



**Síntese MCM-41 utilizando sílica residual de laboratório de química  
orgânica como fonte de sílica**

***Synthesis MCM-41 using residual silica from organic chemistry  
laboratory as a source of silica***

**Blenda Nunes da Silva**

Fundação Centro de Análise, Pesquisa e Inovação Tecnológica-FUCAPI,  
<https://orcid.org/0000-0003-4760-9852>, [eng.blendanunes@gmail.com](mailto:eng.blendanunes@gmail.com).

**Geovane Gomes Ferreira**

Universidade Estadual do Ceará-Faculdade de Educação de Crateús-FAEC/UECE,  
<https://orcid.org/0000-0002-6898-3838>, [geovavane.gg@gmail.com](mailto:geovavane.gg@gmail.com).

**Jessyca Nayara Mascarenhas Lima**

Universidade Regional do Cariri-URCA, <https://orcid.org/0000-0002-5225-493X>,  
[jessyca.lima@urca.br](mailto:jessyca.lima@urca.br).

**Mateus Elias Soares de Almeida**

Departamento de Química, Universidade Federal do Amazonas-UFAM,  
<https://orcid.org/0000-0002-0732-7562>, [mateuselias2155@gmail.com](mailto:mateuselias2155@gmail.com)

**Dayane Izabelita Santos Lacerda**

Departamento de Química, Universidade Federal do Amazonas-UFAM,  
<https://orcid.org/0000-0002-0732-7562>, [dayane.lacerda4@gmail.com](mailto:dayane.lacerda4@gmail.com)

**Paulo Rogério da Costa Couceiro**

Departamento de Química, Universidade Federal do Amazonas-UFAM,  
<https://orcid.org/0000-0003-0875-1725>, [couceiro35@gmail.com](mailto:couceiro35@gmail.com)



Orivaldo da Silva Lacerda Junior

Universidade Estadual do Ceará-Faculdade de Educação de Crateús-FAEC/UECE,  
<https://orcid.org/0000-0001-8780-7285>, [olacerda\\_jr@hotmail.com](mailto:olacerda_jr@hotmail.com)

## Resumo

Neste trabalho, a peneira molecular MCM-41 foi sintetizada a partir do reaproveitamento de sílica gel 60 Merck® (sílica residual) utilizada em separação de metabólitos secundários em diferentes composições molares de SiO<sub>2</sub>:NaOH nas razões de 2:1, 2:2 e 2:3 e em 3 diferentes temperaturas em um total de 9 amostras (o hidróxido de sódio dissolve bem a sílica). A recuperação da sílica residual foi realizada por calcinação a 550 °C, lavagem com água destilada para remoção de resíduos. A peneira MCM-41 foi obtida a partir de processo hidrotérmico em um período de 3 dias. O material obtido foi caracterizado por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises de DRX confirmaram a formação das principais fases da MCM-41. O aumento da quantidade de Hidróxido de Sódio (NaOH) resultou no deslocamento moderado dos picos do DRX. As amostras tiveram parâmetro de rede da cela unitária de aproximadamente de 4,82 nm, sem variação significativa nos valores calculados e que estão de acordo com os valores encontrados na literatura. Os espectros de infravermelho mostraram a presença dos principais grupos da peneira molecular e comprovaram que a remoção do agente direcionador após a calcinação da MCM-41 foi eficiente. Os resultados confirmam que a peneira molecular do tipo MCM-41 possui estrutura hexagonal típica nas três diferentes variações de hidróxido de sódio.

**Palavras-chaves:** Peneira Molecular; Sílica residual; MCM-41.

## Abstract

In this work, the MCM-41 molecular sieve was synthesized from the reuse of Merck® silica gel 60 (residual silica) used to separate secondary metabolites in different SiO<sub>2</sub>: NaOH molar compositions in ratios of 2: 1, 2:2 and 2:3 and in 3 different temperatures for a total of 9 samples. The recovery of residual silica was by calcination at 550 ° C, washing with distilled water for waste removal. The MCM-41 sieve was obtained from hydrothermal process over a period of 3 days. The material obtained was characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). XRD analysis confirmed the formation of the main phases of MCM-41. Increasing the amount of sodium hydroxide (NaOH) resulted in moderate displacement of XRD peaks. The samples had a unit cell network parameter of approximately 4.82 nm, with no significant variation in the calculated values that are in agreement with the values found in the literature. Infrared spectra showed the presence of the main molecular sieve groups and proved that the removal of the directing agent after calcination of MCM-41 was efficient. The results confirm that the MCM-41 type molecular sieve has a typical hexagonal structure in the three different variations of sodium hydroxide.

**Keywords:** Molecular sieve; Residual sílica; MCM-41.

## 1 Introdução

Os materiais mesoporosos da família M41S desde a sua descoberta pelos pesquisadores da Mobil (BECK *et al.*, 1992), na década de 90, tem atraído a atenção de diversos grupos de pesquisa. Suas propriedades físicas com alta área específica, na ordem de 1000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, volume de poros controláveis (LACERDA *et al.*, 2013; BRAGA *et al.*, 2013; FONTES *et al.*, 2016), permitem que sejam aplicadas como adsorventes (LI *et al.*,



2013), suportes catalíticos (CHEN *et al.*, 2014; SALAM *et al.*, 2015; RAMAZINE *et al.*, 2019) e catalisadores heterogêneos (SILVA *et al.*, 2019) em diversos ramos da indústria química (BRAGA *et al.*, 2013).

Para o procedimento de síntese dos materiais tipo M41S, geralmente, quatro reagentes são essenciais: uma fonte de sílica, o agente mineralizante, um solvente e o direcionador de estrutura, considerado como peça-chave para a formação dos materiais mesoporosos (SCHWANKE e PERGHER, 2012). A síntese é realizada em condições aquosas alcalinas, utilizando basicamente diferentes fontes de sílica (TEOS) e o direcionador da estrutura (CTABr). O gel preparado, em diferentes razões molares surfactante/silício, é submetido a um tratamento hidrotérmico entre 3 a 5 dias, em seguida, lavagem a seco a 25 °C. A remoção do direcionador pode ocorrer através de extração solvente líquido, removendo parte dos cátions dos direcionadores associados com os grupos silanóis. Os cátions restantes serão eliminados por calcinação, à temperatura aproximada de 550 °C por 3 horas (BRAGA *et al.*, 2013; FONTES *et al.*, 2016; FERNADES *et al.*, 2018).

A partir deste típico hábito de síntese, as condições podem ser alteradas com finalidade de obter materiais com diferentes propriedades. Os principais fatores que afetam as propriedades do MCM-41 são a razão molar entre o direcionador e a sílica, a concentração e o comprimento da cadeia carbônica do direcionador, a temperatura de síntese, o pH e a natureza da sílica (SCHWANKE; PERGHER, 2012; BRAGA *et al.*, 2013; LACERDA *et al.*, 2013; FONTES *et al.*, 2016). Quanto à fonte de sílica, normalmente utiliza-se tetraetilortosilicato (TEOS), tetrametilamônio silicato (TMA-silicato) e sílica amorfa (Waternglas, Aerosil, Ludox) (BERNAL *et al.*, 2019). Portanto, um inconveniente desses precursores de silício é o custo elevado, que encarece a produção do MCM (BRAGA *et al.*, 2013). Em uma tentativa de diminuir o custo da síntese de MCMs, vários pesquisadores têm investigado a produção de MCM-41, utilizando diferentes fontes de sílica, tais como, cinza de casca de arroz (BRAGA *et al.*, 2013; SCHWANKE *et al.*, 2013; FONTES *et al.*, 2016; MUNIANDY *et al.*, 2019), esponja de água doce (LACERDA *et al.*, 2013; LACERDA *et al.*, 2019), pó de vidro, quartzo e sílica gel (FONTES *et al.*, 2019), cinza de vulcão (ADJDIR *et al.*, 2015) e betonita (ALIDAHMANE *et al.*, 2014). Fontes *et al.* (2016) destacam a utilização de fontes alternativas de sílica para síntese do material, por apresentarem baixo custo e elevada concentração



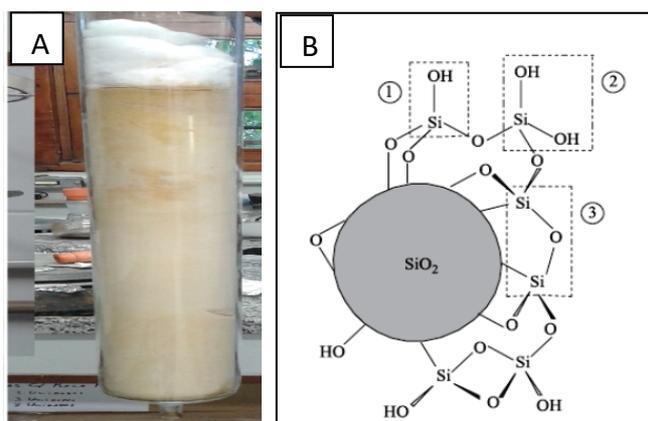
de sílica. Em muitos casos, porém, se faz necessário o processo de extração de sílica por lixiviação ácida, o que torna o processo oneroso e ambientalmente incorreto.

A sílica gel 60 (MerCK®) com granulometria entre 70 e 230 mesh (63 e 200 mm) apresenta entre 93 a 99% de sílica, sem nenhuma necessidade de extração (MAIA *et al.*, 2015).

A sílica é o material mais utilizado como suporte para a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) devido à sua alta estabilidade mecânica e térmica, rigidez e grande eficiência obtida nas separações cromatográficas (GOMES; FURTADO; SOUSA, 2018). O uso de sílica gel convenientemente explorada permite a sua organofuncionalização, que por sua vez pode ser eficazmente empregada como reagente sequestrante para metais em solução (AIROLDI; FARIAS, 2000).

Na separação de substâncias naturais e sintéticas (RESENDE; BARROS, 2004; ROCHA E SILVA *et al.*, 2015), e principalmente, a sílica é utilizada como fase estacionária em coluna cromatográfica (Figura 1A) responsável pela separação de metabólicos secundários, isolamentos e purificação de substâncias orgânica em laboratórios de químicas na produção de produtos naturais, gerando após seu uso um resíduo denominado de sílica residual (SR) (ANDREÃO *et al.*, 2010).

**Figura 1.** (A) Fase de Cromatografia em Coluna (B) Esquema da estrutura da sílica gel. Em destaque os grupos silanol geminal (1), silanol vicinal (2) e siloxano (3).



Fonte: Próprio autor

Fonte: PRADO, 2005.



A sílica gel vem se destacando, por ser formada de estruturas tetraédrica  $\text{SiO}_2$  (Figura 1B), junto a grupos silanóis (Si-OH) e grupo siloxano, possuindo grande área superficial  $337 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (ANDREÃO *et al.*, 2010) de cargas negativas em condições neutras (MOTENEGRO, 2013).

O Setor de Produtos Naturais do Laboratório de Ciências Químicas da Universidade Estadual do Norte Fluminense-UENF gera cerca de 1 kg de sílica por mês, tendo acumulado um total de 20 kg de sílica na forma de resíduo sólido, passível de tratamento e de difícil descarte (TEXEIRA *et al.*, 2003). O resíduo sólido, proveniente das técnicas de separação por cromatografia, produzido de forma intensiva, demanda um tratamento que vise à reutilização desse adsorvente de forma a reduzir e/ou minimizar seu descarte no meio ambiente, além de promover economia desse material de alto custo. Nesse contexto, algumas técnicas para a recuperação de sílica gel foram propostas na tentativa de sanar essa problemática (MAIA *et al.*, 2013).

Teixeira *et al.*, (2003) avaliaram diversos métodos de tratamento, analisado o custo-benefício da recuperação de sílica residual. Maia *et al.*, (2013) utilizaram sílica residual no tratamento e purificação de alquilfenóis (LCC). Já Andreão *et al.*, (2010) utilizaram e recuperaram sílica gel, impregnando cloreto de prata (AgCl) para separação de isômeros diterpênicos insaturados.

Nesse sentido, a proposta desse trabalho teve como objetivo, a reutilizar de sílica residual de laboratório de química orgânica como fonte de sílica para a produção de material mesoporoso tipo MCM-41, pelo processo hidrotermal em diferentes condições de síntese.

## 2 Metodologia

### 2.1 Material

A sílica gel (MercK®) (60-200  $\mu\text{m}$ ) foi obtida no Laboratório do CPPN-LAPAAM/INPA e, após ser utilizada, foi descartada. Esta sílica foi calcinada a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  para remoção de resíduo de material orgânico remanescente e, em seguida, lavada com água para remoção de cinzas e secada a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por uma noite.

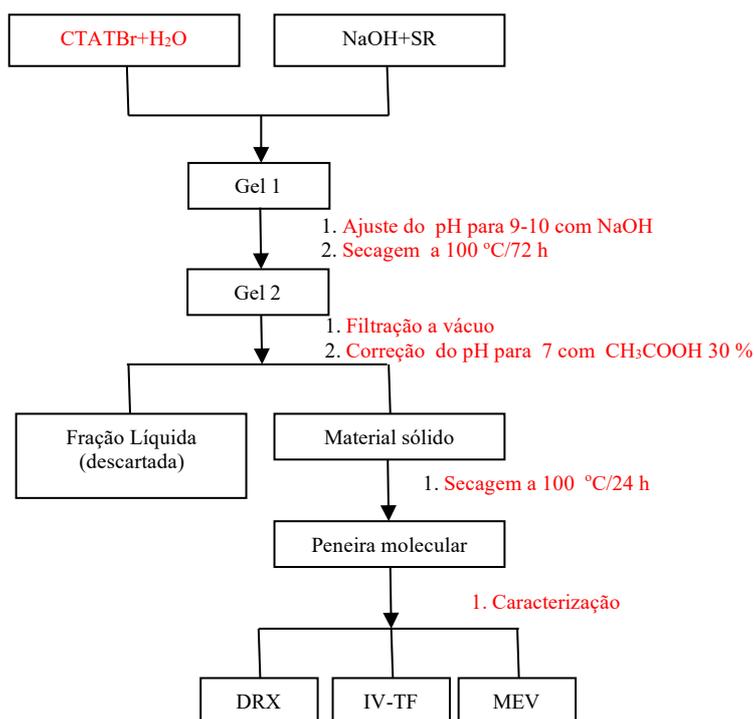


Outros reagentes como hidróxido de sódio (NaOH 99% Proquímios), ácido acético glacial (99,8%, Aldrich) e brometo de hexadeciltrimetilamônio ( $C_{19}H_{42}NBr$ ; CTABr, Aldrich 99%) foram usados como reagentes, todos sem tratamento prévio.

## 2.2 Síntese

As sínteses de MCM-41 foram realizadas de acordo com a metodologia preconizada por Lacerda *et al.* (2013), que obtêm o mesoporoso a uma dada temperatura em 3 dias. O procedimento consiste na utilização de sílica gel residual, hidróxido de sódio, CTABr e água destilada, misturados em proporções estequiométricas a fim de se obter um gel com a seguinte relação molar:  $1CTABr:4SiO_2:2NaOH:200H_2O$ .

**Figura 2.** Esquema da metodologia de síntese.



Fonte: Próprio Autor.

O material mesoporoso resultante utilizando a sílica residual como fonte de sílica foi denominado de MCM-1, MCM-2, MCM-3, para síntese a 25 °C e relação molar 2:1, 2:2 e 2:3 respectivamente; MCM-4, MCM-5, MCM-6 para a síntese a 75 °C e relação



molar 2:1, 2:2 e 2:3 respectivamente, e MCM-7, MCM-8 e MCM-9 para a síntese a 100 °C e relação molar 2:1, 2:2 e 2:3 respectivamente.

A fim de aperfeiçoar as condições aplicadas ao processo de síntese do mesoporoso MCM-41, foram também consideradas a temperatura de síntese do mesoporoso a 25, 75 e 100 °C e a relação molar SiO<sub>2</sub>/NaOH 2:1, 2:2 e 2:3 nas temperaturas mencionadas de acordo com a tabela 1. Para os melhores resultados será adotado um planejamento de síntese com concomitante redução do tempo de síntese para 1 dia.

**Tabela 01.** Variação das condições de síntese de MCM-41 utilizando a sílica residual levando em consideração a relação molar SiO<sub>2</sub>/NaOH e temperatura de síntese.

Amostras	MCMs	SiO <sub>2</sub> /NaOH	Temperatura de síntese (°C)
1	MCM-1	2:1	25
2	MCM-2	2:2	25
3	MCM-3	2:3	25
4	MCM-4	2:1	75
5	MCM-5	2:2	75
6	MCM-6	2:3	75
7	MCM-7	2:1	100
8	MCM-8	2:2	100
9	MCM-9	2:3	100

Fonte: Próprio Autor.

## 2.3 Caracterização da sílica residual e MCMs

### 2.3.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

As análises químicas elementares foram realizadas em um espectrômetro de Fluorescência de Raios X (FRX) Shimadzu, modelo RayNy EDX-700, com tensão de 40 kV, corrente de 30 mA. As massas dos materiais foram prensadas em disco para posterior leitura.



### 2.3.2 Difração de Raios X (DRX)

As fases cristalográficas e os tamanhos de partículas foram determinados pelos dados coletados em um difratômetro de Raios X (DRX, método do pó) Shimadzu, modelo XRD-6000, com fonte de radiação de  $\text{CuK}\alpha = 0,15418 \text{ nm}$ , corrente de 30 mA e tensão de 40 kV, em velocidade de varredura  $0,02 \text{ min}^{-1}$  no intervalo de  $1$  a  $2^\circ/2\theta$  (Braga *et al.*, 2013). Os dados foram coletados na faixa de  $2\theta$  de  $1$  a  $10^\circ$  com velocidade de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  com passo de  $0,02^\circ$ .

O parâmetro de arranjo hexagonal  $a_0$  da estrutura MCM-41 foi obtido através do pico de reflexão do plano (100), o mais intenso no difratograma, sendo calculado pelas Equações 1 e 2 (SCHWANKE *et al.*, 2013):

$$\frac{1}{d_{0(100)}^2} = \frac{4}{3a_0^2} \quad \text{Equação 1}$$

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad \text{Equação 2}$$

Em que  $d$  é a distância interplanar relativa ao plano 100, e pode ser calculada pela Equação 3 (Braga *et al.*, 2013):

$$d_{100} = \frac{\lambda_{\text{CuK}\alpha}}{2\text{sen}\theta} \quad \text{Equação 3}$$

### 2.3.3. Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

Os grupos funcionais presentes nas amostras foram determinados a partir de espectros obtidos por modo de transmissão em um espectrômetro Nicolet, modelo IR-200, com 32 varreduras na faixa de  $400$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$  e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . A amostra foi misturada com KBr na proporção 1:100 em disco (formato pastilha).

### 2.3.4. Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

As morfologias dos materiais foram descritas a partir das microimagens obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da FEI Company, modelo Quanta 250, com aceleração de  $15 - 30 \text{ kV}$  e  $40 \text{ pA}$ . Para melhorar a condutividade das amostras, estas foram recobertas com fina camada de ouro.



### 3 Resultados e Discussão

#### 3.1 Análise FRX

O conhecimento da composição química dos precursores de sílica é fundamental porque o percentual de silício que compõe cada fonte influencia nos cálculos estequiométricos dos reagentes necessários para a formação do MCM-41. Os resultados de FRX sílica residual são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Composição química sílica residual utilizadas na síntese do MCM-41 através do FRX.

Sílica residual (RS)	SiO <sub>2</sub> %	RuO <sub>2</sub> %	K <sub>2</sub> O %	CaO %
	99,5	0,19	0,11	0,09

Fonte: Próprio Autor.

Os resultados de FRX da sílica residual apresentam em sua composição elevada teor de sílica (99%), valor acima de TEOS (98% SiO<sub>2</sub>) (OLIVEIRA e ANDRADA 2019), sendo apropriada para o uso como fonte de sílica para MCM-41.

#### 3.2 Espectros de infravermelho e DRX.

Os espectros de infravermelho e DRX das MCM-41 obtidos a partir da sílica residual e respectivas amostras otimizadas no processo de síntese estão ilustrados nas figuras 3, 4 e 5. Os espectros obtidos pela análise de infravermelho (IV) apresentam as bandas de absorção referentes às vibrações dos materiais mesoporosos sintetizados com sílica residual (Figura 3 e 4), correspondendo à região espectral na faixa entre 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

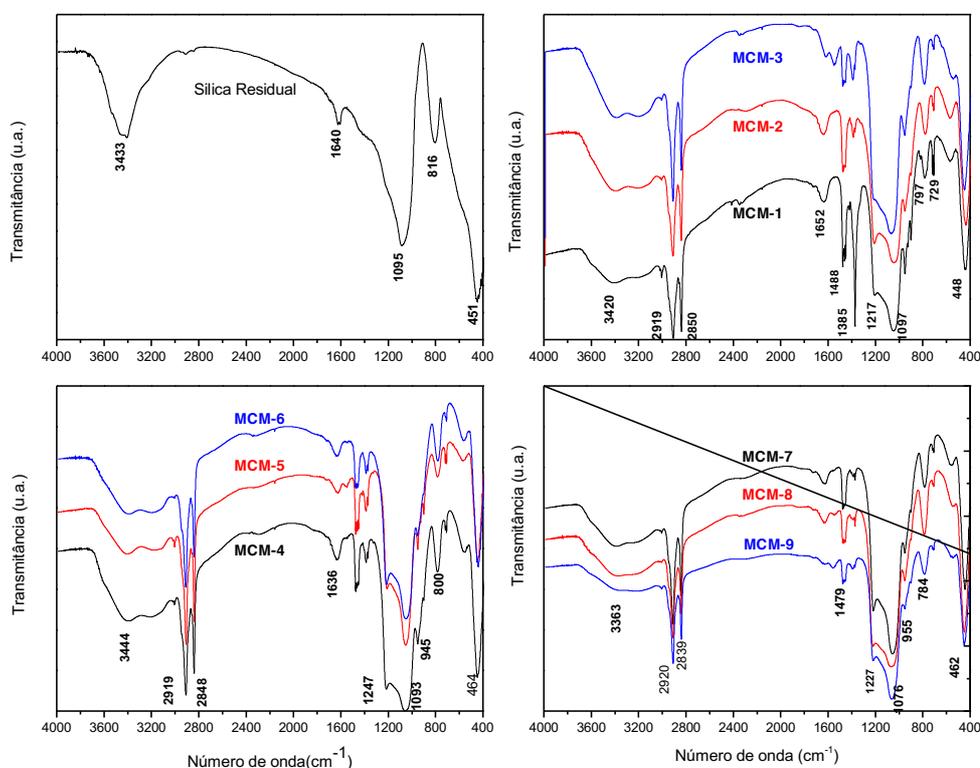
Os espectros IV da sílica residual conforme figura 3A apresentam as bandas em 3498 cm<sup>-1</sup> relacionadas à vibração de deformação axial da hidroxila do grupo Si-OH (YANG *et al.*, 2014; SARAIVA *et al.*, 2014; MAIA *et al.*, 2015), uma banda em 1640 cm<sup>-1</sup>, uma banda bastante intensa em 1095 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si (DU; YANG 2012; SALAM *et al.*, 2015; BERNAL *et al.*, 2019), uma banda de menor intensidade observada em 798 cm<sup>-1</sup> relacionada ao estiramento simétrico desta mesma ligação (RAMAZINE *et al.*, 2019) e uma banda em 458 cm<sup>-1</sup> relacionada à absorção da ligação Si-O tetragonal (SANAEISHOAR *et al.*, 2015). Os espectros IV das peneiras moleculares não calcinadas e calcinadas, conforme figuras 3 e 4, são muitos



semelhantes em toda a sua extensão. A banda alargada próxima a  $3400\text{ cm}^{-1}$  é associada ao modo de vibração de O-H do grupo Si-OH (YANG *et al.*, 2014). As bandas de absorção em  $\sim 2920$  e  $\sim 2850\text{ cm}^{-1}$  são típicas de vibrações de estiramento de C-H de grupo metílico ( $\text{CH}_3$ ) e metilênico ( $\text{CH}_2$ ) provavelmente provenientes da presença do agente direcionador brometo de hexadeciltrimetilamônio ( $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ ) nas amostras (YANG *et al.*, 2014; FONTES *et al.*, 2016; FERNADES *et al.*, 2018; MUNIANDY *et al.*, 2019).

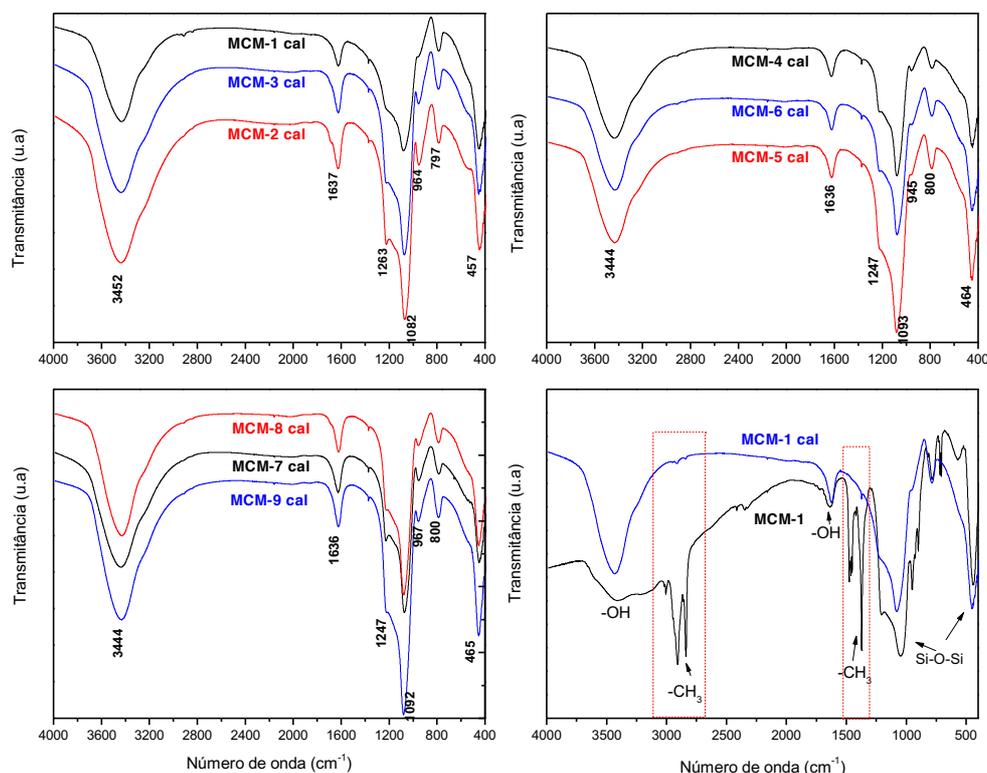
Nos espectros IV das amostras de MCMS calcinadas (Figura 4) podemos observar a ausência das bandas das moléculas do surfactante (CTAB) após calcinação em  $\sim 2920$  e  $\sim 2850\text{ cm}^{-1}$  dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ , o que nos permite afirmar que o agente direcionador presente nos poros foi removido após a etapa de calcinação para todas as amostras.

**Figura 3.** Espectros de infravermelho de sílica residual e das peneiras moleculares calcinadas: (A) sílica residual-SR, (B) MCM-1, MCM-2 e MCM-3, (C) MCM-4, MCM-5, MCM-6 e (D) MCM-7, MCM-8, MCM-9.



Fonte: Próprio Autor.

**Figura 4.** Espectros de infravermelho do material com calcinação: (A) MCM-1, MCM-2 e MCM-3, (B) MCM-4, MCM-5, MCM-6, (C) MCM-7, MCM-8, MCM-9 e (D) comparação entre a amostra MCM-1 com e sem calcinação.

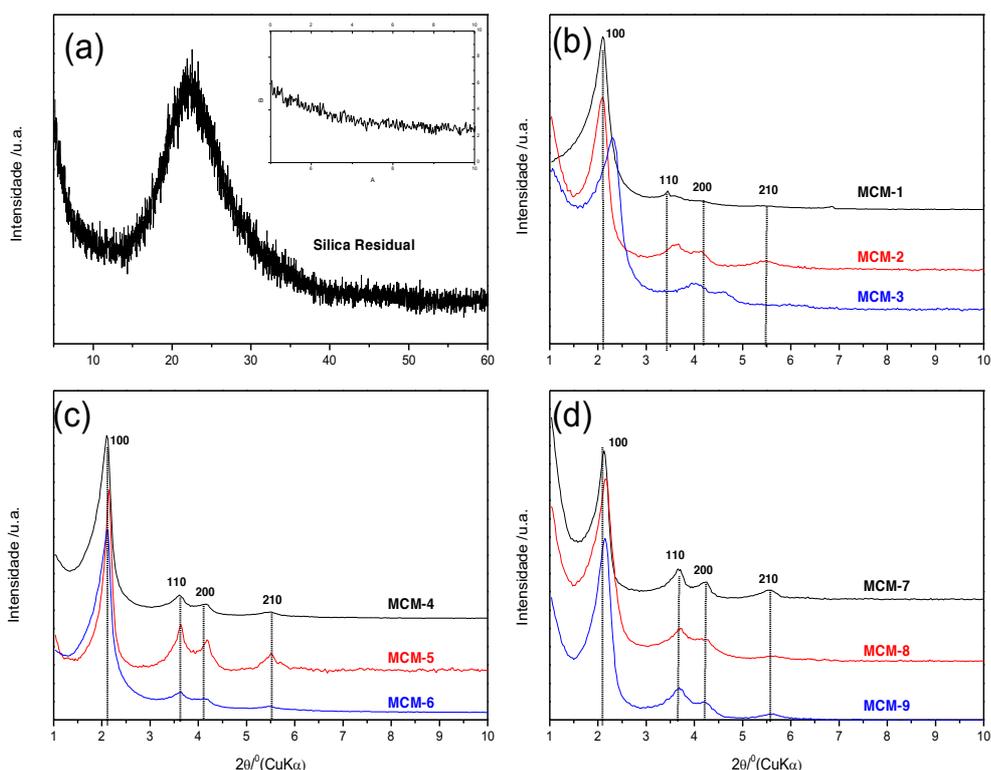


Fonte: Próprio Autor.

Na figura 5(a) temos o difratograma da sílica gel residual, apresentando um pico alargado na varredura de  $2\theta$ , próximo de  $22^\circ$ , caracterizando comportamento amorfo para esse material, resultados semelhantes observados por Lima *et al.* (2011), Braga *et al.* (2013) e Lacerda e Couceiro (2019). Na figura 5(b), 5(c) e 5(d) são apresentados os resultados de difração de raios-X, das amostras calcinadas MCM-1, MCM-2, MCM-3, MCM-4, MCM-5, MCM-6, MCM-7, MCM-8 e MCM-9, onde podemos observar 4 picos de reflexões com elevada intensidade, atribuída à linha de reflexão do planos (100) e dois outros três com menor intensidade atribuídos a reflexões dos planos do índice de Miller (110), (200) e (210) característico da estrutura hexagonal  $p6mm$ , que indica o grau de organização do sistema de poros, como descritos por Beck *et al.* (1992) da Mobil. A ausência de reflexões em ângulos superiores indica que o material não é cristalino,

portanto, há um arranjo hexagonal, que pode ser observado pela intensidade do primeiro plano de reflexão  $d_{100}$  de Miller (FONTES *et al.*, 2016).

**Figura 5.** Difratomogramas (a) sílica residual, (b) síntese das MCM-1, MCM-2, MCM-3; (c) síntese das MCM-4, MCM-5 e MCM-6; (d) síntese das MCM-7, MCM-8 e MCM-9.



Fonte: Próprio Autor.

Comparando os difratogramas de raios X das amostras da figura 5b, das amostras MCM-1, MCM-2 e MCM-3, com diferentes razões  $\text{SiO}_2/\text{NaOH}$  à temperatura ambiente, verificou-se que o aumento de agente mineralizante (NaOH) ocasionou uma diminuição na intensidade do pico de reflexão do plano (100), consequentemente, menos ordenada o material, demonstrando que a MCM mais ordenada foi obtida com relação molar 2:1  $\text{SiO}_2/\text{NaOH}$  (MCM-1) (FONTES *et al.*, 2013). Para o difratograma da figura 5c (MCM-4, MCM-5 e MCM-6), com diferentes razões molares  $\text{SiO}_2/\text{NaOH}$  a 75 °C, o melhor resultado obtido foi para a MCM-5, que resultou em uma maior intensidade em todos os planos (100), (110), (200) e (210), consequentemente, em uma maior regularidade na ordenação do material, em conformidade com Ali-Dahmne *et al.*, (2014).



Já para o difratograma da figura 5d (MCM-8, MCM-8 e MCM-9) a 100 °C , o melhor resultado observado foi para a MCM-7, aquela com menor redução de agente mineralizante (ALI-DAHAMNE *et al.*, 2014).

Os parâmetros cristalográficos de arranjo hexagonal  $a_0$  e distância interplanar da estrutura MCM-41 foram obtidos através da lei de Bragg, e a equação (1) para o pico de difração do plano (100), o mais intenso dos difratogramas, encontra-se descrita na Tabela 3 e estão de acordo com os encontrados na literatura (MELO et al, 2010, FONTES et al, 2013, BRAGA et al, 2013, LACERDA et al, 2013, FERNANDES et al, 2019). Os valores de parâmetros de rede ( $a_0$ ) demonstram tendências a diminuir com a adição de NaOH para as MCMs, independente da temperatura, pode ser devido à diminuição da espessura da parede da peneira molecular (LACERDA e COUCEIRO, 2019).

**Tabela 3.** Parâmetros do arranjo hexagonal das peneiras moleculares MCM-41.

Amostra	$2\theta$	$d_{100}$ - nm	$a_0$ (nm)
MCM-1	2,07	4,27	4,93
MCM-2	2,07	4,27	4,93
MCM-3	2,28	3,87	4,47
MCM-4	2,07	4,27	4,93
MCM-5	2,12	4,17	4,81
MCM-6	2,10	4,21	4,86
MCM-7	2,10	4,21	4,86
MCM-8	2,12	4,17	4,81
MCM-9	2,12	4,17	4,81

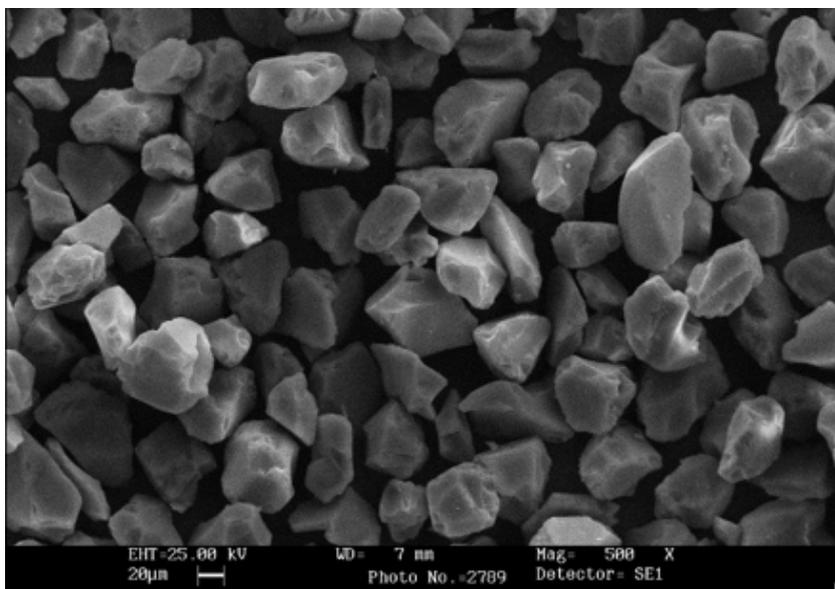
Fonte: Próprio Autor.

### 3.3 Análise de MEV

As microimagens de MEV das amostras de sílica residual MCMs são mostradas na Figura 6 e 7. Na Figura 6 são observados cristais irregulares (quebrados) e de tamanho superior a 10  $\mu\text{m}$ , o que reflete uma característica amorfa de acordo com a análise de DRX (PINHEIRO, 2015; FARIA; BATISTA JUNIOR, 2016).



**Figura 6.** Microscopia Eletrônica de varredura da sílica residual.

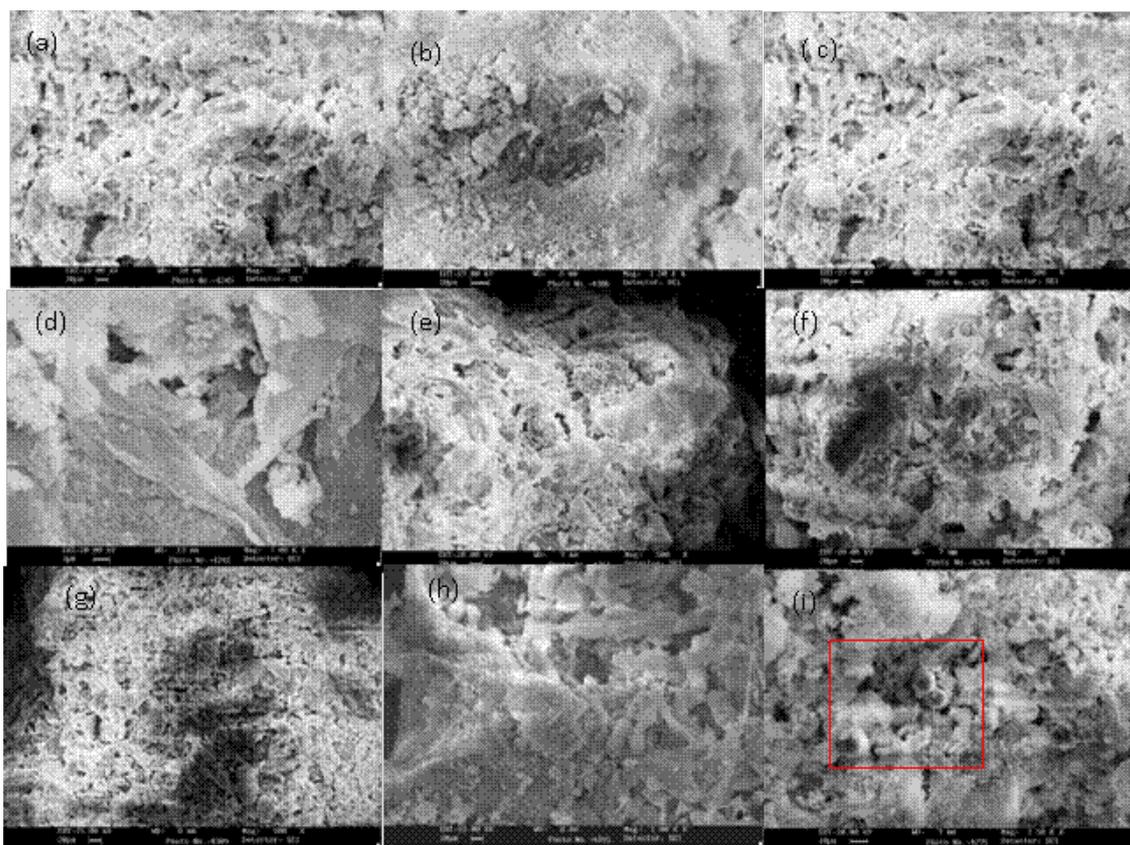


Fonte: Próprio Autor.

As imagens obtidas por MEV (conforme a figura 7) revelaram as morfologias das MCM-1 (figura 7a), MCM-2 (figura 7b) e MCM-3 (figura 7c), onde podemos observar uma superfície heterogênea com formação de fios ou farpas bem parecidos com pedaços ou aglomerados de sílica. As imagens das MCM-4 (figura 7d), MCM-5 (figura 7e), MCM-7 (figura 7g) e MCM-8 (figura 7h) mostram superfícies rugosas, sem forma ou definições (irregulares), de aglomerados de partículas de dimensões variadas, entre 2 a 10 nm, o que permite a criação de poros com direções e volumes variados distribuídos aleatoriamente nas amostras (FU *et al*, 2015; BERNAL *et al*, 2019).

As imagens obtidas na MCM-6 e MCM-9, aquelas obtidas na síntese com elevado teor de sódios e temperaturas 75 e 100 °C, respectivamente, apresentaram superfícies com aglomerados de partículas rugosas irregulares com a formação de algumas pequenas esféricas na superfície. QU *et al.*, (2014) sugerem que a sílica sofre uma maior taxa de condensação predominante no sistema reacional.

**Figura7.** Microscopia Eletrônica de varredura das amostras: (a) MCM1; (b) MCM2; (c) MCM33; (d) MCM4; (e) MCM5; (f) MCM6; (g) MCM7; (h) MCM8 e (i) MCM9.



Fonte: Próprio Autor.

#### 4 Considerações Finais

A sílica gel (sílica residual) pode ser utilizada como fonte alternativa de sílica na síntese de peneiras moleculares do tipo MCM-41 sem a necessidade de extração ácida. A MCM-41 utilizando a sílica residual foi sintetizada com sucesso pelo método hidrotermal, sendo possível a caracterização pelas técnicas de DRX, IV e MEV. Através das medidas de DRX e picos de difração representados pelos índices de Miller (100), (110) e (200), foi possível confirmar a formação de material mesoporoso com estrutura hexagonal bem ordenada. Os materiais mesoporosos sintetizados foram submetidos a três temperaturas e a três concentrações diferentes, e a melhor influencia observada foi para síntese de MCM-41 em uma temperatura de 75 °C e uma relação molar de 2:2 (SiO<sub>2</sub>: NaOH) denominada MCM-5, devido ao seu melhor grau de ordenação. Os materiais obtidos podem ser utilizados futuramente como suporte catalítico em reações de esterificações e/ou adsorção. A utilização de resíduos de laboratório de química, como a



sílica gel residual, na síntese de MCM contorna o produto sustentável e reduz os passíveis ambientais causados pelo seu descarte indevido e agregando o valor ao mesmo.

## Referências

ADJDIR, M.; BENDEDDOUCHE, C. K.; BENHAOUA, H.; KAID, M.; KARMAOUI, M.; BOUDINAR, M.; WEIDLER, P. G. Increasing the efficiency of silicon and aluminum extraction from Volclay by a water iteration treatment for the synthesis of MCM-41 nanomaterials. **Comptes Rendus Chimie**. v. 18, n.4, p.385– 390, 2015. doi:10.1016/j.crci.2014.07.003.

ALI-DAHMANE, T. ADJDIR, M.; HAMACHA, R.; VILLIERAS, F.; BENGUEDDACH, A.; WEIDLER, P. G. The synthesis of MCM-41 nanomaterial from Algerian Bentonite: The effect of the mineral phase contents of clay on the structure properties of MCM-41. **Comptes Rendus Chimie**. v. 17, n. 1, p.1–6. doi:10.1016/j.crci.2012.12.017.

ANDREÃO, P. S. S.; GIACOMINI, R. A.; STUMBO, A. M.; WALDMAN, W. R.; BRAZ-FILHO, R.; LIGIERO, C. B. P.; MIRANDA, P. C. M. L. Utilização e recuperação de sílica gel impregnada com nitrato de prata. **Química Nova**. v. 33, n. 1, p. 212-215, 2010.

AIROLDI, C. DE FARIAS, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**. v. 23, n.4, p.496-503, 2000.

BERNAL, Y. P.; ALVARADO, J. JUÁREZ, R. L.; ROJAS, M. A. M.; VASCONCELOS, E. A.; AZEVEDO, W.M.; INIESTA, S. A.; CAB, J. V. Synthesis and characterization of MCM-41 powder and its deposition by spin-coating. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics** 185 p.429–440, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.03.117>

BRAGA, R. M, N. M, TEODORO, M. N, AQUINO, F. M, BARROS, J. M. F, MELO, D. M. A., FEITAS, J. C.O. Síntese da peneira molecular MCM-41 derivada da cinza da casca do arroz. **Holos**, v. 5, n. 29, p. 40-49, 2013.

BECK, J.S., VARTULI, J. C., ROTH, W. J., LEONOWICZ, M. E., KRESGE, C. T., SCHMITT, K. D., CHU, C. T.W., OLSON, D. H., SHEPPARD, E. W. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p.10834-10843. 1992.

CHEN, Y.; CHEN, X.; DONG, B. B.; WANG, G. H.; ZEHENG, X. C. Facile synthesis and characterization of 12-tungstophosphoric acid anchoring MCM-41 mesoporous materials. **Materials Letters**. v.114, p.72–75. 2014.



FARIAS, E. A. e BASTISTA JUNIOR, A. C. Modificação química de sílica gel obtida de areia e seu uso na remoção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ . **Eclética Química Journal**. v. 4. P.85-93. 2016.

FERNANDES, G. J. T.; CORIOLANOS, A. C. F.; SILVA, J. B.; CASTROS, F. L, FERNANDES JR, V. J.; ARAUJO, A. S. Synthesis characterization and acid properties of niobium containing MCM-41. **Journal Therm Anal Calorim**. v.131, p.691–695, 2018.

FONTES, M. S. B.; MELO D. M. A.; COSTA, C. C.; MELO, M. A. F.; ALVES, J. A. B. L. R.; SILVA, M. L. P. Efeito de diferentes fontes de sílica nos parâmetro texturais da peneira molecular MCM-41, **Cerâmica**, v.62, p. 85-90, 2016.

FU, P.; YANG, T.; FENG, J.; YANG, H. Synthesis of mesoporous silica MCM-41 using sodium silicate derived from copper ore tailings with an alkaline molted-salt method. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v.29, p.338–343, 2015.

GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. A Sílica e suas Particularidades. **Revista Virtual Química**. V.10, n.4, p.1018-1038, 2018.

YANG, G.; DENG, Y.; WANG, J. Non-hydrothermal synthesis and characterization of MCM-41 mesoporous materials from iron ore tailing. **Ceramics International**. v.40, p.7401–7406. 2014.

LACERDA, O. L. J.; CAVALCANTI, R. M.; MATOS, T. M.; VENÂNCIO, J. B. BARROS, I. B. VEIGA-JUNIOR, W. F.; BARROS, I. C. L. Síntese do material mesoporoso mcm-41 usando esponja de água-doce como fonte de sílica. **Química Nova**. v. 36, n. 9, p.1348-1353, 2013.

LACERDA, D. I. S.; COUCEIRO, P. R. C. Esterificação ácido oleico com metanol usando catalisador a base de HPW suportada em MCM-41 de sílica biogênica. **Revista Virtual química**. v. 11, n. 4, p. 1106-1121, 2019.

LIMA, S. P. B.; VASCONCELOS, R. C.; PAIVA, O. A.; CORDEIRO, G. C.; CHAVES, M. R. M.; FILHO, R. D. T.; FAIRBAIRN, E. M. R. PRODUCTION OF SILICA GEL FROM RESIDUAL RICE HUSK ASH. **Química Nova**. v. 34, n. 1, p.71-75, 2011.

LI, D.; MIN, H.; JIANG, X.; RAN, X.; ZOU, L.; FAN, J. One-pot synthesis of Aluminum-containing ordered mesoporous silica MCM-41 using coal fly ash for phosphate adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.404, p.42–48. 2013.

MAIA, J. C.; NOBRE, F. X.; FREITAS, A. R.; VIEIRA, E. G.; RIOS, M. A. de S. Utilização de sílica gel recuperada como fase estacionária para purificação do 2-terc-butil-5-n-pentadecilfenol, **GEINTEC**, v. 5, n. 2, p.2013-2023, 2015.

MELO, D. M. A.; BARROS, J. M. F.; SOUSA, K. S. M. G.; MELO, M. A. F.; SILVA, M. L. P., Patent PI0901183-8 A2, 2, 2010.



MONTENEGRO, Danielle Lobo. **Reforma a seco de metano como catalisadores Ni/MCM-41 sintetizados a partir de fontes alternativas de sílica**. 2013. 81 f. Dissertação (Mestrando em Ciência e Engenharia de Petróleo ) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo - PPGCEP, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013. 270p.

MUNIANDY, L.; ADAM, F.; ABDUL RAHMAN, N. R.; NG, E. P. Highly selective synthesis of cyclic carbonates via solvent free cycloaddition of CO<sub>2</sub> and epoxides using ionic liquid grafted on rice husk derived MCM-4. **Inorganic Chemistry Communications**. v.104, p.1–7, 2019.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia, **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 544-547, 2005.

PINHEIRO, S. C. **Influência de sílica gel e de partículas micro e submicrométricas produzidas a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar na hidratação e estrutura de poros de pastas de cimento**. Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2015. 270p.

QU, Q. ZHOU, G. DING, Y. FENG, S. GU, Z. Adjustment of the morphology of MCM-41 silica in basic solution. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v.405, p. 104 –115, 2014.

RAMAZANI, Z.; ELHAMIFAR, D.; NOROUZI, M. MIRBAGHERI, R. Magnetic mesoporous MCM-41supported boric acid: A novel, efficient and ecofriendly nanocomposite. **Composites Part B**. v.164, p.10–17, 2019.

SALAM, M. S. A.; BETIHA, M. A.; SHABAN, S. A.; ELSABAGH, A. M.; EL-AAL, R. M. A.; EL KADY, F. Y. Synthesis and characterization of MCM-41-supported nano zirconia catalysts. **Egyptian Journal of Petroleum**. V.24, p.49–57, 2015.

SANAEISHOAR.: SABBAGHAM, M.; MOHAVE, F. Synthesis and characterization of micro- mesoporous MCM-41 using various ionic liquids as co-templates. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.217, p.219-224, 2015.

ROCHA E SILVA, L. F; NOGUEIRA, K.L.; PINTO, A.C.S.; KATZIN, A.M.; SUSSMANN, R.A.C. ; MUNIZ, M.P. ; ANDRADE NETO, V.F. ; CHAVES, F.C.M. ; COUTINHO, J.P. ; LIMA, E.S. ; KRETTLI, A.U. ; TADEI, W.P. ; POHLIT, A. M . In vivo antimalarial activity and mechanisms of action of 4-nerolidylcatechol derivatives. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy (Online)**. v.59, n. 6, p. 3271- 3280, 2015.

SARAIVA, M. S.; FERNADES, C. I.; NUNES, T. G.; NUNES, C. D. CALHORDA, M. J. New Mo(II)complexes in MCM-41 and silica: Synthesis and catalysis. **Journal of Organometallic Chemistry**. v.751, p.443-452,2014.

SILVA, L. L.; ALKIMIM, I. P.; COSTA, J. P.V.S.; MENEGHETTI, S. M. P. CADOSO, D. Catalytic evaluation of MCM-41 hybrid silicas in the transesterification reactions. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.284, p.265–275, 2019.



SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S.B.C. Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41: Uma Perspectiva Histórica, O Papel de Cada Reagente na Síntese e Sua Caracterização Básica. **PERSPECTIVA**. v.36, n.135, p.113-125, 2012.

SCHWANKE, A. J., MELO, D. M. A., SILVA, A. O., PERGHER, S. B. C. Use of rice husk ash as only source of silica in the formation of mesoporous materials. **Cerâmica**, v. 59, p. 181-185, 2013.