mas seu uso é limitado em muitas aplicações devido à sua área de superfície baixa.⁷⁰

A seguir são apresentadas as principais utilizações destes carbonos em processos científicos e tecnológicos já descritas na literatura.⁶⁸

O problema de formação de lítio dendrítico no processo de carga das baterias recarregáveis de lítio foi resolvido pela Sony com utilização de estruturas hospedeiras de carbono que adsorvem e desorvem lítio reversivelmente em baixos potenciais eletroquímicos.⁷¹ Esse problema gerava preocupações quanto à segurança e duração dos ciclos de carga e descarga restringindo seu uso como células primárias. A troca do lítio metálico pelo sistema intercalado Li/C diminuiu a densidade de energia, mas aumentou a duração dos ciclos e a segurança dessa baterias.

As peneiras moleculares de carbono obtidas a partir dos zeólitos Y, β e ZSM-5 foram avaliadas quanto as suas capacidades de carga/descarga de lítio, no entanto, os resultados não são ainda tão promissores quanto aos sistemas convencionais de Li/C já utilizados em baterias de lítio.⁷¹

O armazenamento de hidrogênio de forma segura e em recipientes de pequenas dimensões é desafio cuja superação estabelece um novo patamar tecnológico, visto que o risco de explosões associado ao hidrogênio sob altas pressões e conseqüentemente a dificuldade de sua manipulação são os principais empecilhos de sua utilização como combustível em equipamentos móveis. A possibilidade de adsorção e armazenamento deste gás em carbonos porosos surgiu como uma possibilidade para contornar esses problemas. Pensando nisto Gadiou *et al.* estudaram a influência das propriedades texturais na adsorção de hidrogênio em carbonos ordenados mesoestruturados⁷² e verificaram que nas condições em que foram medidas, 77 K com pressões entre 0,1 e 1MPa o melhor resultado foi obtido com o material formado a partir da sacarose como precursor de carbono. O percentual em massa de hidrogênio adsorvido foi proporcional à quantidade de microporos contidos nos carbonos preparados, principalmente na região de microporos, com diâmetro entre 1 e 2 nm.

Pesquisadores de Stuttgart⁷³ avaliaram a adsorção de hidrogênio à temperatura ambiente em diferentes materiais carbonáceos comerciais. Todos os materiais apresentaram propriedades adsortivas similares, com uma cinética rápida e completamente reversível para os processos de fisissorção das moléculas de hidrogênio na nanoestrutura de carbono. A 77 K as isotermas de

adsorção dos materiais seguem o modelo de Langmuir. Na temperatura ambiente a capacidade de armazenamento é uma função linear da pressão. Uma relação linear entre a área específica e a quantidade de hidrogênio armazenado foi observada para todos os materiais, independente da natureza química do material de carbono.

A utilização de carbonos porosos ordenados obtidos pela técnica de replicação em aplicações de armazenamento eletroquímico de hidrogênio e como supercapacitores foram estudadas por Vix-Guterl e colaboradores,⁷⁴ que observaram dependências lineares entre a quantidade de microporos com diâmetro menor que 0,7 nm com a capacitância e também com a quantidade de hidrogênio eletroquimicamente armazenado. Isto indica claramente que a maior parte das duplas camadas elétricas são carregadas com íons não solvatados e que os microporos determinam a capacidade de armazenamento de hidrogênio.

É importante ressaltar que os carbonos microporosos com maior organização estrutural e melhores parâmetros texturais^{52,56} ainda não foram estudados quanto a sua capacidade de armazenamento de hidrogênio. Considerando os trabalhos de Gadiou⁷² e Vix-Guterl,⁷⁴ podemos esperar que estes materiais apresentem desempenho superior aos materiais já testados.

Também no campo da adsorção de espécies biológicas, as peneiras moleculares de carbono tem apresentado resultados interessantes, bem como na utilização destes materiais para a produção de biosensores.

Hartmann e colaboradores⁷⁵ estudaram a adsorção do citocromo c em diferentes peneiras moleculares de carbono obtidas com o molde SBA-15. Os diferentes carbonos porosos foram sintetizados em moldes cujos diâmetros de poros foram modulados durante a síntese. A adsorção de citocromo c vêm sendo amplamente estudada devido ao seu grande potencial de aplicação no campo de biosensores e catálise enzimática.⁷⁶

A adsorção de citocromo c máxima foi observada no carbono com área BET de $1250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e diâmetro de poro de 4,3 nm.⁷⁵ A quantidade de citocromo c adsorvido também é muito influenciada pelo pH do meio, sendo o valor máximo encontrado ($18,5 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) em pH igual a 9,6, próximo do valor do ponto isoelétrico

do citocromo c (pI = 9,8) o qual indica o ponto onde a carga líquida do mesmo é próxima de zero. Trabalhos recentes mostraram que carbonos mesoporosos também funcionam de modo eficaz na adsorção de vitaminas B12⁷⁷ e E,⁷⁸ que aumenta conforme o aumento da área superficial e do volume de poro. Estes resultados mostram o grande potencial de aplicação dos carbonos mesoporos nos processos de adsorção e separação de moléculas como proteínas e vitaminas.

Sotiropoulou *et al.*⁷⁹ estudaram a imobilização e estabilização de enzimas em uma matriz de carbono poroso para o desenvolvimento de biosensores com maior estabilidade operacional. Os autores observaram uma considerável diminuição na lixiviação das proteínas na membrana do biosensor para a solução teste, bem como um drástico aumento na estabilidade operacional do biosensor resultante.

Um estudo detalhado da adsorção de lisozima em peneiras moleculares de carbono com variados diâmetros de poro foi realizado por pesquisadores japoneses⁸⁰ que observaram a dependência da quantidade de enzima adsorvida no pH da solução, que apresentou adsorção máxima próxima ao ponto isoelétrico da proteína (pI ~11), sugerindo que a supressão da repulsão elétrica entre as enzimas comanda o processo de adsorção, que também é influenciado pelo diâmetro e volume de poro dos carbonos utilizados. A estrutura dos adsorventes após o processo de adsorção foi mantida e confirmada por difração de raios-X e adsorção de N₂ e a presença da lisozima nos carbonos porosos foi confirmada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os resultados indicaram que carbonos nanoporosos possuem estabilidade em água superior a materiais de sílica nanoporosa e são mais apropriados para o uso como adsorventes para biomateriais.

Utilizando processos análogos ao de produção dos carbonos porosos ordenados, recentemente os pesquisadores começaram a utilizar a peneiras moleculares de carbono para produção de outras peneiras de composições variadas.

Um trabalho interessante mostra a obtenção de uma nova peneira molecular a partir do carbono mesoporoso CMK-1.⁸¹ Nesse trabalho, a peneira

molecular de carbono obtida por replicação da estrutura MCM-48 é utilizada como molde para uma estrutura silícica por impregnação de seus poros com um precursor, o tetraetoxiortosilano (TEOS), e em seguida, exposição ao vapor de HCl e finalmente remoção do molde de carbono por calcinação. O material obtido, denominado HUM-1,^{11,81} apresenta um padrão de difração semelhante ao do CMK-1, e sem precedentes em materiais mesoporosos silícicos. Seu padrão de raios-X indica que os canais estão em arranjo cúbico e que não apresentam interpenetração como na estrutura MCM-48. O HUM-1 apresentou área BET de 472 m²/g e poros de 4,21 nm de diâmetro.

Em seguida Jaroniec e colaboradores⁸² produziram outra peneira molecular de carbono a partir do HUM-1, utilizando divinilbenzeno como fonte de carbono. O material obtido apresentou apenas dois sinais no difratograma de raios-X, menor área BET que o CMK-1, porem maior volume de poros (Figura 16).

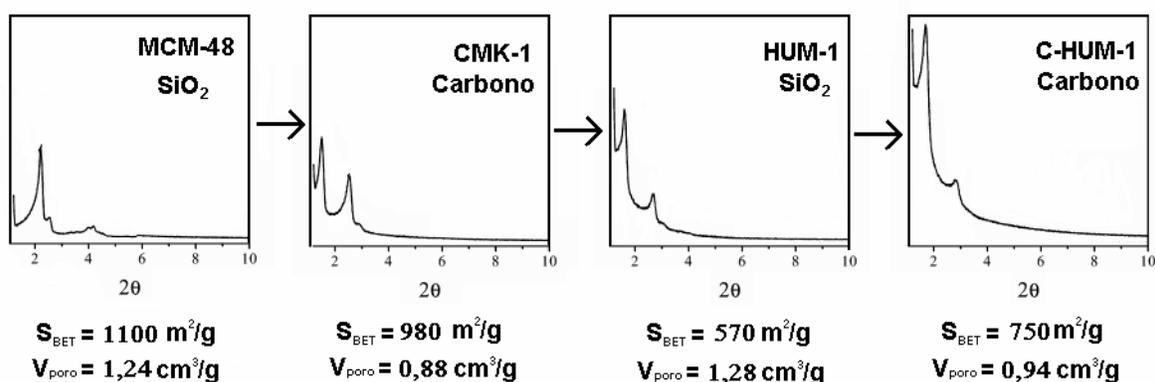


Figura 16: Esquema de replicações sucessivas a partir do MCM-48.⁸²

Outro trabalho que utilizou uma peneira molecular de carbono (CMK-3) como molde para a produção de um material poroso ordenado de silício foi realizado por Kang *et al.*,⁸³ que utilizou uma fonte de silício mais barata (Na₂SiO₃), obtendo um material mais ordenado que o SBA-15 (molde do CMK-3), com área superficial de 685 m²/g, volume de poros de 0,90 cm³/g diâmetro de poro de 6,4 nm, valores ligeiramente inferiores ao SBA-15.

¹¹ HUM = Hannam University Mesostructure

Posteriormente o mesmo grupo de pesquisa produziu toda uma família de óxidos metálicos mesoporosos a partir da replicação do CMK-1.⁸⁴ A tabela 1 mostra os parâmetros texturais e a estrutura de rede dos óxidos obtidos.

Tabela 1: Parâmetros texturais e estruturais dos materiais obtidos por Kang.⁸⁴

Materiais	Estrutura de rede	S_{BET}^a (m ² /g)	V_p^b (cm ³ /g)	D_p^c (nm)
Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃	368	0,79	5,4
TiO ₂	Rutilo	142	0,71	8,8
ZrO ₂	Tetragonal	74	0,21	11,4
V ₂ O ₅	Ortorrômbico	248	0,99	2,4
MoO ₃	Ortorrômbico	320	0,23	2,4
WO ₃	Ortorrômbico	146	0,66	3,6
Fe ₂ O ₃	Cúbico	130	0,77	3,1
MnO ₂	Tetragonal	64	0,30	2,4

^a S_{BET} = área superficial, ^b V_p = volume de poros, ^c D_p = diâmetro de poros.

Também utilizando o CMK-3 como molde, o óxido de magnésio mesoporoso ordenado foi sintetizado por Roggenbuck e Tiemann.⁸⁵ O material produzido apresentou alta estabilidade térmica e estreita distribuição de poros, em torno de 5,6 nm, apresentando área BET de 306 m²/g e volume de poro de 0,51 cm³/g (Figura 17). Estes materiais são potenciais catalisadores básicos, por exemplo, em reações de hidrogenação/desidrogenação e adições aldólicas.⁸⁶

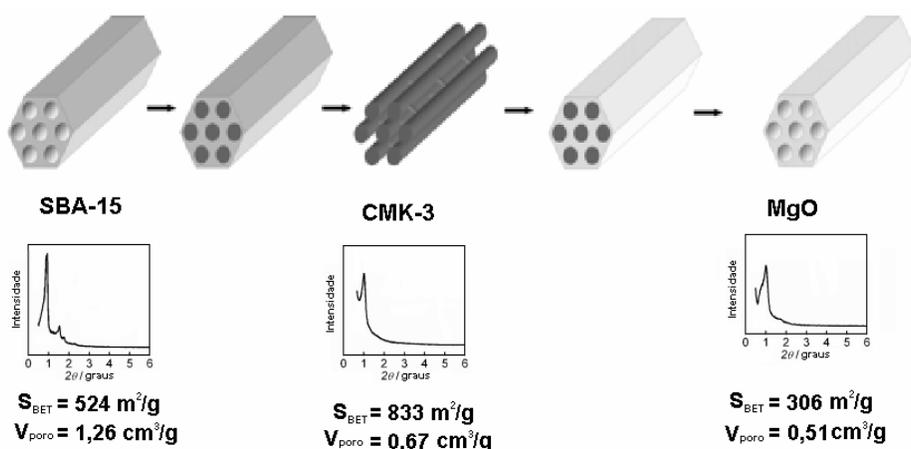


Figura 17: Esquema de replicações para a formação do óxido de magnésio mesoporoso ordenado.⁸⁵

Outra área onde as peneiras moleculares de carbono tem sido utilizadas é como suporte para catalisadores utilizados em eletrodos de células a combustível.

As células a combustível (Figura 18) têm-se mostrado uma alternativa interessante na solução dos problemas da geração de energia elétrica limpa com razoável eficiência apresentando ainda grandes possibilidades em relação à conversão de energia no futuro.⁸⁷

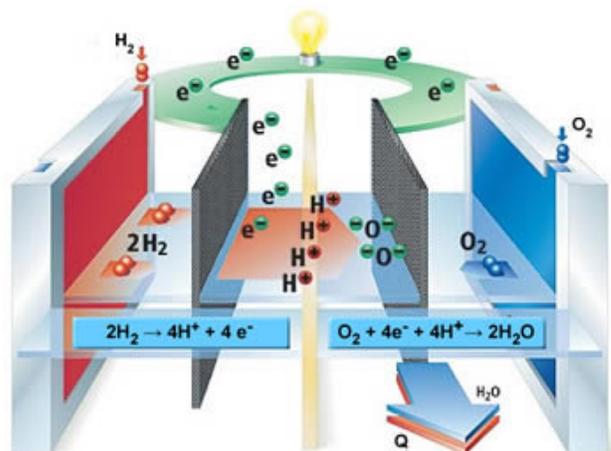


Figura 18: Representação esquemática de uma célula a combustível.⁸⁷

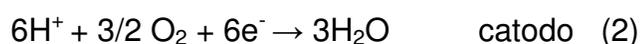
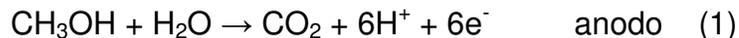
Sabe-se que algumas substâncias orgânicas são consideradas combustíveis promissores para alimentar conversores eletroquímicos de energia. Estas substâncias são oxidadas no ânodo, enquanto oxigênio puro ou proveniente do ar é reduzido no cátodo, em células galvânicas, sem produção de poluentes nocivos à saúde, gerando corrente de forma limpa e eficiente. As eletrocatalises do metanol, etanol, ácido fórmico, formaldeído e etilenoglicol são temas de grande interesse, justificado pela procura de novos sistemas conversores de energia mais eficientes e menos poluentes.⁸⁸

Na última década houve um grande avanço tecnológico, sendo as células a combustível a tecnologia mais promissora para aplicações móveis, gerando energia elétrica com emissão zero pela utilização do hidrogênio como combustível.⁸⁹

Acompanhando-se o desenvolvimento histórico das células a combustível, nota-se que desde a década de sessenta procura-se elevar a densidade de

potência das células e diminuir a quantidade de metais nobres utilizados como eletrocatalisadores, reduzindo assim os custos das células. Além disso, experimenta-se, atualmente, a utilização de um combustível primário líquido em substituição ao hidrogênio, como, por exemplo, o metanol.⁹⁰ O uso de combustíveis líquidos apresenta vantagens em relação aos combustíveis gasosos, como, fácil armazenamento e distribuição.

São mostradas abaixo as reações que ocorrem em uma célula à combustível de metanol, lembrando que os prótons que são formados no anodo, migram para o catodo através da membrana semipermeável, o que cria uma corrente de elétrons em direção ao catodo pelo circuito externo, que gera a energia elétrica da célula (Figura 18).



Um trabalho bastante representativo sobre a utilização de carbonos porosos como suportes para catalisadores de célula a combustível de metanol direto foi realizado por pesquisadores de Singapura.⁹¹ O material foi preparado a partir da deposição de vapor químico de benzeno nos mesoporos do SBA-15 silícico e posterior pirólise. O carbono obtido apresentou área BET de 743 m²/g, volume de poro de 0,89 cm³/g, diâmetro médio de poro de 3,7 nm e paredes entre poros com 6,4 nm de espessura, com uma estrutura hexagonal altamente ordenada, comprovada por difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão. Espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão com emissão de campo revelaram o caráter grafítico das paredes do carbono produzido. Em seguida a platina foi depositada na forma de nanopartículas nos canais da peneira molecular de carbono e através de voltametria cíclica foram caracterizadas as propriedades eletroquímicas do catalisador na oxidação de metanol à temperatura ambiente. Os resultados obtidos foram comparados aos apresentados por um catalisador comercial e apresentaram uma densidade de corrente até 2,2 vezes maior, que se deve à presença de mesoporos ordenados que contribuem facilitando o transporte do metanol e os produtos de sua oxidação.

2. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo estudar a produção de peneiras moleculares de carbono microporosas por processos de replicação dos zeólitos Y e MCM-22, com estruturas FAU e MWW respectivamente. Foi também objetivo deste trabalho estudar a influência da natureza do precursor de carbono (fenol, álcool furfurílico e acrilonitrila), da temperatura de pirólise e do método de extração da matriz inorgânica (ácida ou alcalina, com aquecimento e/ou agitação), observando como cada fator influi na formação e regularidade da estrutura de carbono obtida.

3. Parte Experimental

3.1. Preparação dos Moldes Inorgânicos.

3.1.1 Síntese do zeólito MCM-22

O zeólito MCM-22 foi preparado seguindo o procedimento já descrito por nosso grupo de pesquisa.⁹²⁻⁹⁴ Adicionou-se $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (*Merck*) a uma solução aquosa $0,55 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH (*Merck*), sob agitação mecânica (100 rpm), e esperou-se 20 min para sua completa dissolução. Em seguida, adicionou-se 10 mL de hexametilenoimina (*Aldrich*) a um fluxo de 250 mL/min , e após este, adicionou-se 8,9g de sílica Aerosil 200 (*Degussa*), cerca de 296 mg/min . O gel de síntese obtido foi envelhecido por 30 min sob agitação mecânica (100 rpm), à temperatura ambiente. Ao final do envelhecimento, o gel foi transferido para uma autoclave e submetido a tratamento hidrotérmico estático a 423 K durante 10 dias. O material obtido foi filtrado, lavado até pH neutro e seco ao ar. O sólido foi então calcinado seguindo a seguinte metodologia: aquecimento até 773 K com taxa de aquecimento de 1 K/min em um forno tubular (EDGCON 5P), seguindo nesta temperatura por 12 h, sob fluxo de argônio seco (50 mL.min^{-1}). Em seguida a amostra foi aquecida até 853 K (taxa de aquecimento de 1 K/min) com mudança de atmosfera para oxigênio seco, ficando neste patamar durante 6 h. As amostras foram então resfriadas em fluxo de oxigênio e armazenadas em dessecador.

3.1.2 Produção do zeólito H-Y.

O zeólito comercial Na_{56}Y (*Aldrich*) com composição de cela unitária igual a $\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, e razão Si/Al igual a 2,56, foi previamente submetido à troca iônica⁹⁵ do cátion sódio por amônio. Para isto, 5 g de zeólito/L de solução foram suspensos em uma solução $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4Cl (*Synth*), e mantidos sob agitação magnética por 24 h, à temperatura ambiente. Após este período a

suspensão foi filtrada e lavada até teste negativo para cloreto na água de lavagem. O processo de troca iônica foi repetido 3 vezes.

O zeólito $(\text{NH}_4)_{56}\text{Y}$ foi tratado a 573 K, sob fluxo de argônio por 11 h, em seguida, elevou-se a temperatura à 673 K, trocou-se o gás para oxigênio e manteve-se o sistema na mesma temperatura por mais 2 h para a obtenção do zeólito H_{56}Y .

3.2 Preparação das peneiras moleculares de carbono microporoso

O processo de preparação das peneiras moleculares de carbono utilizando o MCM-22 como molde é objeto de uma patente do grupo e portanto não será descrita aqui. A peneira molecular de carbono produzida com fenol/formaldeído no MCM-22 foi denominada UEC-1 (Universidade Estadual de Campinas estrutura 1), a peneira produzida com álcool furfúrico foi denominada UEC-2 e o carbono produzido com acrilonitrila foi chamado de UEC-3.

3.2.1 Utilizando fenol e paraformaldeído (FF-Y)

Tipicamente, 1,0 g de zeólito NaH-Y foi desidratado a 423 K durante 16 h sob vácuo em um dos compartimentos do sistema de Schlenks mostrado na Figura 19a. Adicionou-se 0,40 g de fenol (*Acros*) previamente seco no outro compartimento do Schlenk, o sistema foi então aquecido a 311 K durante 18 h sob vácuo estático com os Schlenks em contacto. Em seguida, sublimou-se 0,31 g de paraformaldeído (*Acros*) sobre o compósito de fenol e NaHY e aqueceu-se até 398 K durante 2 h sob vácuo estático, formando a espécie polimérica em ligação cruzada (Figura 20A) nos canais zeolíticos. O sistema foi deixado neste patamar por 5h sob vácuo dinâmico para remoção do excesso de reagentes caso houvesse. Alternativamente uma segunda impregnação foi realizada, de modo a obter um preenchimento mais eficaz da estrutura.

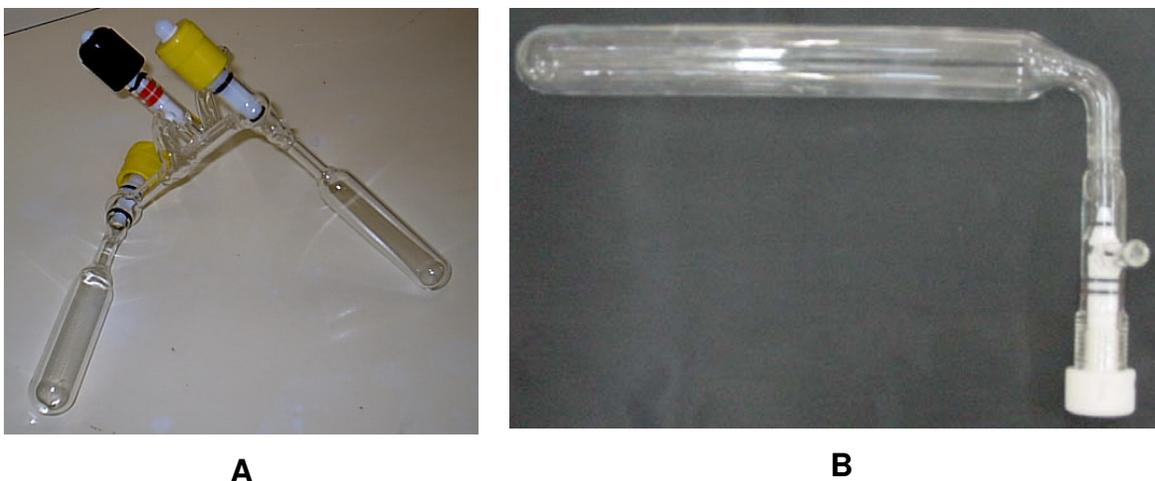


Figura 19: **A** - Sistema de Schlenks utilizado na impregnação e polimerização de monômeros orgânicos em zeólitos. **B** - Schlenk de quartzo utilizado no processo de pirólise sob vácuo.

O material obtido, de coloração rosa, foi submetido à pirólise a 873 K durante 14 h sob vácuo dinâmico no Schlenk de quartzo, Figura 19b.

3.2.2 Utilizando acrilonitrila (AN-Y)

Em geral em 1,0 g de zeólito Na_{56}Y seco como descrito em 3.2.1 adicionou-se uma alíquota de acrilonitrila (*Carlo Erba*), correspondente ao volume de poros do zeólito (0,44 mL), tal como medido por adsorção de nitrogênio a baixas temperaturas. O sistema foi deixado sob agitação magnética durante 2 h. Após este procedimento adicionou-se 10,7 mL de solução de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (*Acros*) $4,45 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e NaHSO_3 (*Merck*) $5,26 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, então aqueceu-se a mistura a 313 K durante 14 ou 21 h sob agitação para realizar a polimerização, formando uma cadeia de poli(acrilonitrila) conforme mostrado na Figura 20B. O material foi então filtrado, lavado exaustivamente com água deionizada, seco em dessecador, e em seguida, pirolisado a 873 durante 14 h, sob vácuo.

3.2.3 Utilizando álcool furfurílico (AF-Y)

Iniciou-se com 1,0 g de Na_{56}Y desidratado como descrito em 3.2.1 ao qual adicionou-se 4 mL de álcool furfurílico (*Acros*) previamente desaerado, e deixou-se sob agitação magnética em vácuo estático durante 72 h, à temperatura ambiente. O material foi filtrado e lavado com mesitileno (*Acros*) para remoção do excesso de álcool furfurílico. A polimerização ocorreu sob atmosfera inerte a 353 K por 15 h, formando a estrutura mostrada na Figura 20C. Em seguida a temperatura foi elevada a 423 K e mantida por 8 h. O sólido foi resfriado sob atmosfera inerte. Uma segunda infiltração com 0,44 mL de álcool furfurílico e subsequente polimerização também foi realizada para estudar o efeito na formação da peneira molecular de carbono.

Em um Schlenk de quartzo o material foi aquecido a 973 K, então vapor gerado pela decomposição de polietileno de baixa densidade nessa temperatura foi depositado no compósito durante 30 min sob vácuo estático, seguido de pirólise a 1173 K durante 2 h sob vácuo dinâmico.

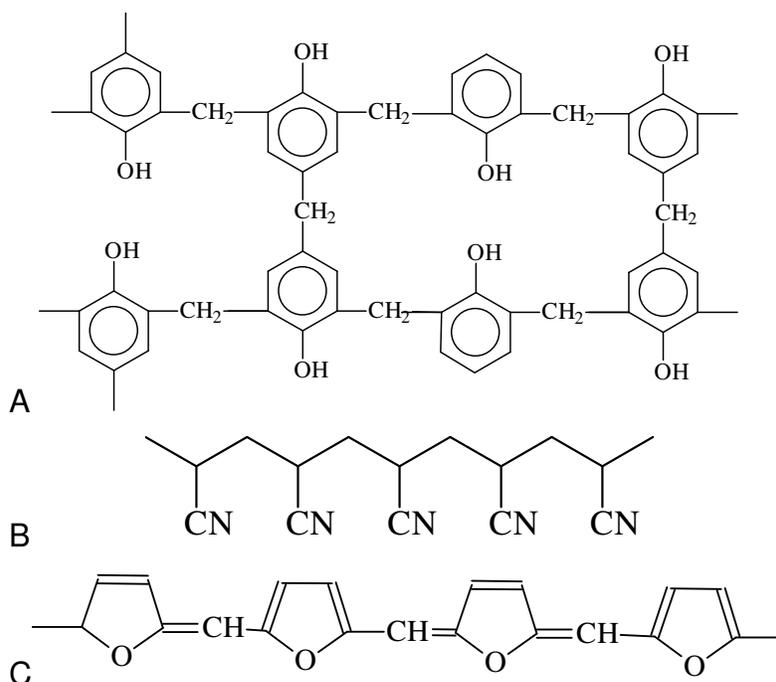


Figura 20: **A** – Polifenol-formaldeído em ligação cruzada. **B** – Poliacrilonitrila. **C** – Poliálcool furfurílico.

3.3. Dissolução da matriz inorgânica

Após o processo de pirólise as amostras foram submetidas a diferentes processos para a remoção da estrutura zeolítica: desde o tratamento com HF 48 % (*Merck*) em um cadinho de Teflon, sobre um banho de areia (Figura 21A) a 423 K até a secagem do ácido por 3 ciclos; tratamento em NaOH 3 mol.L⁻¹ (*Merck*), sob as mesmas condições do tratamento com HF. Em alguns casos foi também necessário um tratamento com HCl 6 mol.L⁻¹ (*Merck*) sob as mesmas condições dos tratamentos com HF e NaOH ou tratamento em refluxo (Figura 21B) em solução de HCl 3 mol.L⁻¹ (*Merck*) por 3 h ou ainda tratamento de agitação em erlenmeyers fechados (Figura 21C) contendo HF 30%, seguido de evaporação do ácido a 373 K. Após cada um destes tratamentos o carbono foi lavado com água destilada até pH neutro.



Figura 21: **A** - Banho de areia com cadinhos de teflon. **B** - Sistema de refluxo para HCl. **C** - Mesa para a agitação para extração com HF.

Os métodos de extração foram avaliados separadamente quanto à sua eficiência e utilizados de modo seqüencial até se atingir a completa remoção da fase inorgânica.

3.4 Caracterização

a. Difratometria de Raios-X (DRX)

Os materiais obtidos foram analisados por difração de raios-X. As medidas foram efetuadas em um difratômetro XRD-6000 ou 7000, utilizando uma fonte de radiação CuK α , alimentada por uma tensão de 40 KV e corrente de 30 mA,

monocromador de grafite, na região de $1,4$ a $50^\circ 2\theta$, com uma velocidade de varredura de $2^\circ/2\theta \text{ min}^{-1}$, à temperatura ambiente. Foram também realizadas medidas com aquecimento *in situ* até 1373 K com a utilização do acessório aquecedor HA-101. Utilizou-se as fendas de $0,5^\circ$ para divergência, $0,5^\circ$ para espalhamento e $0,3 \text{ mm}$ para recepção em todas as medidas.

b. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EED)

As nanoestruturas de carbono e os moldes inorgânicos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram suspensas em acetona, sonicadas e depositadas sobre suportes de alumínio ou latão. Após metalização com ouro, as micrografias foram coletadas em diferentes magnificações, a partir de elétrons secundários, usando um microscópio eletrônico de varredura JEOL 6360 LV, operando a 20 kV . A composição química dos materiais carbonáceos foi analisada por espectroscopia de energia dispersiva no aparelho Noran System Six acoplado ao microscópio, utilizando o método semi-quantitativo ZAF, com as análises realizadas em triplicata.

c. Termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em balança termogravimétrica TA 5100, TA Instruments, Módulo TGA 2950, com aquecimento de 298 a 1273 K e velocidade de 10 K.min^{-1} , sob atmosfera oxidante, usando cerca de 5 mg de cada amostra.

d. Análise Elementar de CHN

As análises elementares de carbono obtidas no aparelho CHNS/O Analyzer 2400, Série II da Perkin Elmer, utilizando cerca de 1 mg de cada amostra.

e. Análise Elementar por Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)

As análises elementares de silício, alumínio e sódio por espectroscopia de absorção atômica foram obtidas de amostras dissolvidas por fluorização ou fusão alcalina oxidativa em um equipamento Varian A-5, utilizando chama de óxido nítrico e acetileno.

f. Adsorção de Nitrogênio

As medidas de adsorção de nitrogênio foram realizadas em um analisador volumétrico de adsorção ASAP 2010 Micromeritics, a 77 K. O pré-tratamento da amostra foi realizado a 423 K até atingir uma pressão residual de 10^{-4} Pa, com a finalidade de limpar a superfície dos materiais, removendo a água e quaisquer outras substâncias fisisorvidas.

g. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

As amostras de zeólitos foram preparadas em pastilhas a 0,5% (m/m) de 1,2 cm de diâmetro, em KBr e analisadas no espectrômetro Bomem Michelson MB-120 com 64 scans e resolução de 4 cm^{-1} . As peneiras moleculares de carbono foram preparadas em pastilhas com 2,0 cm de diâmetro a 0,25% (m/m) em KBr e colocadas em uma cela especial para desidratação da amostra a 523 K por 12h sob vácuo.

h. Ressonância Magnética Nuclear (MAS RMN)

Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Bruker AC300P operando no modo desacoplado (HPDEC) com tempo de relaxação do núcleo de 5 s e usando tetrametilsilano (TMS) como referência. De modo a destacar os possíveis grupos alifáticos presentes nos materiais realizaram-se também as medidas com a técnica de polarização cruzada com defasagem dipolar (CPMASDP), utilizando tempo de relaxação do núcleo de 3 s e o tempo de defasagem de 75 μs .

4. Resultados e Discussões

4.1 Estrutura MWW

4.1.1 Precursor Inorgânico

A Figura 22A mostra os difratogramas de raios-X do precursor lamelar do MCM-22 de alta cristalinidade (curva a) e o zeólito MCM 22 calcinado (curva b). Observa-se que com a calcinação desaparecem os sinais em $2\theta = 3,2$ e $6,4^\circ$ (marcados com asteriscos na figura 22A curva a), referentes aos planos 001 e 002 do arranjo lamelar. Os picos em $14,3$ e $15,8^\circ$ se intensificam nesse processo e os conjuntos de sinais entre $21,4$ e $23,7^\circ$ e entre $26,9$ e $28,9^\circ$ 2θ se definem, devido a formação das supercavidades. O perfil de difração de raios-X do material calcinado está de acordo com aquele relatado na literatura⁹⁶ para estes materiais.

Na figura 22B é mostrado o espectro de absorção no infravermelho do MCM-22, onde observam-se as bandas referentes ao estiramento assimétrico T-O-T (onde T = Al ou Si) em 1235 (intertetraedro) e 1093 cm^{-1} (intratetraedro); estiramento simétrico T-O-T em 790 e 810 cm^{-1} , vibrações das ligações T-O em 450 cm^{-1} e anéis duplos em 503 , 556 , 605 e 658 cm^{-1} . Este espectro está de acordo com o já relatado na literatura⁹⁷ para este material. Este conjunto de bandas, relacionado à organização da estrutura MWW, foi relatada inicialmente por Ravishankar et al.⁹⁸ para uma amostra com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28$, e confirmadas por Corma et al..⁹⁹

A Figura 23 mostra a curva termogravimétrica do zeólito MCM-22 calcinado sob atmosfera oxidante e sua derivada. Nela pode-se observar a perda de água adsorvida até cerca de 430 K e que o material obtido apresenta aproximadamente 10% em massa de água. Observa-se também pela ausência de outros picos no DTG na região de até 900 K indicando que todo o direcionador hexametilenoimina foi removido no processo de calcinação.

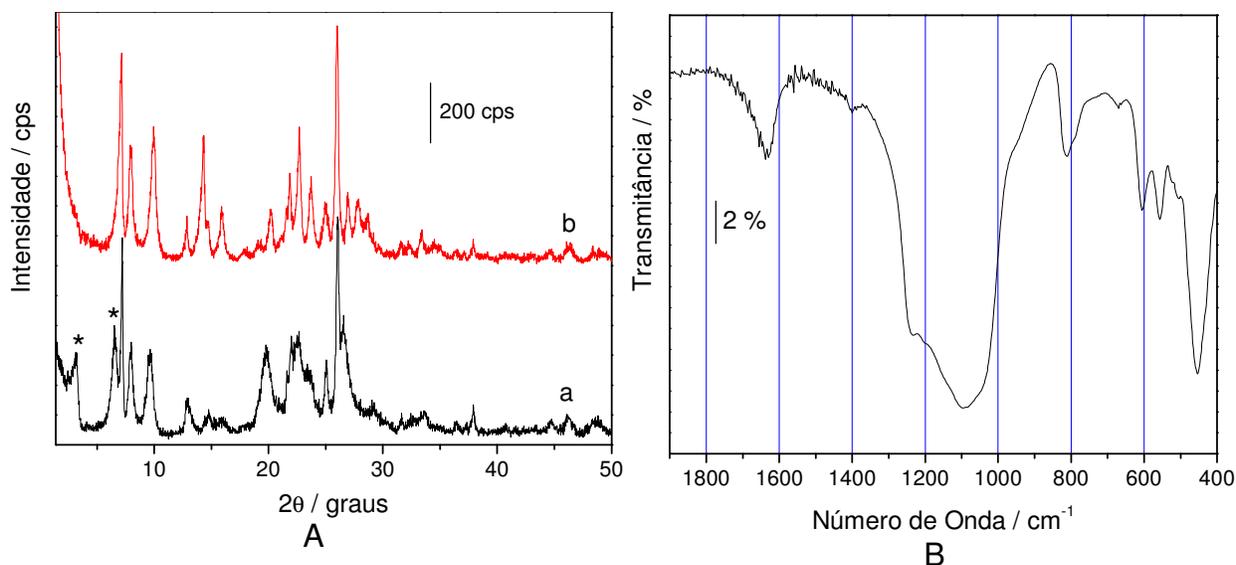


Figura 22: **A** - Difratoograma de raios-X do MCM-22 e seu precursor lamelar, a. precursor lamelar e b. MCM-22 calcinado. **B** - Espectro de absorção na região do infra vermelho do zeólito MCM 22. Os asteriscos em (A) indicam os sinais (001) e (002) correspondentes ao material lamelar (ver texto).

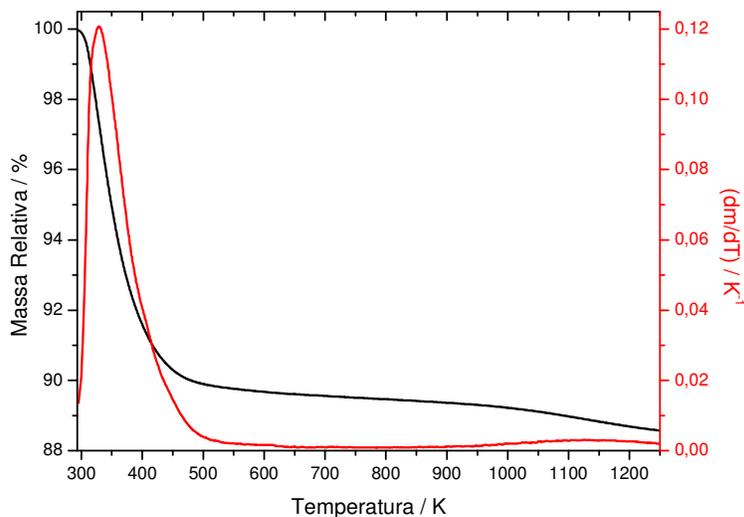


Figura 23: Termogravimetria do zeólito MCM 22 sob atmosfera oxidante.

A análise elementar revelou que o material apresenta uma razão molar Si/Al de 14 e Na/Al de $9 \cdot 10^{-3}$, o que indica uma boa incorporação de alumínio na rede do zeólito MCM-22 preparado. Além disso, observa-se que o teor de sódio é menor que o esperado com base na composição do gel. Isto porque na amostra recém-sintetizada as cargas geradas pela presença do alumínio na rede do zeólito estão sendo compensadas por moléculas de hexametilenoimina protonada, H^+ -HMI e por íons Na^+ .^{92,93} Quando calcinadas as moléculas do direcionador orgânico são

decompostas, deixando um próton compensando o sítio de troca. A partir dos resultados por espectroscopia de absorção atômica e termogravimetria temos que o material sintetizado apresenta uma cela unitária de composição:



Na Figura 24 é mostrada a microscopia eletrônica de varredura do aluminossilicato microporoso MCM 22, que, quando preparado em modo estático apresenta um perfil morfológico bem característico na forma de toróides ou “rosquinhas” formados pelo empilhamento de lamínulas finas do material. A amostra obtida apresenta um alto grau de formação dos toróides e alta homogeneidade de tamanho das partículas, com cerca de 13 µm de diâmetro médio.

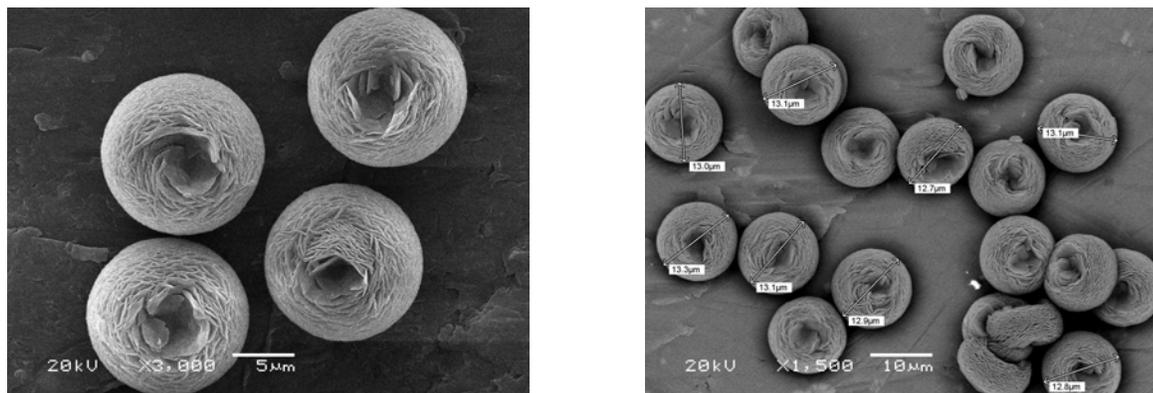


Figura 24: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do MCM 22

O zeólito MCM 22 foi utilizado como molde para a produção de carbono utilizando acrilonitrila, álcool furfurílico e a resina fenol/formaldeído como fontes precursoras da estrutura carbônica.

4.1.2 As Peneiras Moleculares de Carbono UEC

a. Espectroscopia de difração de raios-X

A Figura 25A mostra os difratogramas de raios-X obtidos durante o processo de síntese usando a resina fenol/formaldeído como fonte de carbono, pirolisados a diferentes temperaturas.

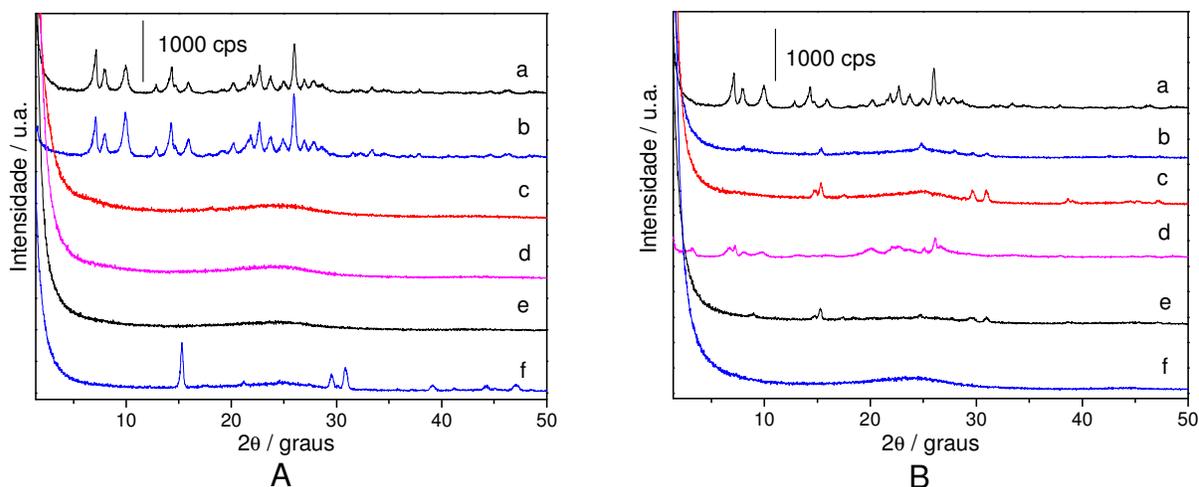


Figura 25: Difratogramas de raios-X: **A** Efeito da temperatura - a) zeólito MCM-22; b) compósito com fenol/formaldeído (MCM/UEC-1) seguido de pirólise a 873 K; c) carbono obtido a partir do compósito pirolisado a 873 K; d) carbono a 973 K; e) carbono a 1123 K; f) carbono a 1273 K. **B** Estudo da extração – a) compósito MCM/UEC-1 pirolisado a 873 K; b) carbono obtido após extração com HF 48 %; c) NaOH 3 mol L⁻¹; d) HCl 6 mol L⁻¹; e) HCl 3 mol L⁻¹ sob refluxo; f) HF 30 % sob agitação.

A comparação das curvas a e b da Figura 25A mostra que após o processo de pirólise a 873 K o padrão de difração da estrutura do zeólito MCM-22 foi mantido. Os compósitos pirolisados a 973, 1123 e 1273 K (não mostrados) apresentaram padrões indistinguíveis do compósito pirolisado a 873 K.

Após o processo de remoção do molde inorgânico dos compósitos pirolisados de 873 a 1123 K (curvas c-e da Figura 25A), os picos de difração da fase zeolítica desaparecem completamente, indicando a provável dissolução da matriz inorgânica, além da manutenção do padrão amorfo do carbono.

Para o material pirolisado a 1273 K, a extração completa do aluminossilicato não foi alcançada, mesmo após vários tratamentos alternados, o material ainda apresenta os sinais de difração referentes à fase inorgânica (curva f da Figura 25A), além da visualização macroscópica, através da presença de pequenos grãos brancos. Isso se deve à recristalização da estrutura do zeólito a 1273 K, o que a torna mais resistente à dissolução da fase inorgânica.

Na Figura 25B são mostrados os difratogramas de raios-X do compósito pirolisado a 873 K MCM/UEC-1 (curva a) e dos materiais carbonáceos obtidos a partir de diferentes métodos de extração da fase inorgânica. Analisando os difratogramas

pode-se observar que apenas a extração com HF sob agitação (curva f) é eficaz quando utilizada isoladamente. Para todos os outros métodos a quantidade de resíduo inorgânico ainda é bastante pronunciada, sendo observada macroscopicamente (grãos brancos) no caso do NaOH (curva c) e do HCl (curva d).

Nas figuras 26A e B são mostrados os padrões de difração de raios-X do zeólito MCM 22 (curvas a) e de seus compósitos com poliácridonitrila, em menor ou maior quantidade de PAN, MCM/UEC-3< ou MCM/UEC-3 (curvas b) e dos carbonos obtidos após a extração do molde inorgânico por diferentes métodos (curvas c).

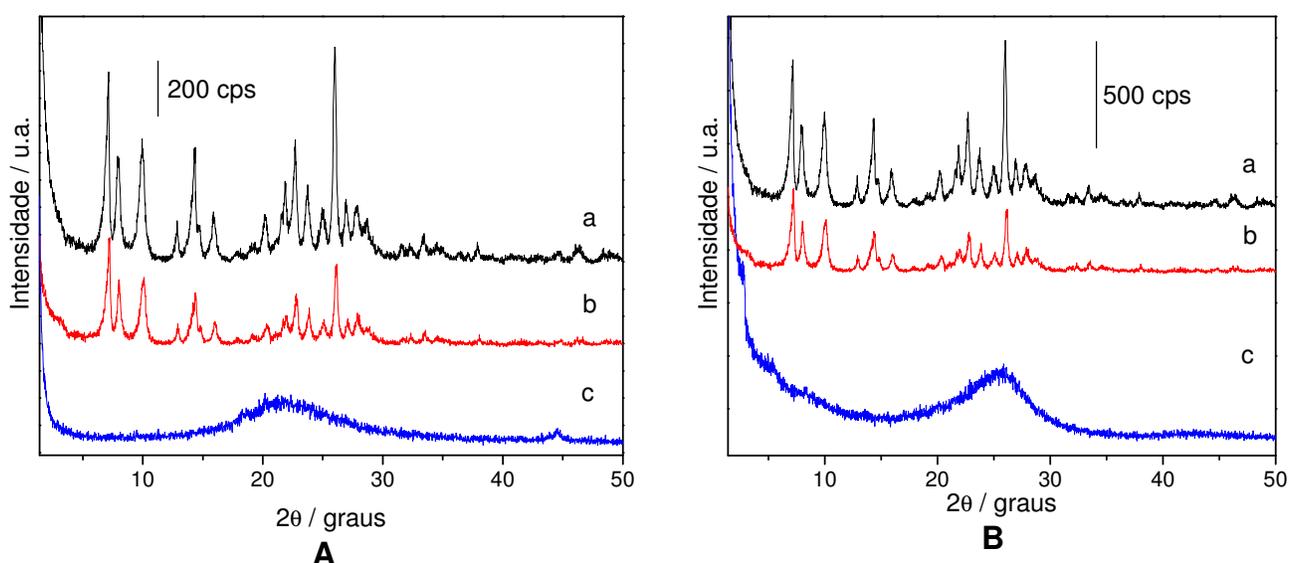


Figura 26: A - Difração de raios-X: a) zeólito MCM-22; b) compósito MCM/UEC-3< pirolisado a 873 K; c) carbono após dissolução do zeólito com HF e NaOH. **B** - Difração de raios-X: a) zeólito MCM-22; b) compósito MCM/UEC-3 pirolisado a 1073 K; c) carbono após extração da fase inorgânica em HF sob agitação.

O processo da polimerização intrazeolítica seguido de pirólise não afetou a estrutura inorgânica, como no caso do UEC-1 porque os picos de difração se mantiveram na curvas b da Figura 26 ainda que em intensidade total um pouco menor.

Após a extração ácida da matriz inorgânica o UEC-3< apresenta um perfil de difração tipicamente amorfo, exceto pelo sinal em $44,8^\circ 2\theta$, referente ao plano 101 da estrutura grafênica do carbono formado.¹⁰⁰

O difratograma de raios-X do UEC-3 (curva c da Figura 26B) não apresenta os picos característicos de materiais organizados como seu precursor, o que indica a remoção da fase inorgânica. Este carbono apresentou os sinais pouco definidos em aproximadamente 2,7, 5,4 e 8,2° 2θ referente a organização a longas distâncias, provavelmente em um arranjo lamelar e um halo centrado em 26° 2θ, referente à reflexão do plano 002 oriundo da formação de grupos grafênicos pelo efeito de grafitização do tipo A.¹⁰¹

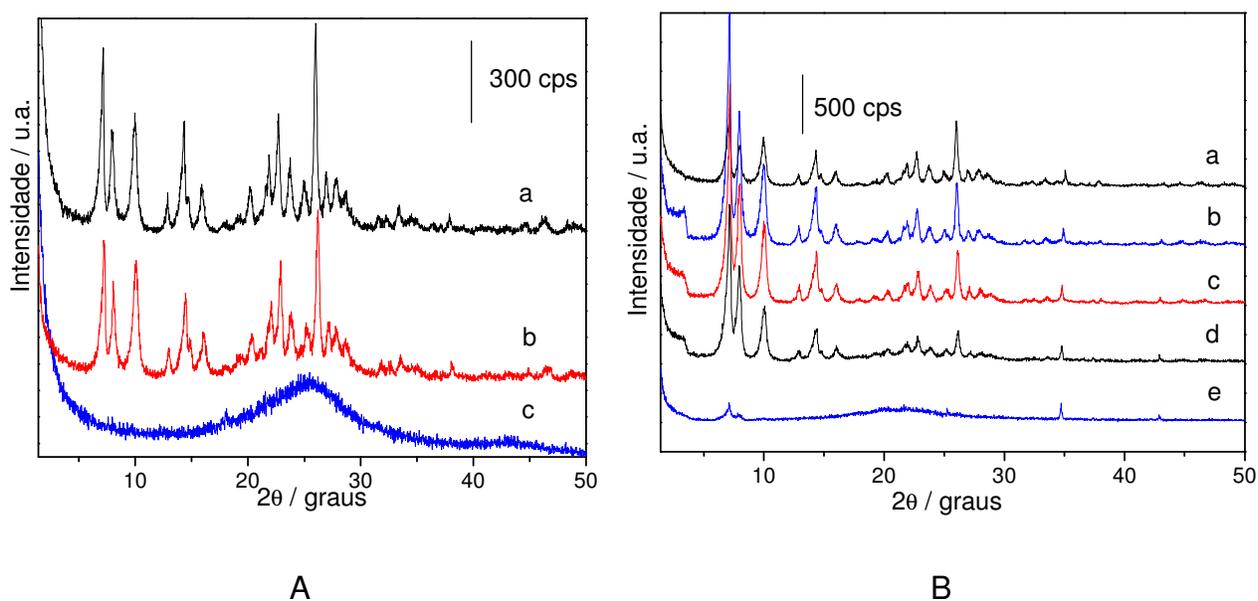


Figura 27: **A** - Difração de raios-X: a) zeólito MCM 22; b) após impregnação com álcool furfurílico seguido de polimerização, pirólise; c) e após dissolução do zeólito em HF, HCl e NaOH seguido de refluxo em HCl. **B** - Difração de raios-X *in situ* com aquecimento do zeólito MCM 22 a: a) temperatura ambiente; b) 873 K; c) 1173 K; d) 1273 K; e) 1373 K.

Na figura 27A observam-se os padrões de difração de raios-X do zeólito MCM 22 (curva a) do seu composto com poliálcool furfurílico, MCM 22/UEC-2 (curva b) e do material obtido pela dissolução da matriz inorgânica com HF 30% sob agitação a temperatura ambiente por 48 h ou dissolução com HF e NaOH seguido de refluxo em HCl (curva c).

Na Figura 27A novamente observa-se a manutenção da estrutura do zeólito após a pirólise do polímero formado no interior de seus canais (compare curvas a e b). Conforme pode-se observar nas curvas b das figuras 25A, 26A, 26B e 27A, a

estrutura MWW resiste a altas temperaturas de pirólise. Isto foi confirmado pelas medidas de difração de raios-X *in situ* com aquecimento (Figura 27B), que indicam a estabilidade térmica do material até 1273 K.

Assim sendo, o desaparecimento dos sinais da fase inorgânica após sua dissolução pelos diversos métodos indica que o processo teve sucesso. Se assim não fosse, sinais referentes à fase inorgânica seriam ainda observados.

A extração da matriz inorgânica no compósito MCM/UEC-2 forma um material com um perfil tipicamente amorfo, excetuando-se o fraco sinal em aproximadamente $44^\circ 2\theta$, referente ao plano 101 do carbono obtido, além do halo centrado em $26^\circ 2\theta$, atribuído à reflexão 002 do material que sofreu um processo de grafitação do tipo A.¹⁰¹

b. Termogravimetria e análise elementares CHN

Na figura 28A observa-se a termogravimetria (TG), sob atmosfera oxidante, dos carbonos UEC-1 (curva a), UEC-2 (curva b) e UEC-3 com acrilonitrila menor (curva c) ou maior quantidade (curva d), e suas respectivas curvas derivadas (DTG) (Figura 28C). Na Figura 28B temos as curvas de termogravimetria do UEC-1 pirolisado a diferentes temperaturas e na Figura 28D suas curvas derivadas.

As termogravimetrias sob atmosfera oxidante (Figuras 28A e 28B) indicaram que quando todo o carbono é eliminado, o resíduo inorgânico, isto é, o que restou do template após o processo de dissolução foi de 2,5 a 9,1 % em massa (Tabela 2), exceto para o material obtido com a resina fenólica e pirolisado a 1273 K (curva c da Figura 28B), que apresentou 14,6 % de resíduo. A ineficácia na remoção da fase inorgânica deste compósito já havia sido observada por difração de raios-X (Figura 25A) e foi agora confirmada por TG.

Na Tabela 2 são mostrados os parâmetros obtidos a partir da termogravimetria, que nos fornecem informações a respeito da hidrofobicidade, da estabilidade térmica sob condições oxidantes, do resíduo após a completa oxidação, que corresponde aproximadamente à quantidade de material inorgânico na amostra, além da razão molar C/H obtida por análise elementar.

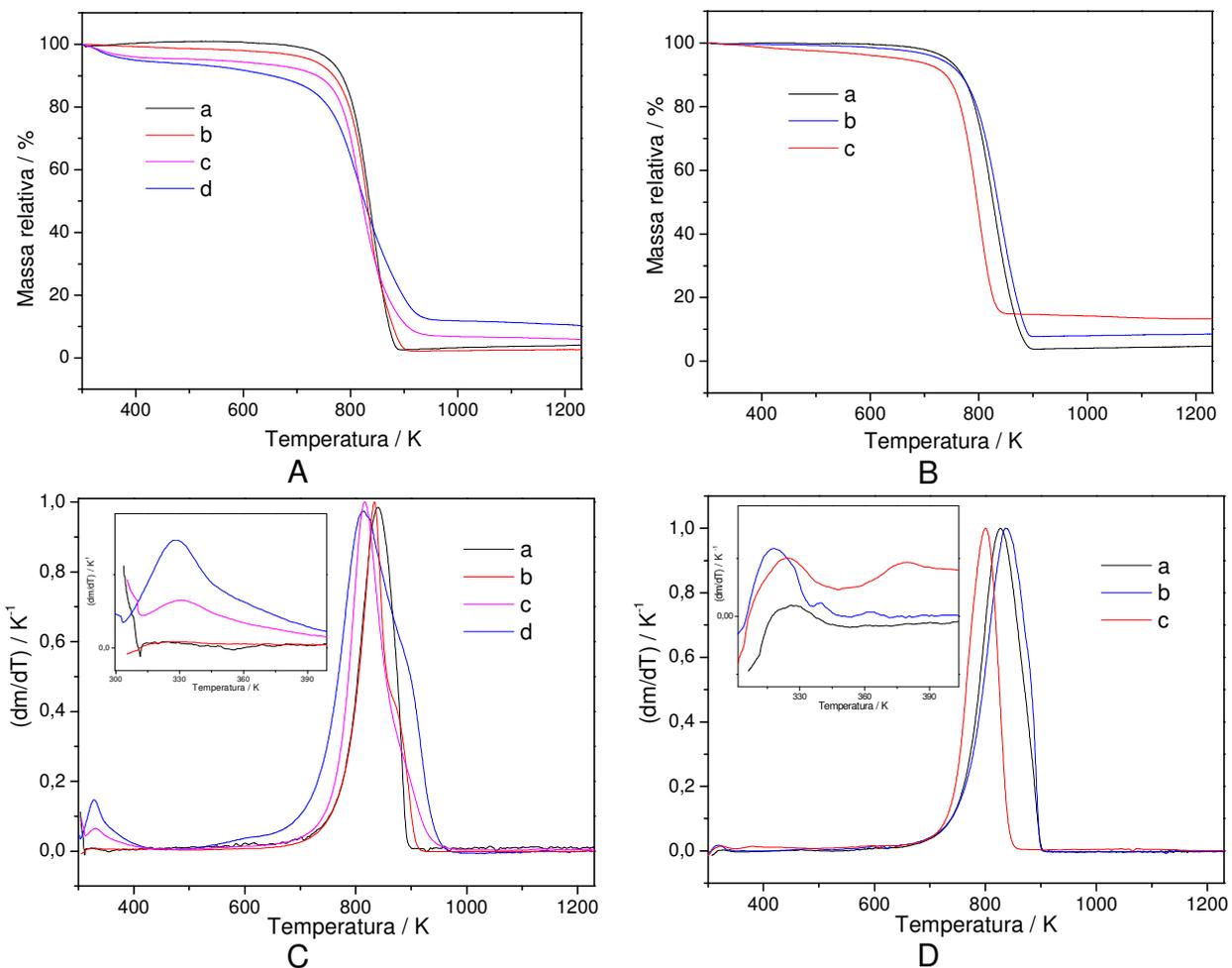


Figura 28: **A** - Curvas de termogravimetria das nanoestruturas pirolisadas: a) UEC-1 a 873 K; b) UEC-2 a 1173 K; c) UEC-3< a 873K; d) UEC-3 a 1073 K. **B** - Curvas de termogravimetria do UEC-1 pirolisado a: a) 973 K; b) 1123 K; c) 1273 K. **C** – Curvas derivadas das termogravimetrias da Figura A, no detalhe a ampliação da região até 400 K. **D** - Curvas derivadas das termogravimetrias da Figura B no detalhe a ampliação da região até 400 K.

Observa-se de modo geral que o percentual de hidratação (Tabela 2 e detalhes nas Figuras 28C e 28D) cresce com o de resíduos e com a temperatura de pirólise dos compósitos, devido ao maior caráter hidrofílico da fase inorgânica, que contém grupos hidroxilas que possibilitam a formação de ligações de hidrogênio.

Na série dos UEC-1 verifica-se o aumento do percentual de resíduo com a temperatura de pirólise, que promove uma maior contração/recristalização da estrutura zeolítica, o que dificulta a extração desta última. A presença destes resíduos silícicos, em especial Si-OH, que são formados após a exposição do compósito à

umidade em temperatura ambiente, influem diretamente na hidratação da peneira molecular obtida e também irão interferir na quantidade de hidrogênio e conseqüentemente na razão molar C/H, que apresenta um tênue aumento nos carbonos pirolisados até 1123 K e um valor bem menor para o UEC-1 pirolisado a 1273 K, que contém 14,6 % de resíduo, bem como para os carbonos nitrogenados, que também possuem teores relativamente altos de carbono.

Tabela 2: Parâmetros dos carbonos derivados do MCM-22 obtidos a partir das análises de TGA e CHN.

Material	% H₂O	T_{decomposição}	% resíduo	C/H	N/C
UEC-1.873 K	0	840	2,8	4,6	0,0
UEC-1.973 K	0,1	836	3,7	4,8	0,0
UEC-1.1123 K	0,5	839	7,7	5,1	0,0
UEC-1.1273 K	2,2	801	14,6	3,1	0,0
UEC-2	1,1	833	2,1	4,4	0,0
UEC-3<	4,3	814	6,9	2,0	0,047
UEC-3	5,6	814	9,1	2,1	0,044

Analisando os resultados obtidos para o UEC-2, verifica-se uma considerável semelhança com os resultados do carbono UEC-1 a 973 K, excetuando-se pela maior hidrofiliçidade apresentada, resultante da maior quantidade de grupos oxigenados na estrutura, o que foi observado por espectroscopia de absorção no infravermelho (discutidas adiante), e pelo menor percentual de resíduo apresentado, devido à maior eficácia do método de extração utilizado nesta peneira molecular de carbono.

O UEC-3 também foi o único a apresentar dois sinais na curva derivada referentes à oxidação da fase carbonácea (curva d da Figura 28C), o que indica a presença de duas redes estruturais, uma formada através dos canais sinusoidais e outra pelas cavidades MWW. Os outros carbonos apresentaram apenas um sinal de decomposição do carbono, que provavelmente se formou apenas entre os canais sinusoidais, visto que esse sistema de canais possui um diâmetro livre ligeiramente maior e são mais contínuos, o que favorece a difusão das moléculas aromáticas.³³⁻³⁸

A Figura 29 mostra a relação da temperatura de decomposição das peneiras moleculares de carbono com suas respectivas razões molares C/H. Nesta Figura observa-se que os materiais com maior razão molar C/H apresentaram maior temperatura de decomposição. Os carbonos nitrogenados apresentaram as menores

razões C/H obtida em relação às outras peneiras moleculares de carbono, o que condiz com materiais carbonáceos nitrogenados e com um considerável percentual de resíduos presente.

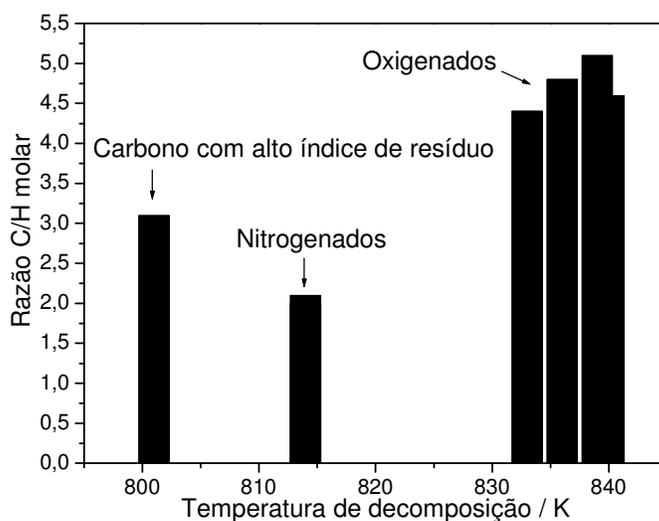


Figura 29: Relação da temperatura de decomposição com a razão molar C/H.

c. Espectroscopia de energia dispersiva

Na Figura 30 são mostrados os espectros de energia dispersiva das peneiras moleculares de carbono obtidas utilizando o zeólito MCM-22 como molde.

Nos espectros dos carbonos nota-se que o pico da borda K do carbono, em 0,28 keV é o mais intenso e que os outros picos de intensidade intermediária são referentes ao porta-amostra ou ao ouro, que recobre a amostra. A partir dos espectros obtidos as quantidades dos elementos foram calculadas pelo método ZAF, e os resultados semi-quantitativos são apresentados na Tabela 3. Eles confirmam os resultados obtidos por TG quanto à eficácia da remoção da estrutura zeolítica, apresentando percentuais de Si, Al e O condizentes com o percentual de resíduo obtidos por TG.

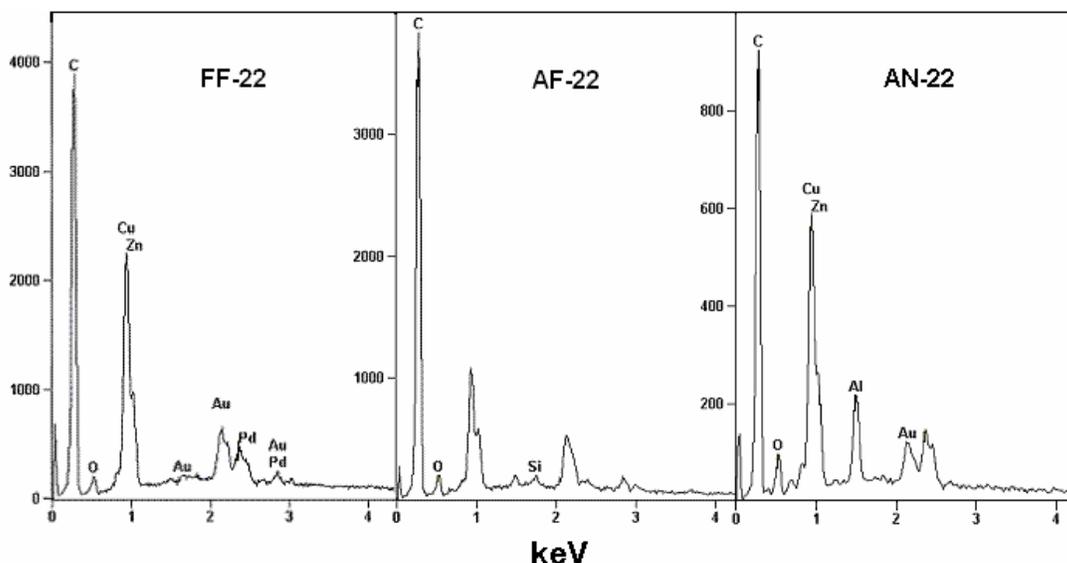


Figura 30: Espectroscopia dispersiva de energia (EDS) dos carbonos UEC-1, UEC-2 e AN-22.

Na Tabela 3 temos a comprovação da presença de nitrogênio nos carbonos formados a partir da acrilonitrila, embora apresentem baixa contagem em relação à quantidade de carbono observada, quando comparada à quantidade à razão molar C/N na poli(acrilonitrila) convencional, o que indica a formação de anéis aromáticos sem a presença do nitrogênio, conforme já verificado em outros trabalhos.⁶⁵

Tabela 3: Resultados semi-quantitativos calculados pelo método ZAF a partir das análises de EDS das peneiras moleculares de carbono obtidas.

Amostra massa	/	% C	O	N	Si	Al
UEC-1		96,33	2,64	-	0,87	0,16
UEC-2		96,41	3,08	-	0,43	0,08
UEC-3<		91,49	2,95	3,38	1,74	0,44
UEC-3		90,10	3,92	3,07	2,22	0,69

As razões molares C/N dos carbonos baseados em acrilonitrila obtidas por análise elemental foram 21,4 para o UEC-3< e 22,8 para o UEC-3. Comparando esses valores com os obtidos a partir do EDS, 31,6 para o UEC-3< e 34,2 para o UEC-3, nota-se uma considerável diferença, embora por ambas as técnicas o UEC-3 apresenta maior proporção de carbono. Esta variação se deve possivelmente a uma

diferença de concentração de nitrogênio ao longo da estrutura do material, visto que a análise de EDS determina apenas os átomos que estão na superfície das partículas. Lembrando que a análise elementar é mais precisa que o método semi-quantitativo ZAF.

d. Adsorção de nitrogênio a baixas temperaturas

O zeólito MCM-22 apresenta uma isoterma de adsorção de nitrogênio do tipo e IV (Figura 31, curva a), com a presença de histerese em pressões relativas entre 0,40 e 0,95, ou seja, é um material microporoso que possui também mesoporosidade devido a sua morfologia característica (Figura 24) que gera poros maiores devido ao empacotamento das lâminas. Os parâmetros texturais são semelhantes e ligeiramente superiores aos já determinados em nosso grupo de pesquisa (Tabela 4).⁹³

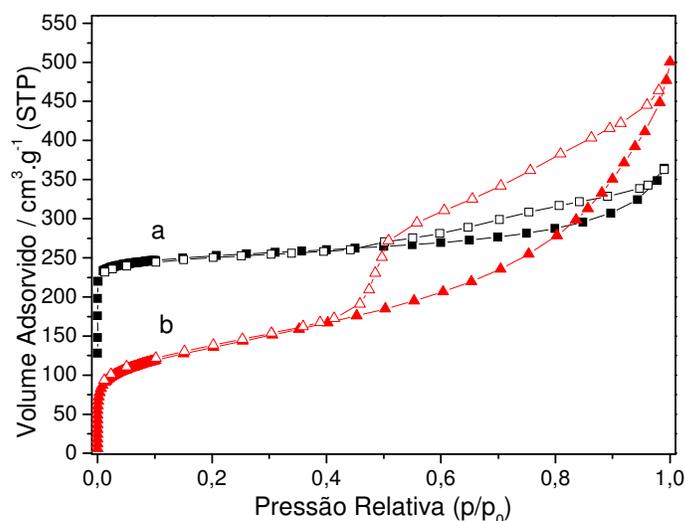


Figura 31: Isotermas de adsorção física de nitrogênio a baixa temperatura: a) zeólito MCM-22 ; b) carbono UEC-2.

Na isoterma do carbono UEC-2 (Figura 31, curva b) observa-se um perfil parecido com a curva a, mas claramente com menor área BET e também menor área de microporos (Tabela 4) que o MCM-22, que, aliados ao aumento do diâmetro médio de poros, indicam que a polimerização do material não ocorreu completamente por todos os sistemas de canais e/ou que no processo de pirólise durante a formação do

carbono, a conexão entre duas supercavidades foi rompida, desfavorecendo a replicação integral da estrutura.

Uma situação semelhante, com relação à presença de micro- e mesoporos ocorre no carbono UEC-1 (Figura 32, curva a), porém com uma quantidade menor de mesoporos, conforme pode ser verificado pela diferença entre o volume de poros e o volume de microporos (Tabela 4), bem como por sua isoterma que possui uma inclinação menor a partir de 0,7 P/P₀ em relação aos outros materiais.¹⁰²

Tabela 4: Parâmetros texturais do zeólito MCM-22 e das nanoestruturas de carbono obtida a partir de fenol/formaldeído, álcool furfurílico e acrilonitrila.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	V _{mesoporo} (ml/g)	V _{microporo} (ml/g)	D _{poro} (nm)
MCM-22	598	402	0,32	0,14	3,1
UEC-1	395	338	0,16	0,28	4,4
UEC-2	482	259	0,49	0,28	6,4
UEC-3	718	563	0,19	0,51	4,3

A partir da adsorção de nitrogênio no UEC-3 (Figura 32, curva b) obteve-se uma isoterma que apresentou um alto grau de adsorção a baixas pressões relativas, referente à adsorção nos microporos do material, em seguida observa-se uma inclinação referente à presença de mesoporos com diâmetros variados. Na dessorção ocorre uma histerese referente ao processo de condensação capilar que existe devido aos mesoporos gerados dentre outros fatores, pelo empacotamento das lâminas na partícula do material.

O UEC-3 apresentou altos valores de área superficial e volume de microporos (Tabela 4), apesar do alto teor de resíduo inorgânico na peneira molecular de carbono (Tabela 2), que preenchem seus poros tornando não-porosa uma determinada extensão do material. Esse grande aumento dos parâmetros texturais do UEC-3 em relação aos outros carbonos reforça a idéia de que no composto MCM/UEC-3 a polimerização ocorre nos dois sistemas de canais, enquanto que nas outras peneiras moleculares de carbono ocorre em apenas um dos sistemas ou nos dois, mas de maneira incompleta.

Em todos os carbonos ocorrem processos de percolação incompleta dos precursores de carbono, que aliados à dissolução da matriz inorgânica, com seus dois sistemas de canais não conectados que podem vir a se romper durante a

remoção da fase zeolítica, gerando os mesoporos na estrutura do material, em maior (UEC-2) ou menor (UEC-1 e UEC-3) quantidade.

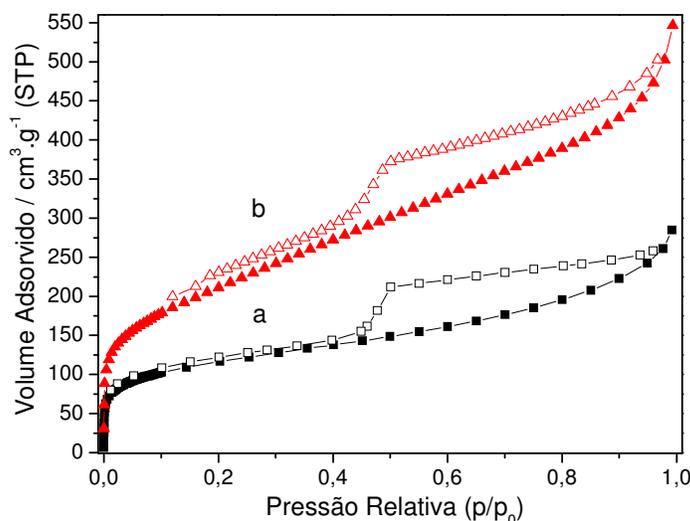


Figura 32: Isotermas de adsorção física de nitrogênio a baixa temperatura: a) carbono UEC-1; b) carbono UEC-3.

e. Ressonância magnética nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono 13 dos carbonos UEC-1 e UEC-2 são mostrados na Figura 33. Para as duas amostras realizaram-se as medidas em HPDEC (curvas a e c), para avaliar os tipos de carbono presentes nas peneiras moleculares e em CPMASDP (curvas b e d), para destacar os possíveis grupos alifáticos existentes nos materiais. Ambos materiais apresentaram espectros bem semelhantes com o deslocamento químico mais intenso centrado em aproximadamente 125 ppm no caso do UEC-1 (curva a) e 123 ppm no UEC-2 (curva c), referente ao carbono sp^2 aromático,⁵³ que compõe a estrutura dos carbonos obtidos. A utilização do aparelho com a frequência de rotação de 4000 Hz gera bandas laterais a partir do sinal mais intenso, marcadas com asteriscos.

A ausência de deslocamentos químicos nos espectros de CPMASDP (curvas b e d) indica que não existem grupos alifáticos em quantidade suficiente para gerarem um sinal, o que condiz com a rota de síntese destes materiais. A presença dos grupos aromáticos também foi confirmada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (ver abaixo).

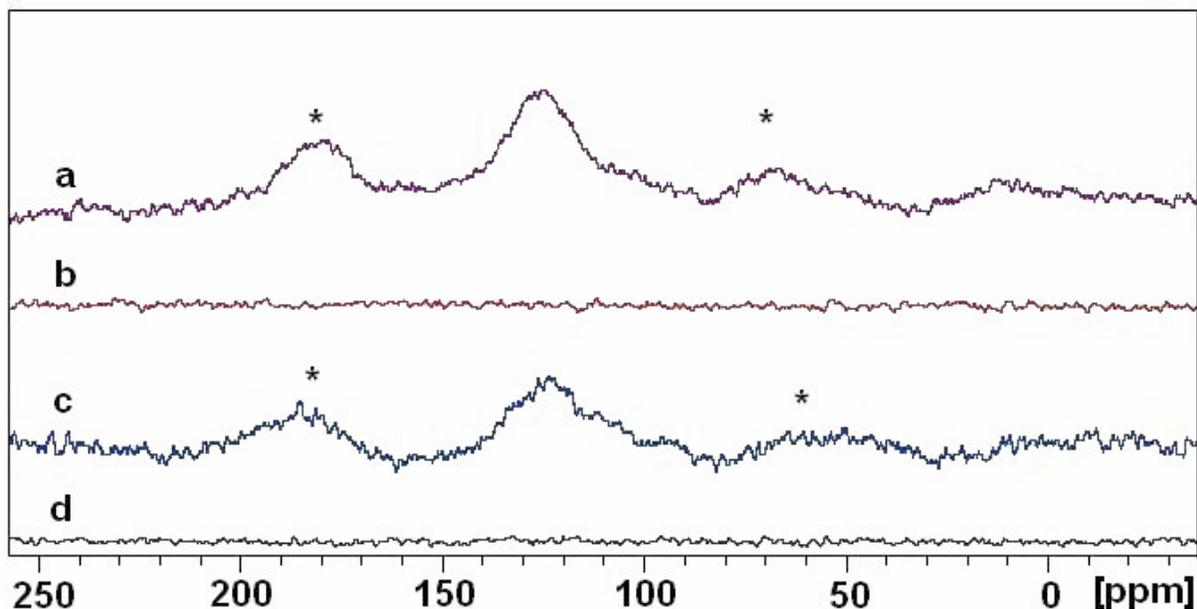


Figura 33: RMN dos carbonos UEC-1: a) HPDEC; b) CPMASDP; e UEC-2: c) HPDEC; d) CPMASDP.

f. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A Figura 34 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho das peneiras moleculares de carbono obtidas a partir do MCM-22 com a resina fenólica, UEC-1, (curva a) e com a resina furfurílica, UEC-2 (curva b). As pastilhas contendo os materiais foram desidratadas para eliminar a absorção referente à deformação da água.

Pode-se observar três fortes bandas de absorção nesses espectros: 1267, 1576 e 1701 cm^{-1} no UEC-1 (curva a) e 1258, 1592 e 1735 cm^{-1} no UEC-2 (curva b), além de outras absorções menos intensas.

As bandas centradas em 1267 (UEC-1) e 1258 (UEC-2) cm^{-1} estão associadas a uma sobreposição de bandas referentes a vibrações C-O provenientes de grupos éteres e lactonas, especialmente estiramento assimétrico C-O-C na camada gráfica. A formação de éteres é predominante em materiais carbonizados em temperaturas de 873 a 1173 K.^{103,104} Essa banda pode ainda ter contribuição de grupos fenólicos, devido a vibrações O-H.¹⁰⁴ Outra absorção que contribui para as bandas em 1267 ou 1258 cm^{-1} é referente às deformações simétricas das ligações carbono hidrogênio em H-C=C-H.¹⁰⁵

As absorções em 1701 (UEC-1) e 1735 cm^{-1} (UEC-2) são características de estiramento C=O de grupos lactonas, ácidos e anidridos carboxílicos e ésteres.¹⁰³

Nos espectros dos carbonos observa-se a banda mais intensa em 1579 (UEC-1) ou 1594 (UEC-2) cm^{-1} referente às ligações C-C aromáticas.^{47,106} Este conjunto de absorções indica uma estrutura de anéis aromáticos múltiplos contendo grupos oxigenados formando através da carbonização dos polímeros os carbonos UEC-1 e UEC-2.⁴⁷

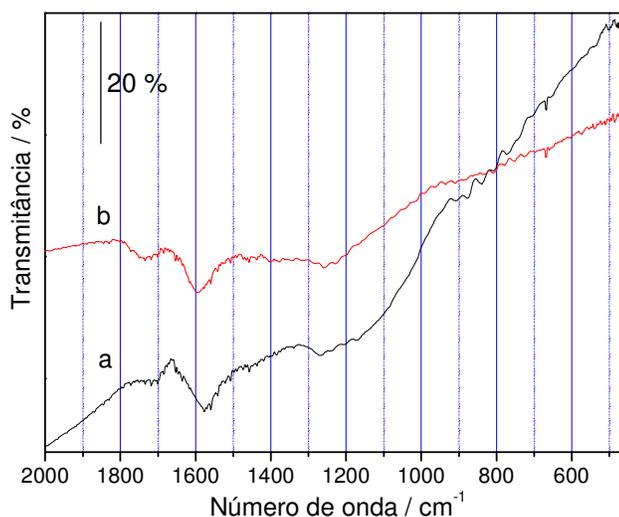


Figura 34: Espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos carbonos: a) UEC-1; b) UEC-2.

A partir da intensidade relativa entre as bandas referentes à ligação C-C e aos grupos oxigenados podemos inferir qualitativamente que o UEC-2 deve conter uma quantidade maior de oxigênio em sua estrutura que o UEC-1, hipótese sugerida a partir da análise da hidratação dos carbonos (Tabela 2).

g. Modelos Químicos do Carbono Formado

A partir do conjunto de resultados obtidos, principalmente espectroscopia de absorção no infravermelho, que indicou a presença dos grupos oxigenados e ressonância magnética nuclear, que indicou a ausência de grupos alifáticos, formulou-se um modelo químico geral para a descrição das peneiras moleculares de

carbono obtidas (Figura 35), o qual também é baseado em outros modelos similares já descritos na literatura.^{47,65}

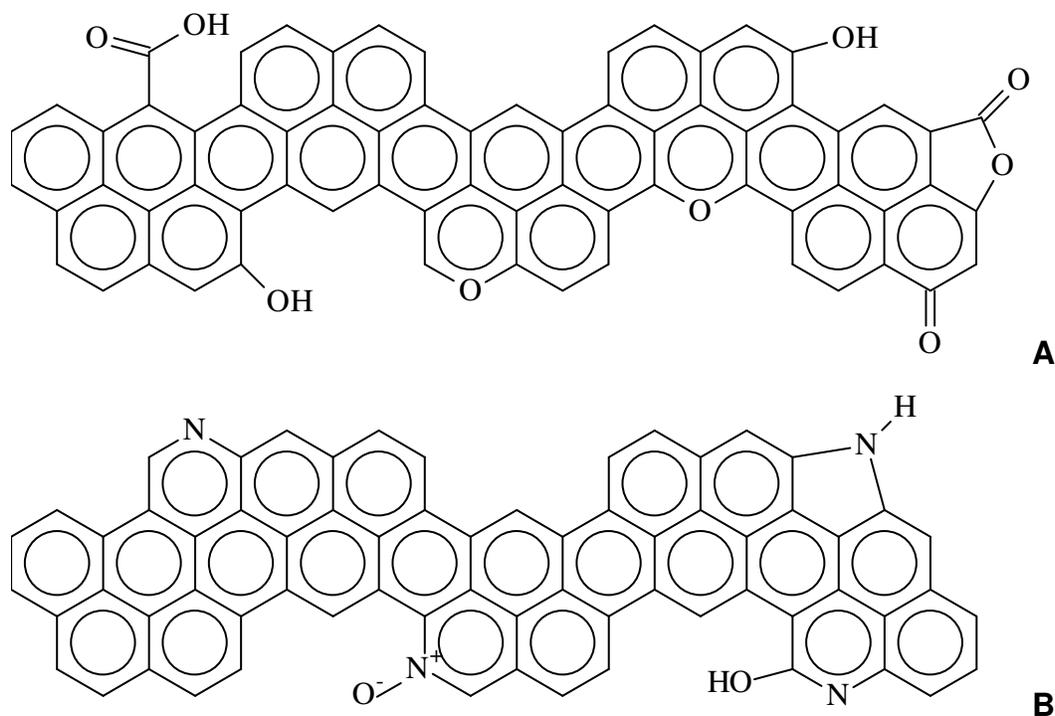


Figura 35: Modelo químico geral dos carbonos UEC-1 e UEC-2 (A) e UEC-3 (B).

h. Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia das peneiras moleculares de carbono UEC-1 podem ser analisadas na Figura 36.

Comparando as imagens de MEV da Figura 36 com a imagem do zeólito MCM-22 da Figura 24, nota-se que o processo de polimerização e pirólise de fenol e formaldeído na estrutura do zeólito MCM-22 seguido da dissolução deste último resultou na replicação da morfologia das partículas do molde. No entanto, embora a morfologia do material carbonoso seja similar à do MCM-22, nota-se que as placas que formam as partículas toroidais não estão dobradas formando um furo no centro da partícula como observado no molde. Isto deve ser o resultado da não penetração completa das fontes de carbono até o centro da partícula, como a polimerização ocorre somente nos canais onde existe material orgânico, na dissolução da fase inorgânica a parte central das partículas fica exposta. O material obtido apresentou

excelente homogeneidade com relação ao tamanho das partículas, com cerca de 12,5 μm de diâmetro, uma ligeira diminuição em relação ao molde inorgânico, que ocorre devido à contração da rede orgânica e desfolhação das lâminas externas das partículas do zeólito. Existe também uma certa variação com relação à exposição do centro das partículas. Nestas imagens, pode-se ainda observar a ausência de material polimerizado fora da estrutura zeolítica.

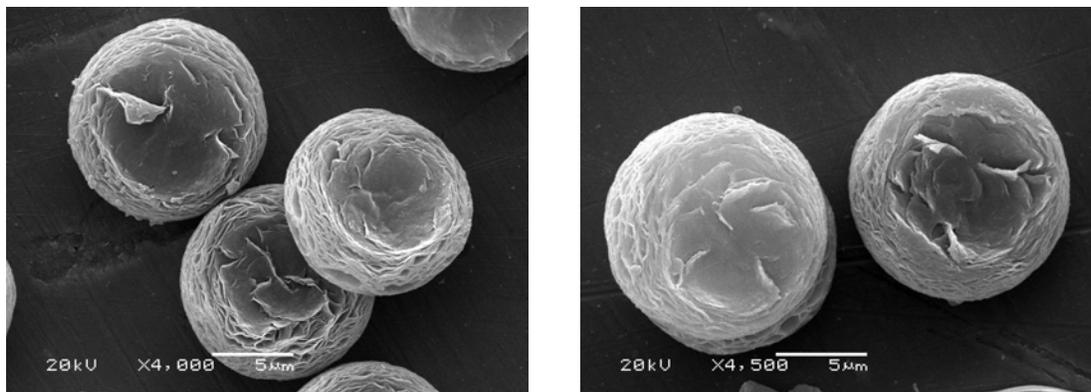


Figura 36: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da peneira molecular de carbono UEC-1.

As análises por microscopia eletrônica de varredura do compósito MCM/UEC-1 foram realizadas de modo a verificar a possível formação do polímero entre as placas formadoras dos toróides do zeólito MCM-22.

Conforme observado na Figura 37, a morfologia do compósito é indistinguível da apresentada pelo zeólito, com a separação característica entre as lâminas do material. Isto indica que a polimerização ocorreu exclusivamente no interior da estrutura inorgânica, o que condiz com os resultados obtidos por adsorção de nitrogênio a baixas temperaturas.

Os compósitos formados com a poliacrilonitrila e com a resina furfurílica também apresentaram a morfologia indistinguível do zeólito MCM-22, indicando que os processos de polimerização ocorreram de modo análogo à resina fenólica.

Visando obter um possível preenchimento mais completo dos canais do MCM-22 foi realizada uma segunda impregnação seguida de polimerização dos respectivos monômeros nos compósitos de MCM/UEC-1 e MCM/UEC-2.

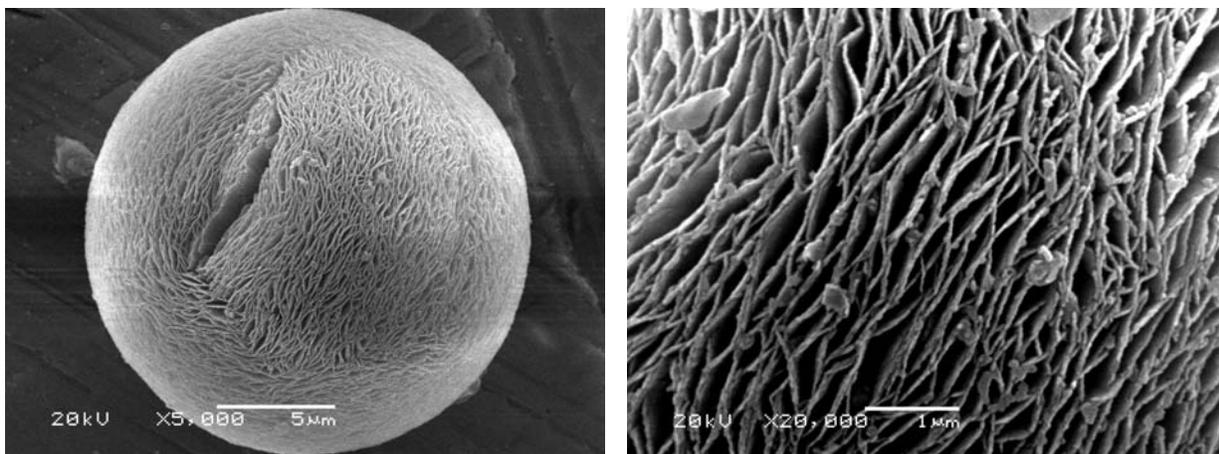


Figura 37: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da peneira molecular de carbono obtido a partir de MCM-22/UEC-1.

A Figura 38 mostra as micrografias eletrônicas de varredura dos compósitos de MCM-22 com excesso de fenol/formaldeído (A) e de álcool furfurílico (B).

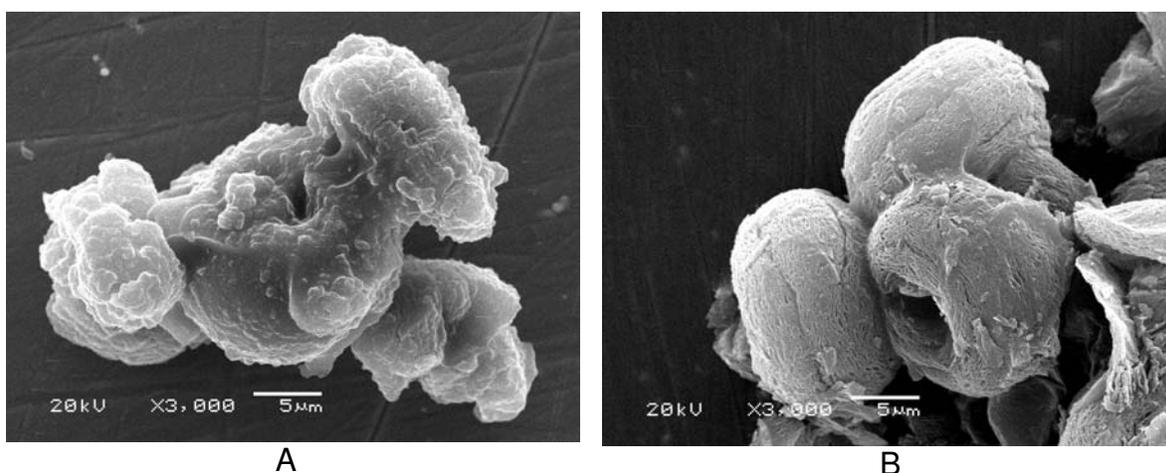


Figura 38: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da peneira molecular de carbono UEC-2 exc (A) e UEC-1 exc (B).

Observa-se que em ambos materiais ocorre a polimerização fora da estrutura zeolítica, formando polímero em torno das partículas do zeólito, o que inviabiliza a utilização desta técnica tal como foi utilizada para a obtenção de peneiras moleculares de carbonos.

A Figura 39 mostra as micrografias eletrônicas de varredura das peneiras moleculares de carbono obtidas a partir da pirólise do composto MCM/UEC-1 em diferentes temperaturas.

Nestas imagens pode-se observar que as peneiras moleculares pirolisadas a 973 e 1123 K apresentam o perfil morfológico bastante similar ao carbono UEC-1 pirolisado a 873 K (Figura 36), descrito anteriormente.

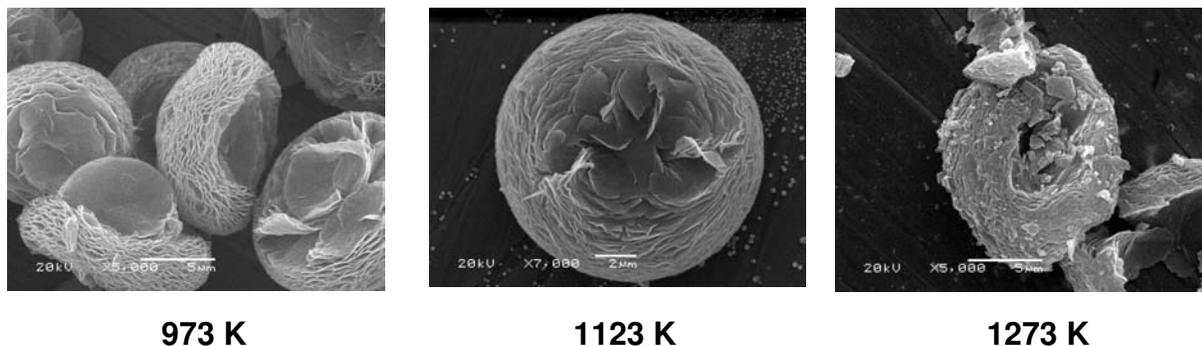


Figura 39: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da peneira molecular de carbono UEC-1 pirolisadas a 973, 1123 e 1273 K.

O material obtido após a pirólise do composto a 1273 K apresentou um perfil morfológico diferenciado dos outros, assemelhando-se a um toróide deformado contendo pedaços menores de formatos variados que anteriormente devem ter participado da formação destes toróides. A baixa qualidade morfológica deste material é concordante com os resultados obtidos por DRX e TG/DTG, que mostraram altos teores de resíduos.

A Figura 40A mostra a microscopia eletrônica de varredura em maior ampliação da peneira molecular de carbono obtida utilizando a resina furfúrica como fonte de carbono. Nesta imagem pode-se observar em maiores detalhes que o perfil morfológico apresentado é bem semelhante ao encontrado no zeólito MCM-22 quando preparado em modo estático, principalmente com relação à separação das lâminas formadoras dos toróides.

Na Figura 40 são mostradas as imagens de microscopia eletrônica de varredura UEC-2, onde observamos um grau de replicação semelhante ao UEC-1, com a parte central ainda mais exposta, havendo partículas onde a lâmina mais externa se despedaçou e os fragmentos ficaram aderidos à partícula. O carbono UEC-2 apresentou uma excelente homogeneidade de tamanho de partícula ($\sim 12,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$), bem como do grau de exposição do centro dos toróides, conforme observado na imagem com menor aumento (Figura 40B).

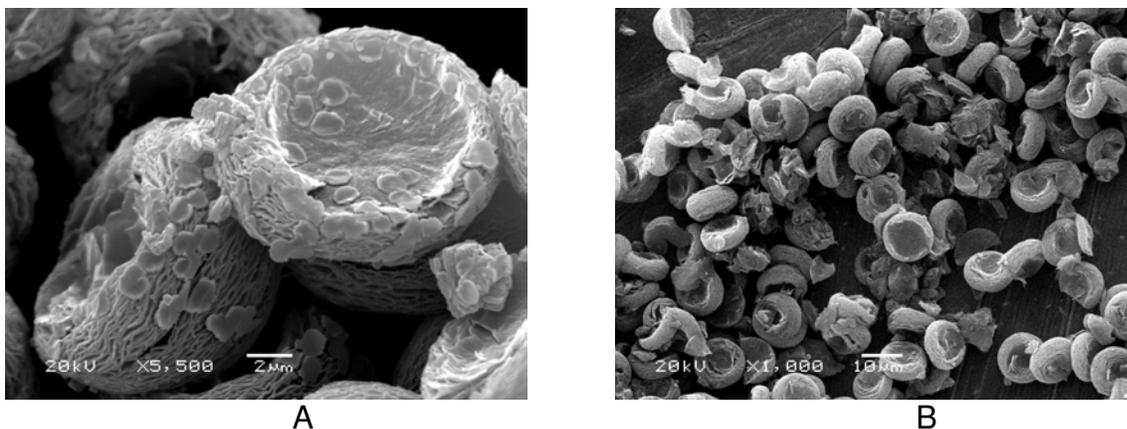


Figura 40: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da peneira molecular de carbono UEC-2.

UEC-2 e UEC-1 apresentaram diâmetro médio dos toróides de 12,7 μm e 12,5 μm , respectivamente, essencialmente iguais ao MCM-22 de partida (13 μm).

Na Figura 41 são mostradas as imagens de microscopia eletrônica de varredura da UEC-3, que apresentam morfologia bem diferenciada de seu molde inorgânico. Elas assemelham-se a flores e são possivelmente formadas a partir de processos de auto-organização¹⁰⁷ de pedaços de lâminas que formavam a partícula toroidal do molde inorgânico. Isto se deve ao efeito da contração de volume durante a polimerização da acrilonitrila, que formou oligômeros desconectados dentro da estrutura zeolítica que se separam durante o processo de remoção da matriz inorgânica.

A Figura 42 mostra a microscopia eletrônica de varredura do UEC-3 com seu perfil morfológico ainda mais semelhante com o encontrado no precursor inorgânico em relação às outras peneiras moleculares de carbono. A peneira molecular se apresenta como toróides indistinguíveis dos encontrados no aluminossilicato, com lâminas finas e bem alinhadas, de modo que até no centro da partícula obteve-se a mesma orientação que no precursor zeolítico, formando uma partícula com o centro menos exposto. Nesta imagem, pode-se ainda observar o grau de homogeneidade do carbono obtido, que apresentou partículas com diâmetro de cerca de 12,8 μm , igual ao apresentado pelo MCM-22.

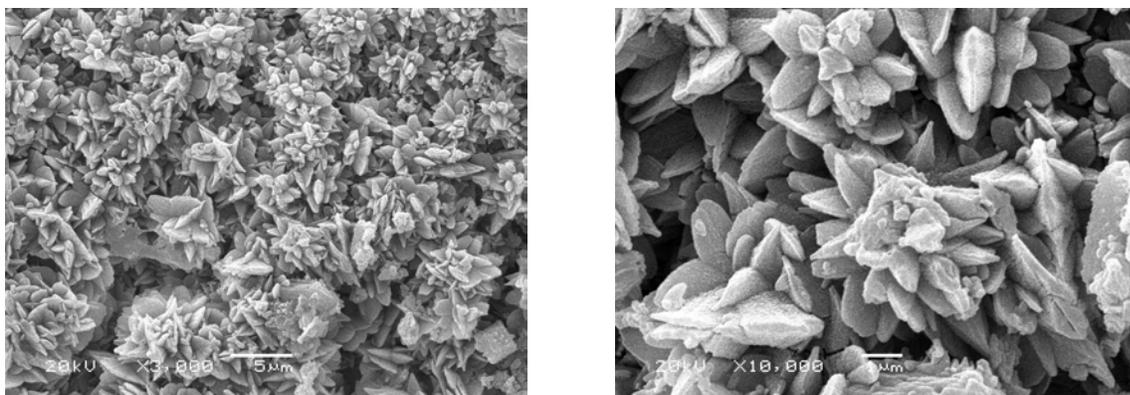


Figura 41: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da peneira molecular de carbono obtido UEC-3.

Assim, quando se utiliza uma menor concentração de acrilonitrila a contração provocada pela pirólise deixa muitos espaços interlamelares sem preenchimento gerando as partículas em forma de flor. Quando a concentração de acrilonitrila é grande toda a partícula é replicada.

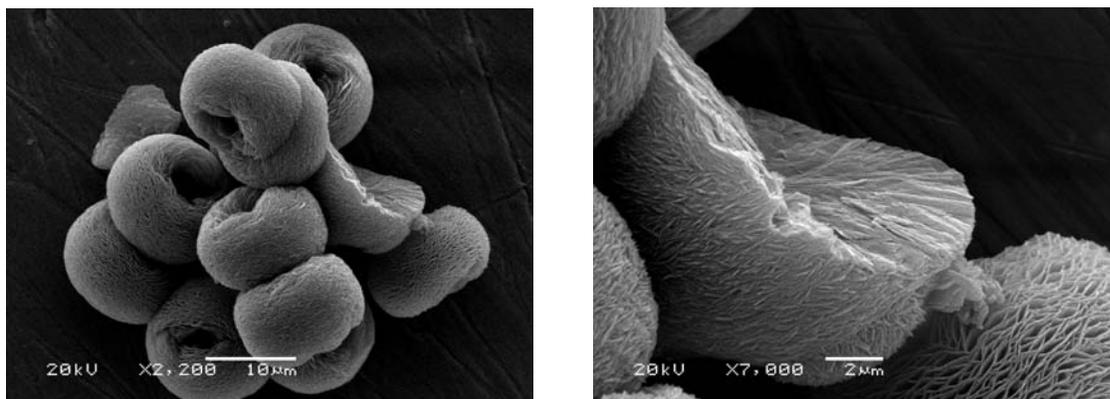


Figura 42: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da peneira molecular de carbono UEC-3.

Os diferentes perfis morfológicos apresentados pelas peneiras moleculares de carbono preparadas usando a acrilonitrila, associados aos resultados obtidos para o UEC-3 por TG/DTG e adsorção de nitrogênio a baixas temperaturas indicam que o processo de polimerização da acrilonitrila nos canais do MCM-22 realmente aconteceu nos dois sistemas.

Essas diferenças existentes nos processos de polimerização do fenol, do álcool furfurílico e da acrilonitrila são atribuídas basicamente ao tamanho do monômero (0,62 x 0,54 nm para o fenol, 0,57 x 0,43 nm para o álcool furfurílico e 0,48 x 0,17 nm para acrilonitrila),¹⁰⁸ que influencia fortemente na sua difusividade e conseqüentemente na eficiência do processo de polimerização.²⁸⁻³⁵

4.2 Zeólito FAU

4.2.1 Precursor Inorgânico

Neste trabalho foram utilizados como molde para a produção de peneiras moleculares de carbono tanto o zeólito NaY, obtido comercialmente, como sua forma ácida HY, obtida a partir da troca iônica com NH₄⁺ e subsequente calcinação. Esse procedimento formou um material de cela unitária de composição determinada por espectroscopia de absorção atômica:



A água de hidratação foi calculada a partir da termogravimetria (Figura 43).

O obtenção do zeólito na forma ácida é necessária para promover a polimerização da resina fenólica, que é iniciada por um próton.⁴⁷

Na figura 44A é mostrado o difratograma de raios-X do zeólito HY, que apresenta o mesmo padrão do NaY,⁹⁶ com alta cristalinidade, verificada pela intensidade dos sinais localizados entre 20-28° 2θ.

Na figura 44B é mostrado o espectro de absorção na região do infravermelho do zeólito HY com suas absorções características⁹⁷ em 1145 e 1018 cm⁻¹ referentes ao estiramento assimétrico T-O-T intertetraedro e intratetraedro (onde T = Si ou Al); estiramento simétrico em 788 cm⁻¹, vibrações das ligações T-O em 460 cm⁻¹ e anéis duplos em 503 cm⁻¹ e 576 cm⁻¹. Esses dados concordam com o que já foi descrito na literatura.^{96,97}. Com estes resultados foi confirmada a integridade da estrutura faujasítica do material.

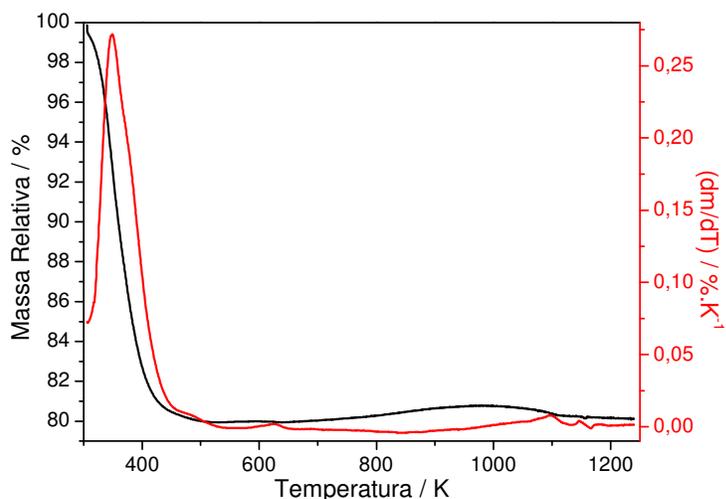


Figura 43: Termogravimetria do zeólito Na₅₆Y e sua curva derivada.

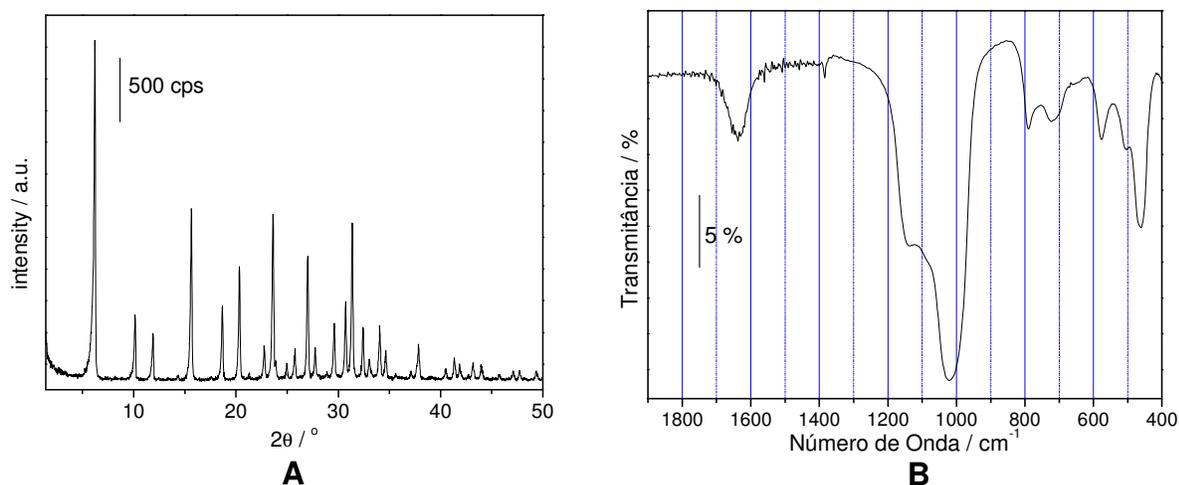


Figura 44: Perfis de difração de raios-X (A) e espectroscopia de absorção no infravermelho (B) do HY.

Na caracterização do zeólito NaY por microscopia eletrônica de varredura (Figura 45), observa-se a morfologia clássica¹⁰⁹ de seus cristais, formando aglomerados de cubos e romboedros de dimensões que variam de 0,4 a 1,0 μm .

O zeólito Na₅₆Y foi utilizado como molde para a produção de carbono utilizando acrilonitrila, álcool furfurílico e, como já mencionado, o NaHY para a polimerização da resina fenol/formaldeído.

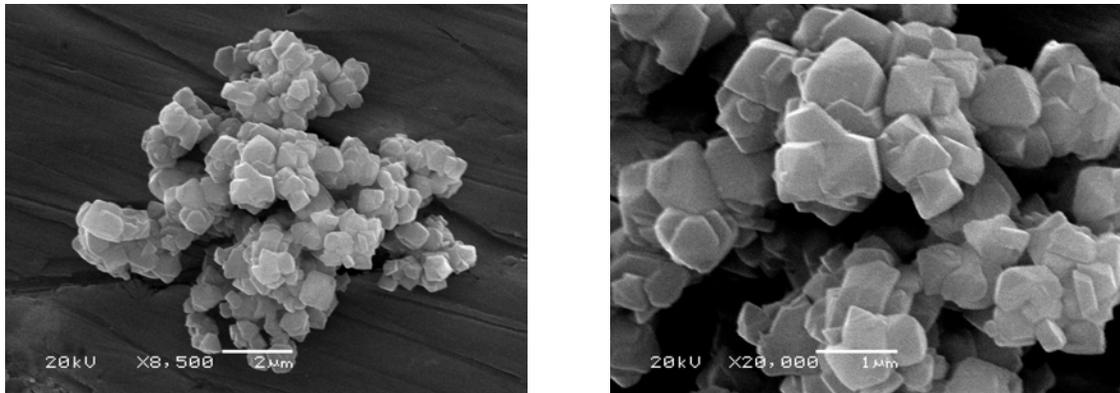


Figura 45: Microscopias eletrônicas de varredura do zeólito HY.

4.2.2 Peneiras moleculares de carbono preparadas por replicação do zeólito Y

Nas sínteses de peneiras moleculares utilizando o zeólito Y como molde e acrilonitrila, álcool furfurílico e a resina fenol/formaldeído como fontes de carbono, observou-se que a dissolução da matriz inorgânica no caso do zeólito Y, exige um número maior de ciclos para sua completa remoção.

Na Figura 46 são mostrados os difratogramas de raios-X dos zeólitos Na₅₆HY (A curva a) e MCM-22 (B curva a) e seus respectivos compósitos Y/FF-Y e MCM/UEC-1 extraídos sob as mesmas condições com HF (curvas b), NaOH (curvas c) e com as duas soluções em seqüência (curvas d).

Observa-se que a extração inicial com HF (curvas b) produz efeitos similares em ambos compósitos, diminuindo a intensidade dos sinais de difração da fase inorgânica e causando o desaparecimento de vários deles. Em ambos os casos, do compósito com o zeólito Na₅₆HY e com o MCM-22, algumas difrações foram observadas no perfil do material obtido. Uma pesquisa nas fichas de perfis de difração de raios-X do International Centre for Diffraction Data, revelou que as difrações em aproximadamente 15,0°, 24,97-25,30° e 29,75° 2θ são devidas à formação de AlF₃ (Fichas 84-1672, 44-0231, 43-0435, 80-1007 e 77-0252) em diversas de suas fases e de sais de AlF₄⁻. No entanto, a comparação do perfil da Figura 46b com aquele da Figura 25f mostra que a dissolução da parte zeolítica do

compósito NaY/FF em HF produz o mesmo material que se obtém no aquecimento do compósito MCM-22/FF a 1273K, isto é, uma fase pura de aluminossilicato. No caso da dissolução de MCM-22 em HF, Figura 46 B, curva b, observa-se a presença de AlF_3 .

A utilização do hidróxido de sódio como solvente inicial da matriz inorgânica (curvas c) foi bem menos eficiente para o compósito com o zeólito Y, formando uma fase inorgânica presente em maior quantidade que no compósito do MCM-22 nos dois casos, no entanto, a mistura de fases obtida parece ser a mesma, composta pela mesma fase aluminossilicato já observada na dissolução com HF somada a uma segunda fase, com sinal proeminente em aproximadamente 15° . Essa fase é inibida se ocorre o tratamento com HF antes do tratamento com NaOH, conforme mostram as curvas d da Figura 46. De fato, a utilização de ambos solventes em seqüência foi suficiente para a completa remoção da fase inorgânica no compósito com o MCM-22 (confirmado por TG), enquanto que no caso do Y/FF-Y o resíduo inorgânico manteve-se presente e apresentando sinais no difratograma de raios-X (curvas d).

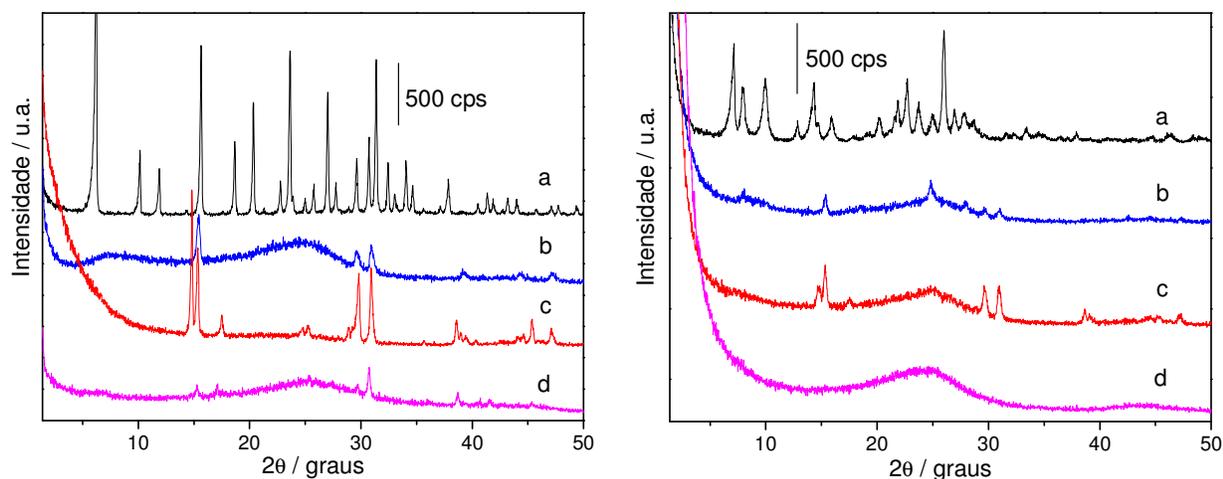


Figura 46: Difratogramas de raios-X A – a) zeólito Na_{56}HY ; b) compósito Y/FF-Y extraído com HF; c) compósito Y/FF-Y extraído com NaOH; d) compósito Y/FF-Y extraído com HF e NaOH em seguida. B – a) zeólito MCM-22; b) compósito MCM/UEC-1 extraído com HF; c) compósito MCM/UEC-1 extraído com NaOH; d) compósito MCM/UEC-1 extraído com HF e NaOH em seguida.

Esta diferença quanto aos processos de extração da matriz inorgânica podem ser relacionados com o teor de alumínio na rede zeolítica, que é cerca de cinco vezes maior no zeólito Y em relação ao MCM-22. Esta questão foi elucidada por Groen e colaboradores,¹¹⁰ que estudaram a dessilicificação da estrutura MFI com variadas razões Si/Al e verificaram que o alumínio na rede inorgânica dificulta o processo de dissolução conforme mostrado na Figura 47.

Em trabalhos realizados anteriormente no grupo¹¹¹ também observou-se que a remoção da matriz inorgânica, neste caso com razão Si/Al = ∞, ocorreu mais facilmente que nos compósitos com MCM-22.

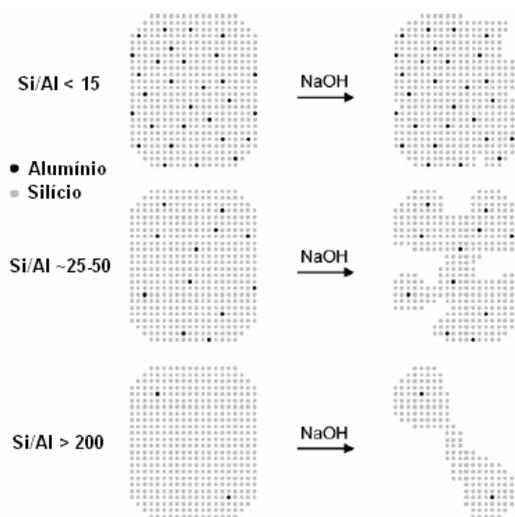


Figura 47: Esquema proposto por Groen para a dessilicificação de zeólitos em função da razão Si/Al.¹¹⁰

a. Espectroscopia de difração de raios-X

A Figura 48 mostra os difratogramas de raios-X dos materiais obtidos durante a preparação da peneira molecular de carbono microporosa utilizando zeólito NaHY e fenol/formaldeído como fonte de carbono.

Pode-se observar na Figura 48 o padrão de difração do zeólito Na₅₆HY (curva *a*) e do compósito formado após pirólise (curva *b*). A diminuição da razão sinal/ruído indica a desestruturação da rede zeolítica devido à instabilidade do zeólito na forma ácida a 873 K. O processo de dissolução da matriz inorgânica em HF seguido de

tratamento alcalino resulta no desaparecimento dos sinais de difração referentes a materiais cristalinos inorgânicos (curva c). O difratograma de raios-X do carbono FF-Y apresentou apenas um sinal fraco em torno de $6,3^\circ 2\theta$ referente ao plano 111, indicando uma fraca periodicidade com repetição de aproximadamente 1,4 nm.⁵³

A Figura 49 mostra que, diferentemente do NaHY, o zeólito Na₅₆Y não sofre amorfização significativa com o processo de pirólise da acrilonitrila, (compare curvas a e b) mostrando-se estável a 873 K. Mesmo após aquecimento em HF e NaOH, a fase inorgânica ainda não havia sido dissolvida, conforme indicam os sinais em aproximadamente 15, 17, 29 e 30° 2θ na curva c. Apenas após o refluxo do material com HCl é que foi removida a fase inorgânica (curva d), porém a utilização destes métodos em seqüência reduziram drasticamente o rendimento da síntese, o que inviabilizou o estudo mais aprofundado desta peneira molecular. Na curva d também observa-se um fraco sinal em torno de $43,8^\circ 2\theta$ atribuído à reflexão 101 do material grafênico formado.¹⁰⁰

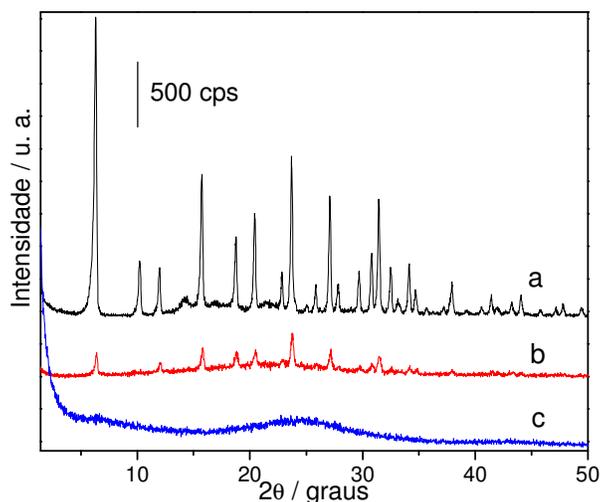


Figura 48: Difratogramas de raios-X: a) zeólito NaHY; b) após impregnação com fenol/formaldeído seguido de polimerização e pirólise a 873 K; c) após dissolução do zeólito em HF e NaOH.

Pode-se observar na Figura 50A pelos padrões de difração de raios-X, que o zeólito NaY sofre uma desestruturação significativa com o processo de pirólise do composto com álcool furfurílico (compare as curvas a e b). Mesmo após aquecimento

em HF, NaOH e HCl, uma fase inorgânica ainda não havia sido dissolvida, conforme indicam os sinais finos no difratograma da curva c.

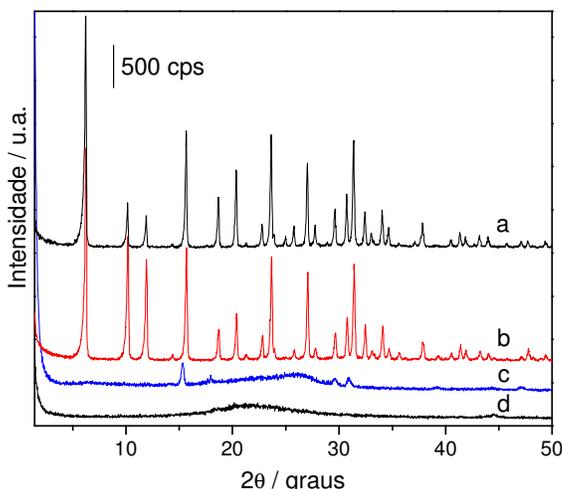


Figura 49: Difração de raios-X: a) zeólito Na₅₆Y; b) após impregnação com acrilonitrila seguido de pirólise a 873 K; c) após dissolução do zeólito em HF e NaOH; d) após refluxo em HCl.

Apenas após a agitação com HF é que foi removida a fase inorgânica (curva d). O carbono obtido, AF-Y apresentou um halo centrado em 26° 2θ, referente à reflexão 002 do carbono que passou por um processo de grafitação pelo efeito A.¹⁰¹

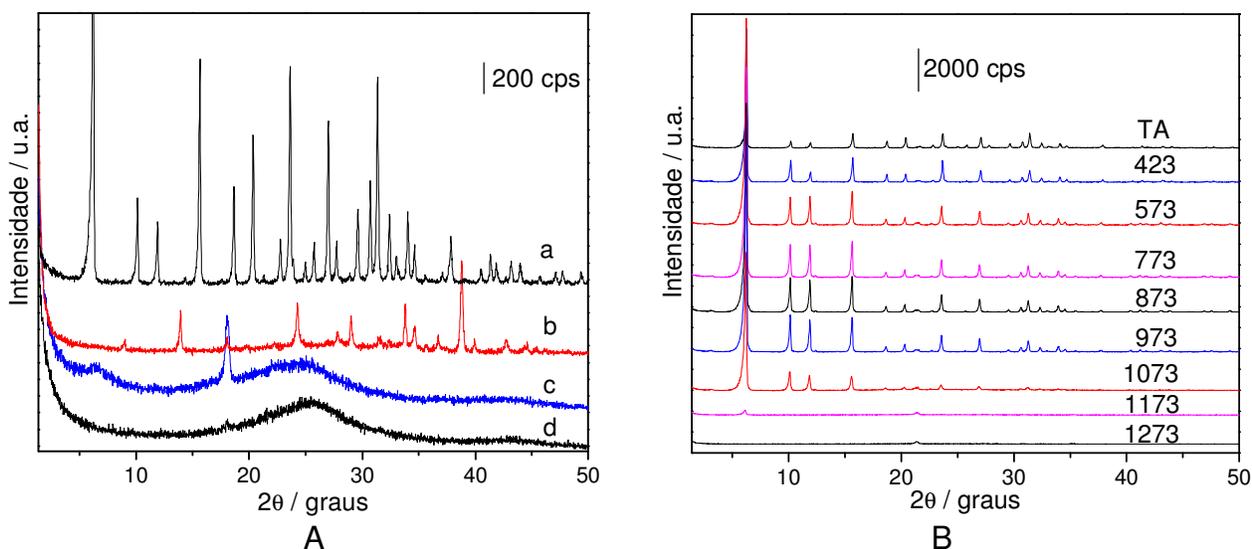


Figura 50: A - Difração de raios-X: a) zeólito Na₅₆Y; b) após impregnação com álcool furfurílico seguido de polimerização, pirólise a 1173 K; c) após dissolução do zeólito em HF, HCl e NaOH; d) após agitação com HF. **B** - Difração de raios-X *in situ* com aquecimento do zeólito Na₅₆Y até 1273 K.

Pela comparação das curvas *b* nas figuras 48, 49 e 50A, observou-se que as alterações da rede inorgânica do zeólito Y ocorrem de maneira diferente durante a pirólise para cada compósito. No caso do NaHY/FF-Y, o tratamento a 873 K já é o suficiente para iniciar a desestruturação da rede faujasítica (Figura 48, curva *b*), enquanto que no caso do compósito NaY/AN-Y esta mesma temperatura de pirólise não causou alterações estruturais observáveis no difratograma de raios-X (Figura 49, curva *b*), indicando que o zeólito na forma sódica possui maior estabilidade térmica.

Por fim o compósito NaY/AF-Y pirolisado a 1173 K (Figura 50A, curva *b*) não apresenta o perfil cristalino da estrutura faujasítica, porém nesta temperatura já é observado o colapso do zeólito, conforme foi confirmado através de medida de difração de raios-X *in situ* com aquecimento do zeólito NaY (Figura 50B).

b. Termogravimetria e análise elementar CHN

Na Figura 51 são mostradas a termogravimetria (TG) sob atmosfera oxidante das peneiras moleculares de carbono obtidas a partir do zeólito NaHY ou Na₅₆Y.

Estas análises indicam que quando todo o carbono é eliminado o resíduo inorgânico, isto é, o que restou do molde após o processo de dissolução está em quantidade de 2,6 ou 3,2% em massa (Tabela 5).

A partir das curvas de termogravimetria dos carbonos FF-Y e AF-Y foram obtidos alguns parâmetros, que são mostrados na Tabela 5.

O AF-Y foi pirolisado a uma temperatura bem mais elevada que o FF-Y, e se mostrou mais hidrofóbico, com maior estabilidade térmica, maior razão molar C/H. Apesar dos materiais serem formados a partir de diferentes fontes de carbono, a diferença da temperatura de pirólise é o principal determinante para as diferenças observadas na Tabela 5. Além disto o resíduo apresentado pelo AF-Y após a oxidação da fase carbonácea foi menor.

Tabela 5: Parâmetros dos carbonos derivados do zeólito Y obtido a partir das análises de TGA e CHN.

Material	% H ₂ O	T _{decomposição}	% resíduo	C/H
FF-Y	7,8	689	3,2	1,7
AF-Y	1,3	790	2,6	2,2

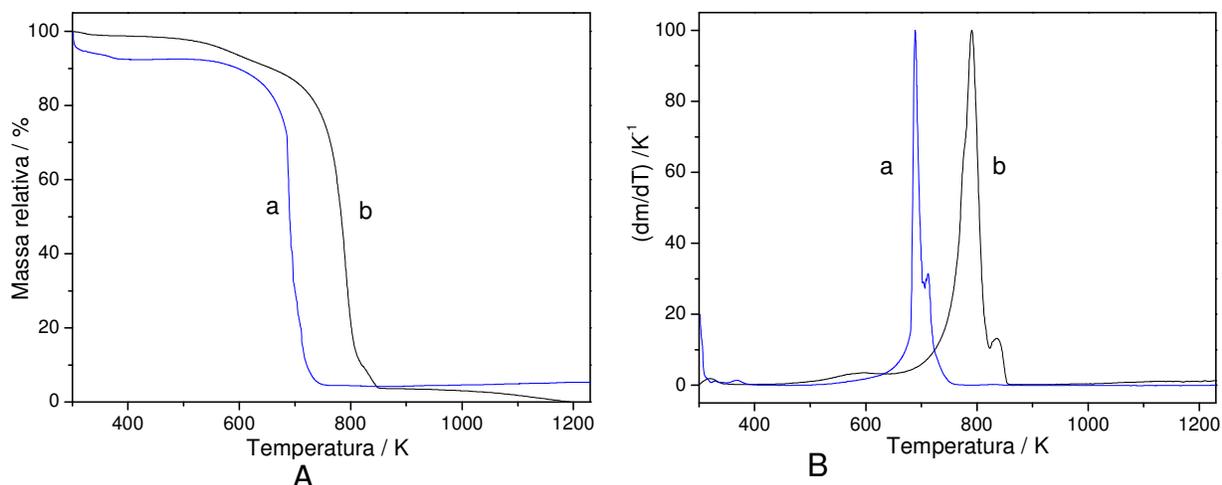


Figura 51: A - Curva de termogravimetria das nanoestruturas a) FF-Y; b) AF-Y. B – Derivadas das curvas de termogravimetria em A.

Enfim observa-se pela comparação das Figuras 28 (página 46) e 51 que os carbonos obtidos a partir do MCM-22 como molde são oxidados a temperaturas mais elevadas que os carbonos derivados da estrutura faujasítica, indicando um maior grau de condensação dos anéis aromáticos, o que é confirmado pela análise elementar de CHN (compare a Tabela 2 com a Tabela 5), que mostra uma razão molar C/H até quase três vezes maior para os materiais formados a partir do MCM-22 em relação àqueles obtidos a partir do zeólito Y.

c. Espectroscopia de energia dispersiva

Os resultados semi-quantitativos obtidos a partir das medidas de EDS das peneiras moleculares de carbono obtidas a partir da estrutura faujasítica são apresentados na Tabela 6. Estes valores são condizentes com os resultados obtidos por TG para o FF-Y e o AF-Y quanto à eficácia da remoção da estrutura zeolítica bem como confirmam a presença do oxigênio, também verificada por espectroscopia de infravermelho.

Tabela 6: Resultados semi-quantitativos calculados pelo método ZAF a partir das análises de EDS do FF-Y e do AF-Y.

Amostra / % massa	C	O	N	Si	Al
FF-Y	91	4,4	-	1,4	0,78
AF-Y	93	3,6	-	0,87	0,31
AN-Y	72	12	2,8	4,6	1,7

Para AN-Y temos a confirmação de que o nitrogênio está presente na estrutura e também contém um percentual maior de resíduo (Si e Al) que os outros carbonos.

d. Adsorção de nitrogênio a baixas temperaturas

A análise textural do zeólito NaY (curva a), assim como as das peneiras moleculares de carbono obtidas a partir desta estrutura com álcool furfúrico (curva b) e fenol/formaldeído (curva c), foram realizadas a partir de isotermas de adsorção de nitrogênio, que são mostradas na figura 52. Os parâmetros calculados a partir destas podem ser analisados na Tabela 7.

A isoterma de adsorção de nitrogênio do zeólito NaY (Figura 52, curva a) é do tipo I e característica de materiais microporosos. Os parâmetros texturais de área e diâmetro de poro concordam com valores encontrados por Nam e colaboradores.¹¹⁰

A isoterma referente ao FF-Y (Figura 50, curva c) é do tipo I, porém apresenta uma histerese semelhante ao tipo H4,¹⁰² que ocorre em sólidos cujo diâmetro de poro é menor que 2,6 nm, concordando com o valor mostrado na Tabela 7.

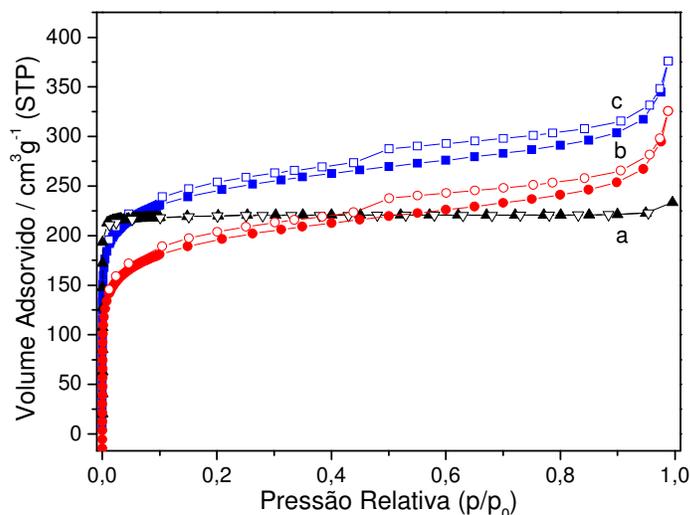


Figura 52: Isotermas de adsorção física de nitrogênio: a) zeólito NaY; b) carbono AF-Y; c) carbono FF-Y.

Na mesma tabela observa-se que a peneira molecular de carbono FF-Y apresenta maior área BET, porém menor área e volume de microporos, indicando

possivelmente a presença de mesoporos, o que também é sugerido pelo diâmetro médio de poro, superior a 2 nm.

Tabela 7: Parâmetros texturais do zeólito Na₅₆Y e dos carbonos FF-Y e AF-Y.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	V _{mesoporo} (ml/g)	V _{microporo} (ml/g)	D _{poro} (nm)
NaY	914	841	0,06	0,31	1,5
FF-Y	991	791	0,15	0,33	2,5
AF-Y	676	661	0,10	0,27	2,1

A isoterma do AF-Y (Figura 52, curva b) se mostrou bastante similar à apresentada pelo carbono FF-Y, porém adsorvendo menos nitrogênio, conforme mostrado na Tabela 7. Sua proporção de área e volume de microporos em relação à área superficial e volume de poros total é um pouco superior à obtida pelo FF-Y. O maior caráter microporoso do AF-Y também pode ser observado pelo diâmetro médio de poros (Tabela 7).

O conjunto de dados já apresentados para as peneiras moleculares de carbono obtidas a partir do zeólito Y como molde, somados a razão molar C/H em torno de 2, relativamente baixa, sugerem uma estrutura com grupos grafênicos pequenos, que foram confirmados por espectroscopia de absorção no infravermelho, provavelmente com fileiras de até dois anéis de largura, o que condiz com o diâmetro da cavidade faujasítica. A interconexão entre o material formado nessas cavidades geram cavidades ainda maiores, os mesoporos observados nas isotermas dos carbonos.

e. Ressonância magnética nuclear

Medidas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13 desacoplado (HPDEC) no estado sólido das peneiras moleculares de carbono FF-Y e AF-Y foram realizadas e são mostradas na Figura 53. O FF-Y (curva a) apresentou um espectro bem semelhante aos apresentados pelos carbonos UEC-1 e UEC-2, que utilizaram o MCM-22 como molde, apresentando um deslocamento químico centrado em aproximadamente 120 ppm, referente ao carbono sp² aromático.⁵³ De modo similar ao observado para os carbonos UEC, a frequência de rotação de 4000 Hz gerou bandas laterais, que estão marcadas com asteriscos.

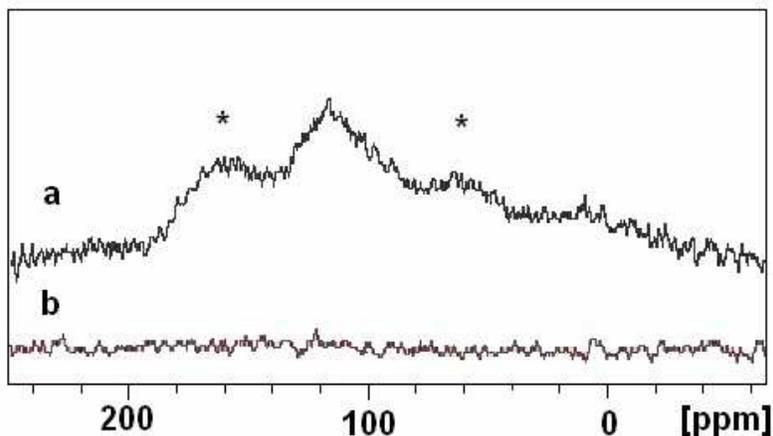


Figura 53: Espectros de ^{13}C RMN desacoplado dos carbonos FF-Y (a) e AF-Y (b).

O espectro do AF-Y (curva b) não apresentou sinais, possivelmente devido à pequena quantidade de amostra utilizada na medida.

As medidas utilizando a técnica CPMASDP não foram realizadas, devido à impossibilidade de sintonizar a sonda.

A presença de grupos aromáticos também foram confirmadas por espectroscopia no infravermelho.

f. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A Figura 54 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho dos carbonos obtidos a partir do zeólito Y com a resina fenólica. A pastilha de KBr contendo o material foi desidratada para eliminar a absorção referente à deformação da água.

De modo geral os espectros do FF-Y e AF-Y se apresentam similares aos observados para os carbonos análogos preparados com o MCM-22.

As bandas referentes a vibrações C-O aparecem centradas em 1238 (FF-Y) e 1250 (AF-Y) cm^{-1} .^{103,104} Lembrando que esta banda pode ainda ter contribuição de grupos fenólicos, devido a vibrações O-H,¹⁰⁴ ou ainda referente às deformações simétricas das ligações carbono hidrogênio em H-C=C-H.¹⁰⁵

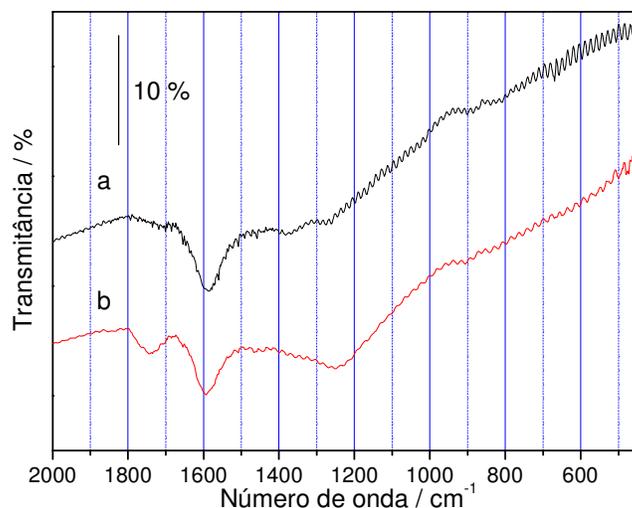


Figura 54: Espectroscopia de infravermelho dos carbonos: a) FF-Y; b) AF-Y.

As absorções em 1736 (FF-Y) e 1742 (AF-Y) cm^{-1} são características de estiramento C=O de grupos lactonas, ácidos e anidridos carboxílicos e ésteres.¹⁰³

Observa-se a banda referente às ligações C-C aromáticas em 1585 (FF-Y) ou 1593 (AF-Y) cm^{-1} .^{47,106} Este conjunto de absorções indica uma estrutura similar às apresentadas pelos carbonos UEC-1 e UEC-2.⁴⁷

O espectro de infravermelho do FF-Y apresentou ainda uma absorção centrada em 1384 cm^{-1} também atribuída ao estiramento C-C aromático.^{47,106}

Comparando os espectros do FF-Y com o AF-Y (curvas a e b da Figura 54) observamos uma diferença nas intensidades relativas das bandas em torno de 1590 e 1730 cm^{-1} bem mais pronunciada que nos materiais produzidos utilizando o zeólito MCM-22 como molde, o que indica o maior teor de oxigênio na peneira molecular AF-Y em relação ao FF-Y.

g. Microscopia eletrônica de varredura

A partir análise de microscopia eletrônica de varredura da peneira molecular de carbono FF-Y, Figura 55, pode-se observar que a morfologia deste material é semelhante à do zeólito Y (Figura 45), assim como o tamanho médio das partículas, cerca 0,7 μm . As partículas apresentam alto grau de aglomeração e percolação, como já observado para as peneiras moleculares de carbono mesoporosas,¹¹¹ no entanto, não foi observada a presença de placas do polímero, indicando que com a

utilização de fenol/formaldeído como fonte de carbono e o procedimento de síntese descrito nesta dissertação, o processo de polimerização se dá apenas intrazeoliticamente.

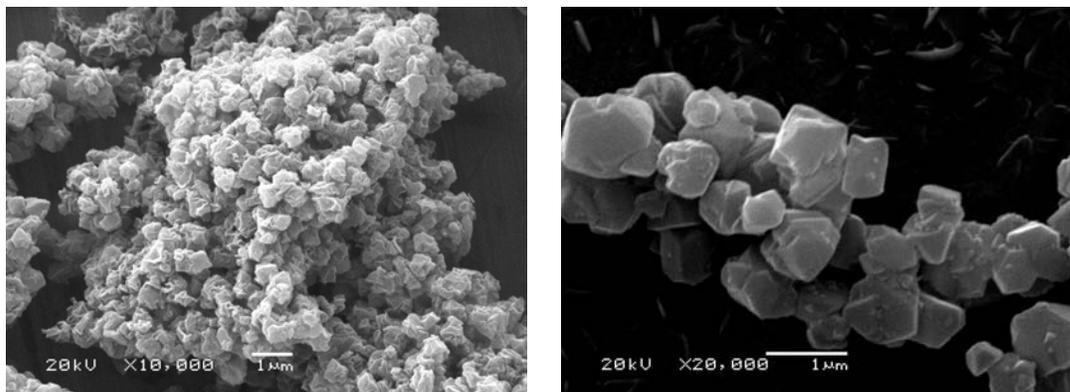


Figura 55: Micrografias eletrônicas de varredura da peneira molecular de carbono obtido a partir de zeólito HY e fenol/formaldeído.

A imagem de microscopia eletrônica de varredura do carbono AN-Y (Figura 56) mostra uma maior variedade de domínios morfológicos, porém é verificada a presença de aglomerados de partículas de réplicas do zeólito Y, a qualidade do material obtido a partir da acrilonitrila, em termos de homogeneidade morfológica, é sem dúvida menor do que aquele obtido com a polimerização de fenol/formaldeído.

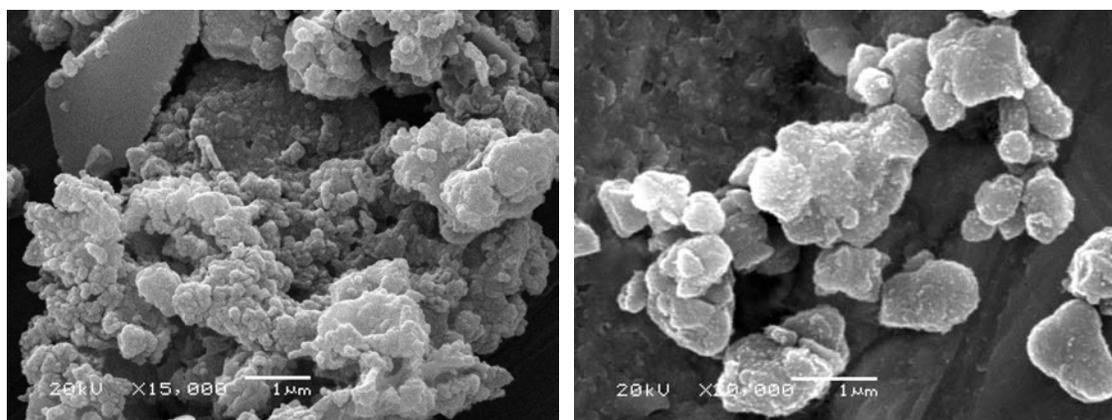


Figura 56: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da peneira molecular de carbono obtido a partir do zeólito Na₅₆Y e acrilonitrila.

Pela análise de microscopia eletrônica de varredura do AF-Y (Figura 57) pode-se observar a formação de um material com qualidade e distribuição de tamanho dos cristalitos comparável ao FF-Y, havendo pequenas diferenças na morfologia, principalmente com relação à rugosidade da superfície das partículas, que são referentes a maior penetração do monômero nas extremidades das partículas, bem como sua manutenção após a remoção da matriz inorgânica.

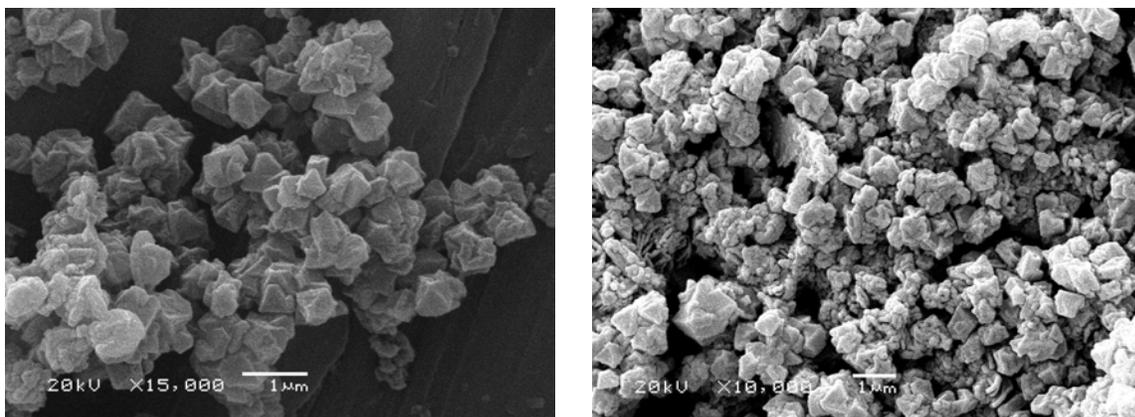
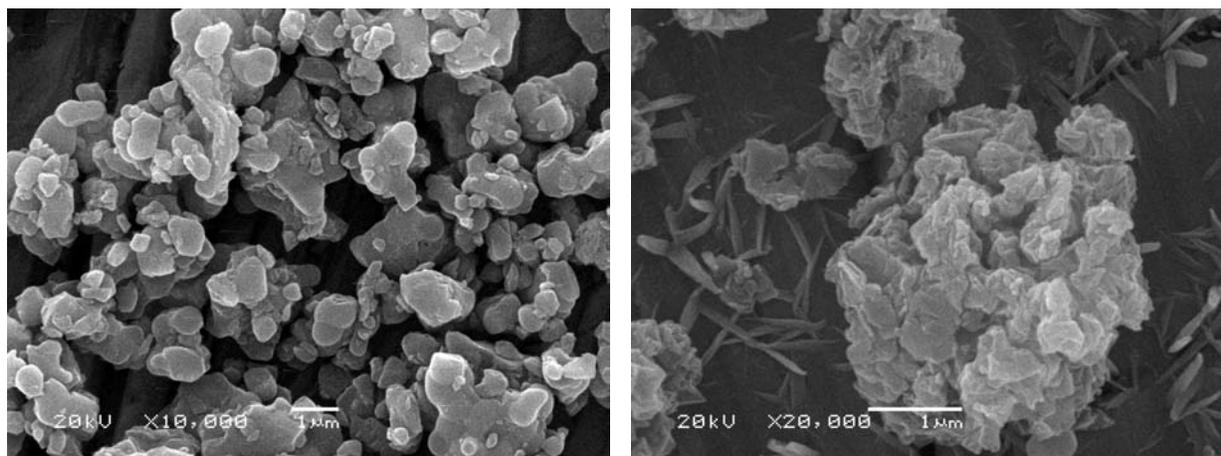


Figura 57: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da peneira molecular de carbono obtido a partir do zeólito Na₅₆Y e álcool furfurílico.



A

B

Figura 58: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da peneira molecular de carbono obtido a partir do zeólito Y e da resina fenólica (A) e do álcool furfurílico (B) impregnado duas vezes sucessivamente.

Uma segunda impregnação foi realizada sobre os compósitos, de modo a verificar a possibilidade de um preenchimento mais efetivo da estrutura porosa zeolítica. A Figura 58 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos formados com duas impregnações da resina fenólica (A) ou furfurílica (B) no zeólito Y.

Nota-se claramente que no material formado com álcool furfurílico ocorreu a polimerização extra-estrutural, englobando as partículas do compósito, formando a resina furfurílica (Figura 58A). O mesmo ocorreu no material com a resina fenólica, em forma de fitas, porém de forma mais branda, visto que ainda se pode identificar algumas partículas com a morfologia característica do zeólito Y, misturada com o polímero denso (Figura 58B).

5. Conclusões

O zeólito MCM-22 preparado apresentou excelente qualidade estrutural, conforme indicado pela difração de raios-X e pela espectroscopia de absorção no infravermelho, sem contaminações e com alta cristalinidade. As medidas de DRX com aquecimento, comprovaram sua alta estabilidade térmica (acima de 1000°C). A análise textural indicou uma grande área superficial e volume de poros. A homogeneidade desse material foi comprovada pelas imagens de MEV.

Os processos de replicação tanto do zeólito NaY/HY como do MCM-22 foram realizados com sucesso com relação à morfologia do material (exceto no caso do AN-Y, cuja síntese não foi otimizada com relação a este aspecto). As peneiras moleculares de carbono apresentaram ótimos parâmetros de porosidade, próximos aos seus precursores inorgânicos, e superiores, no caso da UEC-3.

De modo geral as peneiras moleculares de carbono possuem uma estrutura de anéis poliaromáticos, que são formados nos canais dos zeólitos e contendo grupos funcionais oxigenados ou nitrogenados na superfície do carbono. Os difratogramas de raios-X destes carbonos indicaram perfis não-cristalinos ou de baixa ordem à longa distância.

Comparando os materiais obtidos a partir de diferentes fontes de carbono, observou-se que utilizando acrilonitrila com o zeólito NaY a infiltração do monômero não ocorreu de modo tão eficiente quanto com os outros monômeros. Entre os carbonos FF-Y e AF-Y foram observadas pequenas diferenças com relação aos parâmetros texturais, à estabilidade térmica e à quantidade de grupos funcionais oxigenados, sendo também diferenciadas com relação à rugosidade da superfície de suas partículas. Observando as peneiras moleculares obtidas a partir do MCM-22 observa-se uma diferença mais pronunciada com relação aos processos de infiltração dos monômeros e conseqüente formação de suas partículas e de suas estruturas porosas.

Devido ao tamanho e forma da molécula de fenol e do álcool furfurílico estes monômeros tendem a se difundir preferencialmente pelos canais sinusoidais da estrutura MWW, que possuem as janelas de acesso um pouco mais largas e são

mais contínuos. Já a acrilonitrila, que é uma molécula bem menor e possui uma polimerização inicial não ciclizada, difunde-se bem pelos dois sistemas de canais da estrutura MWW e formam polímeros bem mais longos que os obtidos com as outras fontes de carbono.¹¹² O efeito de contração de volume com a polimerização e pirólise na acrilonitrila é bastante acentuado, por isso o material feito com a menor quantidade do monômero no MCM-22 apresentou partículas semelhantes a flores, formadas a partir de pedaços de placas que formavam os toróides do aluminossilicato. Já o carbono produzido com acrilonitrila em excesso apresentou a morfologia indistinguível do molde zeolítico, além de área superficial e volume de microporos muito superior aos apresentados pelos outros carbonos.

Os métodos de extração da matriz inorgânica apresentaram-se eficientes quando utilizados em conjunto, apresentando resíduos da ordem de 2 a 9 %, mas a remoção da fase inorgânica em uma única etapa só foi possível com a agitação em HF 30% à temperatura ambiente, e somente para o MCM-22, visto que foi comprovado que a extração do zeólito Y é mais difícil que do MCM-22, devido ao teor de alumínio na estrutura inorgânica.

6. Sugestões para Futuros Trabalhos

Algumas sugestões para a continuidade deste trabalho são:

1. Caracterização eletroquímica das peneiras moleculares obtidas, com a realização de medidas de condutividade, impedância e voltametria cíclica.
2. Impregnação de platina e ligas de platina na forma de nanopartículas e posterior avaliação do desempenho como eletrodo para células à combustível na oxidação de etanol e metanol, caso os materiais apresentem bons parâmetros eletroquímicos.
3. Elucidação estrutural mais profunda com a utilização de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Gianneto G., Zeolitas. Características, propiedades y aplicaciones industriales, 1st ed., Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.
- [2] www.zeochem.ch/, consultado em 24/07/2006.
- [3] Dwyer, J.; Rawlence, D. J., *Catal. Today* 18, **1993**, 487.
- [4] Costa, E.; De Lucas, A.; Uguina, M. A.; Ruiz, J. C., *Ind. Eng. Chem. Res.* 27, **1988**, 1291.
- [5] Enzel, P.; Bein, T., *Chem. Mater.* 4, **1992**, 819.
- [6] Wan, Y.; Yang, H.; Zhao, D., *Acc. Chem. Res.* publicado na rede em 22/04/06, **2006**.
- [7] Su, F.; Zhao, X. S.; Lv, L.; Zhou, Z., *Carbon*, 42, **2004**, 2821.
- [8] Dalmolin, C.; Canobre, S. C.; Biaggio, S. R.; Rocha-Filho, R. C.; Bocchi, N., *J. of Electrochem. Chem.*, 578, **2005**, 9.
- [9] Choy, K. L., *Prog. Mater. Sci.* 48, **2003**, 57.
- [10] Wu, C-G.; Bein, T., *Science*, 264, **1994**, 1757.
- [11] Fuertes, A. B.; Centeno, T. A., *J. Mater. Chem.* 15, **2005**, 1079.
- [12] Zarkin, A. J. G.; Bertholdo, R.; Oliveira, M. A. F. C., *Carbon*, 40, **2002**, 2413.
- [13] Kyotani, T.; Nagai, T.; Inoue, S.; Tomita, A., *Chem. Mater.* 9, **1997**, 609.
- [14] www.iza-online.org, consultado em 24/07/2006.
- [15] Rubin, M. K.; Chu, P., *U.S. Patent* 4,959,325, **1990**.
- [16] Millini, R.; Perego, G.; Parker, W.O.; Bellussi, Jr. G.; Carluccio L., *Microporous Mater.* 4, **1995**, 221.
- [17] Leonowicz, M. E.; Lawton, J. A.; Lawton, S. L.; Rubin, M. K., *Science* 264, **1994**, 1910.
- [18] Lawton, S.; Leonowicz, M. E.; Partridge, R. D.; Chu, P.; Rubin, M. K., *Micropor. Mesopor. Mat.* 23, **1998**, 109.
- [19] Cambor, M. A.; Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Baerlocher, C., *J. Phys. Chem. B*, 102, **1998**, 44.
- [20] Corma, A.; Fornés, V.; Guil, J. M.; Pergher, S.; Maesen, Th. L. M.; Buglass J.G., *Micropor. Mesopor. Mat.* 38, **2000**, 301.
- [21] Unverricht, S.; Hunger, M.; Ernst, S.; Karge, H. G.; Weitkamp, J., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84, **1994**, 37.
- [22] Ravishankar, R.; Sen, T.; Ramaswamy, V.; Soni, H. S.; Ganapathy, S.; Sivasanker, S., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84, **1994**, 331.
- [23] Roth, W. J.; Kresge, C. T.; Vartuli, J. C.; Leonowicz, M. E.; Fung, A. S.; McCullen, S. B., MCM-36: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 94, **1995**, 301.

- [24] Corma, A.; Corell, C.; Pérez-Pariente, J.; Guil, J. M.; Guil-López, R.; Nicolopoulos, S.; González-Calbet, J.; Vallet-Regi, M., *Zeolites* 16, **1996**, 7.
- [25] Roque-Malherbe, R.; Wendelbo, R.; Mifsud, A.; Corma, A., *J. Phys. Chem.* 99, **1995**, 14064.
- [26] Mochida, I.; Eguchi, S.; Hironaka, M.; Nagao, S.; Sakanishi, K.; Whitehurst, D. D., *Zeolites* 18, **1997**, 142.
- [27] Wendelbo, R.; Roque-Malherbe, R., *Microporous Mater.* 10, **1997**, 231.
- [28] Corma, A.; Catlow, C. R. A.; Sastre, G., *J. Phys. Chem. B* 102, **1998**, 7085.
- [29] Sastre, G.; Catlow, C.R.A.; Corma, A., *J. Phys. Chem: B* 103, **1999**, 5187.
- [30] Du, H. ; Kalyanaraman, M.; Camblor, M. A. ; Ohlson, D. H., *Micropor. Mesopor. Mat.* 40, **2000**, 305.
- [31] Hou, T. J.; Zhou, L. L.; Xu, X. J., *J. Phys. Chem. B* 104, **2000**, 9356.
- [32] Hou, T.; Zhu, L.; Xu, X., *J. Mol. Catal. A* 171, **2001**, 103.
- [33] Sastre, G.; Catlow, C. R. A.; Corma, A., *J. Phys. Chem: B* 103, **1999**, 5187.
- [34] Denayer, J. F. M.; Ocakoglu, R. A.; Thysbaut, J.; Marin, G.; Jacobs, P.; Martens, J.; Baron, G. V.; *J. Phys. Chem. B*, 110 (17), **2006**, 8551.
- [35] Waghmode, S. B.; Bharathi, P.; Sivasanker, S.; Vetrivel, R., *Micropor. Mesopor. Mat.* 38, **2000**, 433.
- [36] Corma, A.; Corell, C.; Martínez, A.; Pérez-Pariente, J., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84, **1994**, 859.
- [37] Unverricht, S.; Ernst, S.; Weitkamp, J., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84, **1994**, 1693.
- [38] Corma, A., *Micropor. Mesopor. Mat.* 21, **1998**, 487.
- [39] Ozin, G. A.; Haddleton, M. M.; Gil, C., *J Phys. Chem.* 93, **1989**, 6710.
- [40] Klein, H.; Kirrschhock.; Fuess, H.; *J. Phys. Chem.*, 98, **1994**, 12345.
- [41] Ellison, E. H.; *J. Phys. Chem. B*, 103, **1999**, 9314.
- [42] Rungsirirakun, R.; Nanok, T.; Probst, M.; Limtrakul, J., *J. Mol. Graph. Model.* 24, **2006**, 373.
- [43] http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/Atlas/data/imagesB-G/FAU_simple_cat.gif, consultado em 24/07/2006.
- [44] <http://alexandria.tue.nl/extra2/200213468.pdf>, consultado em 24/07/2006.
- [45] Grunewald, G. C.; Drago, R. S.; *J. Am. Chem. Soc.*; 113, **1991**, 1636.
- [46] Wu, C-G.; Bein, T.; *Science*, 266, **1994**, 1013.
- [47] Johnson, S. A.; Brigham, E. S.; Ollivier, P. J.; Mallouk, T. E., *Chem. Mater.* 9, **1997**, 2448.
- [48] Meyers, C. J.; Shah, S. D.; Patel, S.C.; Sneeringer, R. M.; Bessel, C. A.; Dollahon, N. R.; Leising, R. A.; Takeuchi, E. S., *J. Phys. Chem. B* 105, **2001**, 2143.
- [49] Kyotani, T.; Ma, Z.; Tomita, A., *Carbon* 41, **2003**, 1451.

- [50] Breck, D. W., Zeolite Molecular Sieves, Wiley, Nova Iorque, 1974.
- [51] Ryoo, R.; Joo, S. H.; Jun, S., *J. Phys. Chem. B* 103, **1999**, 7743.
- [52] Matsuoka, K.; Yamagishi, Y.; Yamazaki, T.; Setoyama, N.; Tomita, A.; Kyotani, T., *Carbon*, 43, **2005**, 855.
- [53] Ma, Z.; Kyotani, T.; Liu, Z.; Terasaki, O.; Tomita, A.; *Chem. Mater.* 13, **2001**, 4413.
- [54] Kopelevich, Y.; da Silva, R. R.; Torres, J. H. S.; Penicaud, A.; Kyotani, T., *Phys. Rev. B* 68, **2003**, 92408.
- [55] Fuertes, A. B.; Tartaj, P.; *Chem. Mater.* 19, **2006**, 1675.
- [56] Gaslain, F. O. M.; Parmentier, J.; Valtchev, V. P.; Patarin, J.; *Chem. Comm.* **2006**, 991.
- [57] Solovyov, L. A.; Zaikovskii, V. I.; Shmakov, A. N.; Belousov, O. V.; Ryoo, R., *J. Phys. Chem. B* 106, **2002**, 12198.
- [58] Barata-Rodrigues, P. M.; Mays, T. J.; Moggridge, G. D., *Carbon*, 41, **2003**, 2231.
- [59] Yang, H.; Zhao, D.; *J. Mater. Chem.* 15, **2005**, 1217.
- [60] Vix-Guterl, C.; Saadallah, S.; Vidal, L.; Reda, M.; Parnaentier, J.; Patarin, J., *J. Mater. Chem.* 13, **2003**, 2535.
- [61] Li, Z.; Jaroniec, M., *Carbon*, 39, **2001**, 2077.
- [62] Jaroniec, M.; Li, Z., *U.S. Patent* 2003/0026755, **2003**.
- [63] Li, Z.; Yan, W.; Dai, S., *Langmuir*, 21, **2005**, 11999.
- [64] Feaver, A.; Cão, G., *Carbon*, 44, **2006**, 590.
- [65] Weidenthaler, C.; Lu, A-H.; Schmidt, W.; Schüth, F., *Micropor. Mesopor. Mat.*, 88, **2006**, 238.
- [66] Langley, L. A.; Villanueva, D. E.; Fairbrother, D. H., *Chem. Mater.*, 18, **2006**, 169.
- [67] Gran, G., *Anal. Chim. Acta* 206, **1988**, 111.
- [68] Oliveira, E. C.; Pires, C. T. G. V. M. T.; Pastore, H. O., *J. Braz. Chem. Soc.*, 17, **2006**, 16.
- [69] Alcañiz-Monge, J.; Linares-Solano, A.; Rand, B., *J. Phys. Chem. B* 106, **2002**, 3209.
- [70] Hurt, R. H.; Sarofim, A. F.; Longwell, J. P., *Energ. Fuel* 5, **1991**, 290.
- [71] Nagawa, T.; Tosama, K., *Prog. Batt. Solar Cells* 9, **1990**, 209.
- [72] Gadiou, R.; Saadallah, S-E.; Piquero, T.; David, P.; Parmentier, J.; Vix-Guterl, C.; *Micropor. Mesopor. Mat.* 79, **2005**, 121.
- [73] Panella, B.; Hirscher, M.; Roth, S.; *Carbon*, 43, **2005**, 2209.
- [74] Vix-Guterl, C.; Frackowiak, E.; Jurewicz, K.; Friebe, M.; Parmentier, J.; Béguin F.; *Carbon*, 43, **2005**, 1293.

- [75] Vinu, A.; Streb, C.; Murugesan, V.; Hartmann, M., *J. Phys. Chem.* 107, **2003**, 8297.
- [76] Dave, B. C.; Dunn, B.; Valentine, J. S.; Zink, J. L., *Anal. Chem.* 66, **1994**, 1120A.
- [77] Guo, Z.; Zhu, G.; Gao, B.; Zhang, D.; Tian, G.; Chen, Y.; Zhang, W.; Qiu, S., *Carbon*. 43, **2005**, 2344.
- [78] Hartmann, M.; Vinu, A.; Chandrasekar, G., *Chem. Mater.* 17, **2005**, 289.
- [79] Sotiropoulou, S.; Vamvakaki, V.; Chaniotakis, N. A.; *Biosen. Bioelectron.* 20, **2005**, 1674.
- [80] Vinu, A.; Miyahara, M.; Ariga, K.; *J. Phys. Chem. B.* 190, **2005**, 6436.
- [81] Kim, J. Y.; Yoon, S. B.; Yu, J. S., *Chem. Mater.* 15, **2003**, 1932.
- [82] Yoon, S. B.; Kim, J. Y.; Yu, J-S.; Gierszal, K. P.; Jaroniec, M.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, **2005**, 4316.
- [83] Kang, M.; Yi, S. H.; Lee, H. I.; Yie, J. E.; Kim, J. M.; *Chem. Comm.* **2002**, 1944.
- [84] Kang, M.; Kim, D.; Yi, S. H.; Han, J. H.; Yie, J. E.; Kim, J. M.; *Catal. Today.* 93, **2004**, 695.
- [85] Roggenbuck, J.; Tiemann, M.; *J. Am. Chem. Soc.* 127, **2005**, 1096.
- [86] Di Cosimo, J. I.; Diez, V. K.; Apesteguia, C. R.; *Appl. Catal. A.* 137, **1996**, 149.
- [87] www.brasilh2.com.br, consultado em 24/07/2006.
- [88] Du Melle, F., *J. Power Sources*, 71, **1998**, 7.
- [89] Sopian, K.; Daud, W. R. W., *Renew. Energ.* 31, **2006**, 719.
- [90] Su, F.; Zeng, J.; Yu, Y.; Lv, L.; Lee, J. Y.; Zhao, X. S., *Carbon*, 43, **2005**, 2366.
- [91] Su, F.; Bao, Z. X.; Yu, Y.; Lee, J. Y.; Zhao, X. S.; *Chem. Mater.* 17, **2005**, 3960.
- [92] Marques, A. L. S. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2000.
- [93] Marques, A. L. S.; Monteiro, J. L. F.; Pastore, H. O., *Micropor. Mesopor. Mat.* 32, **1999**, 131.
- [94] Mascarenhas, A. J. S.; Andrade, H.; Pastore, H. O., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135, **2001**, 322.
- [95] Dwyer, J.; Dyer, A., *Chem. Ind.* **1984**, 237.
- [96] Treacy, M. M. J.; Higgins, J. B.; Collection of Simulated XRD powder patterns for zeolites, 4th Ed.. **2001**, Elsevier, Amsterdam.
- [97] Flanigen, E. M.; Khatami, H.; in: Molecular Sieve Zeolites - I In: Advances in Chemistry Series, Robert F. Gould, Ed. Cambridge, **1971**, 101.
- [98] Ravishankar, R.; Bhattacharya, D.; Jacob, N. E.; Sivasanker, S., *Microporous Mater.* 4, **1995**, 83.
- [99] Corma, A.; Corell, C.; Pérez-Pariente, J., *Zeolites* 15, **1995**, 188.
- [100] Gupta, B. K.; Srivastava, O. N., *Int. J. Hydrogen Energy* 25, **2000**, 825.

- [101] Oya, A.; Marsh, H., *J. Mater. Sci.* 17, **1982**, 309.
- [102] Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd Ed. **1982**, Academic Press, INC., London.
- [103] Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R.; Freitas, M. M. A.; Órfão, J. J. M., *Carbon* 37, **1999**, 1379.
- [104] Gómez-Serrano, V.; Piriz-Almeida, F.; Duran-Valle, C. J.; Pastor-Villegas, J., *Carbon*, 37, **1999**, 1517.
- [105] Fuentes, E.; Menéndez, J. A.; Díez, M. A.; Suarez, D.; Montes-Morán M. A., *J. Phys. Chem. B* 107, **2003**, 6350.
- [106] Li, W. C.; Lu, A. H.; Guo S. C., *Carbon*. 39, **2001**, 1989.
- [107] Chakraborty, A. K.; Golumbfskie, A. J., *Annu. Rev. Phys. Chem.* 52, **2001**, 537.
- [108] Schaftenaar, G.; Noordik, J.H.; "Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures", *J. Comput.-Aided Mol. Design*, 14, **2000**, 123.
- [109] Karin, K.; Zhao, J.; Rawlence, D.; Dwyer, J.; *Microporous Mater.* 3, **1995**, 695.
- [110] Nam, S.-S.; Kim, H.; Kishan, G.; Choi, M-J.; Lee, K-W., *Appl. Catal. A.* 179, **1999**, 155.
- [111] Oliveira, E. C.; Marchese, L.; Pastore, H. O., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 155, **2005**, 213.
- [112] Staff, S.; Kimmich, R., *Macromolecules* 29, **1996**, 1638.