

## SÍNTESE DO MATERIAL MESOPOROSO MCM-41 USANDO ESPONJA DE ÁGUA-DOCE COMO FONTE DE SÍLICA

Orivaldo da Silva Lacerda Júnior, Rodrigo Marinho Cavalcanti, Thaisa Moreira de Matos, Jocilândia de Brito Venâncio, Iuri Bezerra de Barros, Valdir Florêncio da Veiga-Júnior e Ivoneide de Carvalho Lopes Barros\*

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, Avenida General Rodrigo Octávio, Coroado, 6200, 69077-000 Manaus – AM, Brasil

Recebido em 14/3/13; aceito em 11/7/13; publicado na web em 9/8/13

SYNTHESIS OF MCM-41 MESOPOROUS MATERIAL USING FRESHWATER SPONGE AS A SOURCE OF SILICA. Fresh water sponge was used as a silica source for the synthesis of MCM-41 via the hydrothermal process. The silica was extracted from the sponge by washing with nitric acid and piranha solution. Synthesis of MCM-41 was performed at 100 °C for 5 days and the procedure was optimized, with modifications made to the leaching temperature of the silica and the synthesis of mesoporous material, which was characterized by XRD, FT-IR, SEM and adsorption of N<sub>2</sub>. The optimal result was achieved at a temperature of 135 °C for 3 days, showing ordered mesoporous material with a surface area of 1080 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

Keywords: synthesis; bio-silica; mesoporous.

### INTRODUÇÃO

Peneiras moleculares são sólidos porosos bastante utilizados como catalisadores e suportes de elevada capacidade de adsorção e troca iônica.<sup>1</sup> Esses materiais foram descobertos no início da década de 90 pelos pesquisadores da Mobil, obtendo uma nova família de materiais mesoporosos com tamanho de poros bem definidos e ajustáveis, com grandes áreas específicas, da ordem de 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, a qual foi denominada M41S.<sup>2,3</sup> MCM-41 se destaca como um dos membros mais importantes desta família, exibindo um arranjo hexagonal de mesoporos unidimensionais o qual permite o acesso a moléculas grandes, tais como, polietilenoglicol (PEG),<sup>4</sup> celulose,<sup>5</sup> triacilglicerídeos,<sup>6</sup> ácidos graxos<sup>7</sup> e ácido fosfotúngstico.<sup>8</sup> Ademais, possui excelente estabilidade térmica, além da vasta aplicação catalítica em um número maior de substratos do que as zeólitas comuns.<sup>9</sup>

MCM-41 é comumente obtida por síntese hidrotermal utilizando hidróxido de sódio ou amônio, brometo de hexadeciltrimetilamônio como direcionador, além de ortossilicato de tetra etila (TEOS) como fonte de sílica.<sup>7,10-12</sup> Entretanto, o emprego de TEOS na síntese hidrotermal de MCM-41 sob condições alcalinas traz a inconveniência do efeito tóxico, além do elevado custo,<sup>13-15</sup> incentivando, portanto, a pesquisa por novas fontes de silicatos inorgânicos que contenham elevados teores de sílica aliados a custos baixos.<sup>3,14-16</sup>

A síntese de MCM-41 a partir de kanemita (NaHSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·3H<sub>2</sub>O), uma fonte de sílica inorgânica, foi originalmente explorada por Yanagisawa *et al.*,<sup>17</sup> apresentando material mesoporoso com área específica superior a 900 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Kang *et al.*,<sup>3</sup> sintetizaram Al-MCM-41 a partir do metacaulim comercial por um método hidrotermal a 100 °C em 5 dias e obtiveram um material mesoporoso bem ordenado com espessura de parede de 1,71 nm, área específica de 877 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e volume de poro de 0,78 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Já Adjdir *et al.*,<sup>16</sup> empregando cinza de vulcão como fonte de sílica, da qual extraiu sílica por meio da fusão alcalina, obtiveram um Al-MCM-41 via síntese hidrotermal a 100 °C com um diâmetro de poro de 3,8 nm e área específica de 1060 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. E recentemente foi sintetizado por Du e Yang uma Al-MCM-41 oriundo de caulim, que alcançou uma área específica 1041 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, comparável àquela obtida da cinza de vulcão.<sup>15</sup> Schwanke *et al.*,<sup>18</sup> sintetizaram

MCM-41 empregado cinza de casca de arroz como fonte de sílica, obtendo um material mesoporoso com área específica 1086 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

É possível sintetizar MCM-41 a partir de resíduo e de fontes alternativas de sílica, como, por exemplo, a esponja de água doce. As esponjas dulcícolas são todas classificadas na classe *Demospongiae*, que tem como uma de suas características básicas um esqueleto de espículas compostas por óxido de silício, em forma de opala, isto é, amorfa.<sup>19</sup> Uma em particular, de nome científico de *Drulia browni* Bowerbank (Metaniidae) (Figura 1) é um recurso ainda pouco explorado da biodiversidade brasileira. O uso para esse tipo de recurso deve ser prioridade para os cientistas, pois tem o potencial de se transformar em renda para as comunidades locais. Diferentemente de esponjas dulcícolas do sul do país, na Amazônia esses animais podem alcançar vários quilos em um único espécime, sendo possível coletar grandes quantidades nas vigas de sustentação dos portos, por exemplo. Na manutenção destas vigas, são raspadas grandes quantidades deste material, sendo depositado em lixões comuns ou jogado nos rios. O mesmo procedimento é realizado na limpeza de comportas de usinas hidrelétricas como Balbina e Curuá-Una, cada vez mais comuns na Amazônia. Não somente nestes lagos, nos grandes rios da região é comum encontrá-las fixadas nos troncos de árvores, sendo que o grau de cristalinidade muito baixo deste material é uma característica interessante, que o habilita a diversos usos tecnológicos, inclusive na síntese de novos materiais, pois o uso de qualquer recurso vegetal,

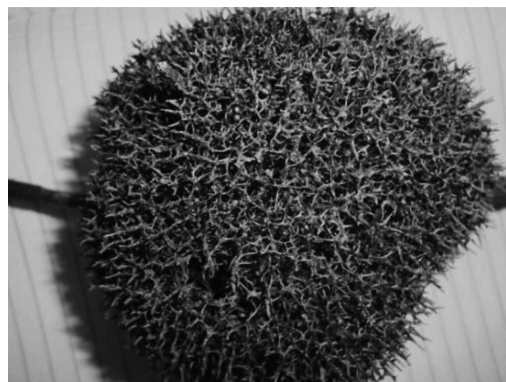


Figura 1. Esponja de água doce (cauxi)

\*e-mail: iclbarros@gmail.com

mineral ou animal deve ser acompanhado de projetos específicos de manejo integrado à região.

A composição elementar destas esponjas varia significativamente conforme a espécie, mas é primordialmente silício, oxigênio e hidrogênio, sendo que o silício pode representar mais de 75% da massa seca do animal. Outros elementos se fazem presentes nas espículas, porém em baixas concentrações, entre os quais destacam-se: alumínio, cálcio, cloro, cobre, ferro, potássio, sódio, enxofre e zinco.<sup>20-24</sup> Na Amazônia, estas esponjas são conhecidas popularmente como cauxí, sendo encontradas próximas ao leito dos rios nas regiões de várzea, fixadas a troncos de árvores e pedras, como na região do Parque Nacional de Anavilhanas, próximo a Manaus.<sup>25</sup>

Desse modo, o objetivo do presente trabalho foi preparar MCM-41 a partir de esponja de água doce como fonte de sílica por uma metodologia simples que envolve a lavagem e oxidação ácida da esponja para retirada do material orgânico remanescente,<sup>26</sup> em diferentes condições de síntese.

## EXPERIMENTAL

### Material

A esponja de água doce foi coletada nas margens do lago do Tupé localizado no município de Manaus, Amazonas-Brasil. Foi identificada como *Drulia browni Bowerbank* (Metaniidae) por comparação com espécies depositados em instituição fiel depositária "INPA".<sup>19</sup>

Outros reagentes como hidróxido de sódio (NaOH 99 %, Proquímios), ácido acético glacial (99,8 %, Aldrich), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 %, Tedia Brasil), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub> 65 %, Proquímios) e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 32 %, Nuclear) foram utilizados, além do brometo de hexadeciltrimetilamônio (C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>NBr; CTABr 99%, Aldrich) como agente direcionador, todos sem tratamento prévio.

### Extração da biossílca

A extração de sílica da esponja (biossílca) foi desenvolvida de acordo com a metodologia de Silva *et al.*<sup>26</sup> Inicialmente, a esponja foi triturada, pulverizada e lavada repetidas vezes em solução aquosa ácida (HNO<sub>3</sub>) na proporção 1:13,5 (m/v), seguidas de lavagem com uma solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio na proporção de 2:1 (v/v). Após cada lavagem ácida, a amostra foi lavada com água ultrapura para eliminar os resíduos orgânicos e ácidos. O sólido obtido foi seco por 12 horas em temperatura ambiente e calcinado a uma temperatura de 600 °C por 4 horas, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. O procedimento também foi testado com quantidades mais reduzidas de ácidos, sendo realizadas extrações de biossílca na proporção de esponja:HNO<sub>3</sub> iguais a 1:4,5 e 1:3 (m/v), e sem o uso de solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A biossílca obtida a partir da esponja de água-doce foi nomeada de BS.

### Sínteses de MCM-41

A síntese de MCM-41 foi realizada de acordo com a metodologia preconizada por Kang *et al.*,<sup>3</sup> que obtém o material mesoporoso a 100 °C em cinco dias. O procedimento, ora utilizado, consiste na utilização da biossílca (BS) extraída da esponja, hidróxido de sódio, brometo de hexadeciltrimetilamônio e água destilada, misturados a fim de se obter um gel com a seguinte composição molar: 1CTABr:4SiO<sub>2</sub>:2NaOH:200H<sub>2</sub>O. Primeiramente, foi necessário realizar o processo de lixiviação da biossílca, que consiste na solubilização total desta. Para tanto, foi preparada uma solução contendo BS, NaOH e água, a qual foi mantida sob agitação e aquecimento nas temperaturas de 60 ou 100 °C por um período de 3 horas. Na

próxima etapa, foi preparada uma nova solução contendo o direcionador CTABr e água sob agitação constante por 30 minutos, a qual foi acrescentada, gota a gota, à primeira solução contendo BS. A mistura resultante permaneceu em agitação por mais 30 minutos e, posteriormente, foi colocada em autoclave de aço inox com revestimento interno de Teflon®. O conjunto foi levado a um forno por um período de três dias nas temperaturas de 100 ou 135 °C. Após a leitura do pH, foram feitas as devidas correções, mantendo a faixa de 9-10 mediante a adição da solução de ácido acético 30 %. O material obtido foi filtrado e lavado com água destilada até remoção total de resíduos de íons de bromo e sódio. Por fim, foi seco em mufla a 100 °C por 4 horas e calcinado a 500 °C por 4 horas, ambos com rampa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> com fluxo de nitrogênio. O material mesoporoso resultante da biossílca extraída da esponja como fonte de sílica foi denominada de BS-MCM-41(x) com x igual a 0, 1, 2, 3 e 4 dependendo da condição de síntese.

Com o fim de aperfeiçoar as condições aplicadas ao processo de síntese do material mesoporoso BS-MCM-41, foram também consideradas a temperatura de síntese do mesoporoso e a temperatura envolvendo a lixiviação da biossílca (Tabela 1), sendo adotadas diferentes condições de síntese com concomitante redução do tempo de envelhecimento para três dias. Para cada alteração nas condições de síntese, a amostra foi adequadamente identificada conforme descrição na Tabela 2.

**Tabela 1.** Diferentes condições de síntese de BS-MCM-41 em três dias

Fatores de controle	Temperatura de síntese hidrotermal	Temperatura de lixiviação
Nível 1	100 °C	100 °C
Nível 2	135 °C	60 °C

**Tabela 2.** Variação das condições de síntese de BS-MCM-41 levando em consideração a lixiviação da biossílca com três dias de envelhecimento

Identificação da amostra	Temperatura de síntese hidrotermal (°C)	Temperatura de lixiviação (°C)
BS-MCM-41(1)	100	60
BS-MCM-41(2)	100	100
BS-MCM-41(3)	135	60
BS-MCM-41(4)	135	100

### Caracterização da esponja, BS e BS-MCM-41

A análise de espectroscopia no infravermelho das amostras foi obtida em condições ambiente com 64 varreduras e resolução de 4 cm<sup>-1</sup> em pastilhas de KBr contendo 1 % das amostras, utilizando um espectrômetro da marca Nicolet, modelo IR-200. A região espectral selecionada foi infravermelho médio (400-4000 cm<sup>-1</sup>). As análises de difração de raios-X (DRX) foram conduzidas no equipamento Shimadzu, modelo XD3A. Os experimentos foram realizados empregando 40 kV e 30 mA, em um intervalo de análise de 2θ entre 5-60° para esponja e 2-10° para o BS-MCM-41(x), sendo que para os dois tipos de amostras foi utilizado uma velocidade de varredura de 2° min<sup>-1</sup>. As amostras foram analisadas pelo método de pó, sendo postas sobre uma porta-amostra de alumínio e compactadas com a ajuda de uma lâmina de vidro. A microscopia de varredura eletrônica (MEV) foi obtida utilizando um microscópio FEI-COMPANY modelo QUANTA 250 com tensão de 20 kV. Para melhorar a condutividade das amostras, estas foram recobertas com fina camada de ouro. A análise do teor de óxidos presente na esponja de água-doce foi realizada em espectrômetro de Fluorescência de Raio-X (FRX), Modelo RayNy EDX-700, Marca Shimadzu, com tensão

de 15 kV, corrente de 320  $\mu$ A, tempo de varredura de 100 minutos, atmosfera de ar e em modo líquido, no Laboratório de Catálise e Oleoquímica - LCO/LAPAC/UFPA. As isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  a 77 K foram obtidas utilizando equipamento ASAP 2020 (MICROMERITICS), localizado no Laboratório de Catálise (UnB-IQ). Antes das medições de adsorção de nitrogênio, cerca de 200 mg de cada amostra foram previamente tratados a 200 °C durante 3 horas sob vácuo. As isotermas obtidas foram submetidas à análise nos modelos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e de Barrett, Joyner e Halenda (BJH), para cálculo da superfície específica (na região de  $p/p_0$  de 0,05 a 0,2) e para distribuição de poros, respectivamente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, a extração da sílica foi realizada empregando quantidades elevadas de ácidos, sendo obtida uma sílica branca com rendimento de 45 %. Após a realização de novos ensaios contendo proporções diminuídas de ácido nítrico foi assegurada a proporção reduzida de 1:3 (m/v) de esponja: $HNO_3$ . Vale ressaltar que nesta nova condição parte do ácido nítrico foi recuperado para nova extração e não foi necessário o uso de solução ácida ( $H_2SO_4/H_2O_2$ ), minimizando o uso excessivo de ácidos na tentativa de viabilizar o processo de extração, porém, foi garantida a obtenção de uma biossílca (BS) com características similares àquela adquirida segundo o procedimento de Silva *et al.*<sup>26</sup> Ou seja, a biossílca branqueada é composta principalmente por  $SiO_2$  (98,31 %) e algumas impurezas como  $Al_2O_3$  (1,581%),  $CaO$  (0,0170%),  $Fe_2O_3$  (0,040%),  $TiO_2$  (0,034%),  $K_2O$  (0,010%), conforme observado por Kending *et al.*<sup>27</sup> que também fez extração da sílica de esponja por diferente procedimento. Por outro lado, o BS-MCM-41(0) apresentou em sua composição química  $SiO_2$  (98,37 %) e  $Al_2O_3$  (1,63 %) em proporções semelhantes à biossílca.

### Espectros de infravermelho e difratogramas de DRX

Os espectros de infravermelho e difratogramas de DRX de BS-MCM-41(0) obtido a partir da biossílca e respectivas amostras alteradas nas condições de síntese estão ilustrados na Figura 2 e Figura 3, respectivamente.

Nos espectros de infravermelho da biossílca (Figura 2a) e dos materiais mesoporosos (Figura 2b), a absorção na região de 1640  $cm^{-1}$  foi atribuída às vibrações de molécula de água adsorvida e em 3421  $cm^{-1}$  foi associada ao grupo Si-OH.<sup>4</sup> A vibração em 1198  $cm^{-1}$  é resultado da absorção de Si-O-Si de rede,<sup>4,15,26</sup> sendo que em 801  $cm^{-1}$  pode ser atribuída a um estiramento simétrico do grupo Si-O.<sup>28</sup> Por outro lado, em 465  $cm^{-1}$  foi observada uma absorção da ligação Si-O tetragonal.<sup>29</sup> Vibrações em ~1263 e ~966  $cm^{-1}$  foram também observadas para os materiais mesoporosos BS-MCM-41(x), sendo destacada em todos os espectros uma grande similaridade nesta região, devido às absorções das ligações de Si-O-Si e Al-O-Al, que ocorrem na mesma faixa espectral entre 1200-1000  $cm^{-1}$ .<sup>30</sup> A absorção em 1263  $cm^{-1}$  é característica de estiramento assimétrico externo e interno dos grupos siloxanos Si-O-Si ou Al-O-Al, e a segunda (em 966  $cm^{-1}$ ) é atribuída à vibração de alongamento superficial do grupo Si-O- ou Al-O- no mesoporoso MCM-41.<sup>31</sup>

A Figura 3a mostrou que o padrão de DRX da biossílca pura apresentou uma sílica de fase amorfa caracterizada por um halo de relativa baixa intensidade entre 15 e 30°.

Os difratogramas de raios-X de BS-MCM-41(0) (Figura 3b) apresentaram perfis típicos de um sólido mesoporoso de sílica tipo MCM-41, com uma estrutura hexagonal, assinalada pelas reflexões correspondentes aos planos (100), (110), (200) e (210), estando de acordo com a regularidade encontrada por Beck *et al.*<sup>2</sup> Os espectros das demais amostras de MCM-41 obtidas da biossílca seguem o

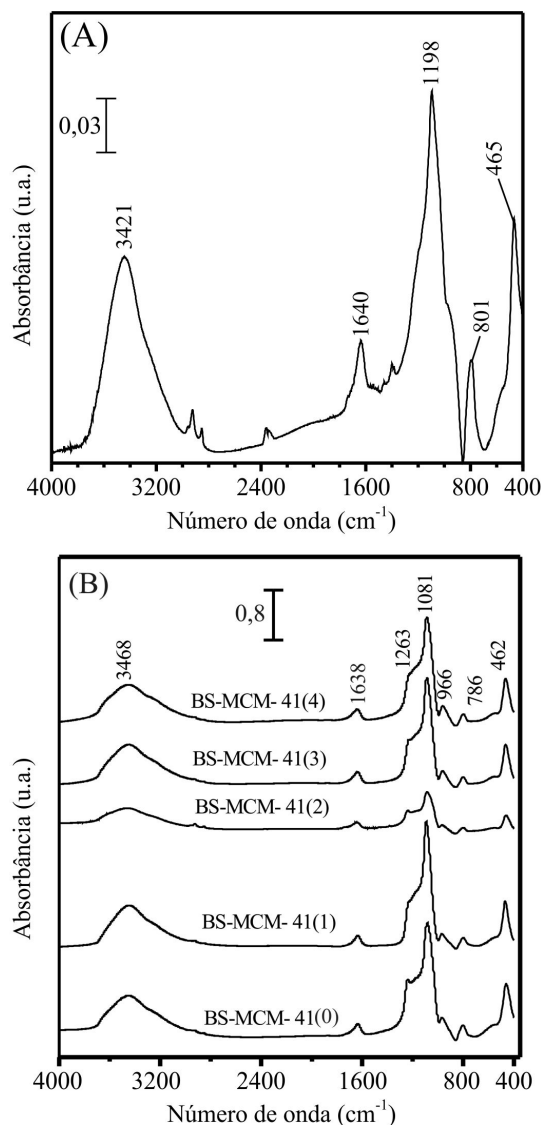
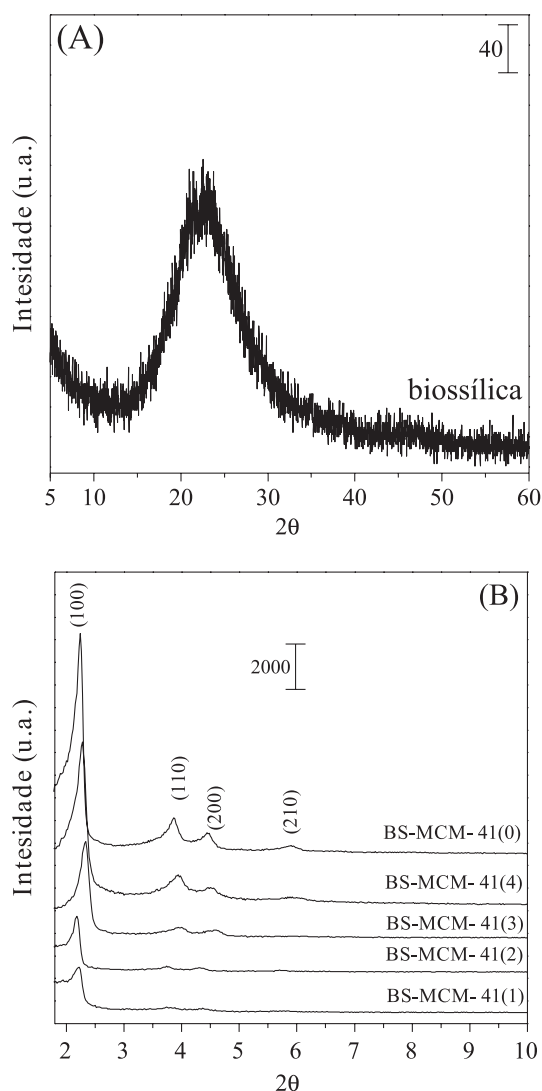


Figura 2. Espectros de infravermelho de: (a) BS e (b) BS-MCM-41 (0), (1), (2), (3) e (4)

mesmo perfil da amostra BS-MCM-41(0), sendo identificadas as mesmas reflexões. O espaçamento interplanar  $d_{(100)}$  e o parâmetro unitário de célula ( $a_0$ ) dos materiais mesoporosos obtidos da biossílca foi determinado por meio das equações:  $d_{(100)} = \lambda/2(\sin\theta)$  e  $a_0 = 2d_{(100)}/(3)^{1/2}$ ,<sup>1,2,5</sup> respectivamente (sendo  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente na amostra, nesse caso radiação de  $K\alpha$  de Cu de  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 3.

### Microscopia eletrônica de varredura-MEV

As imagens obtidas por MEV (Figura 4) revelaram a morfologia da esponja, da BS, e da BS-MCM-41 obtidas a partir de BS. Na Figura 4a, a micrografia apresenta uma esponja sob a forma natural de espícula com comprimento médio de 127  $\mu$ m, sendo possível observar espículas sob a forma de bastão arredondado com as pontas afiadas e superfície rugosa. Provavelmente, esta rugosidade deve estar relacionada com a quantidade de material orgânico presente. A biossílca (Figura 4b) apresentou uma estrutura muito semelhante à da esponja, contudo, a rugosidade presente na superfície da BS é mais reduzida comparada às espículas da esponja. A micrografia da amostra BS-MCM-41(0), sintetizada em 5 dias a 100 °C (Figura 4c),



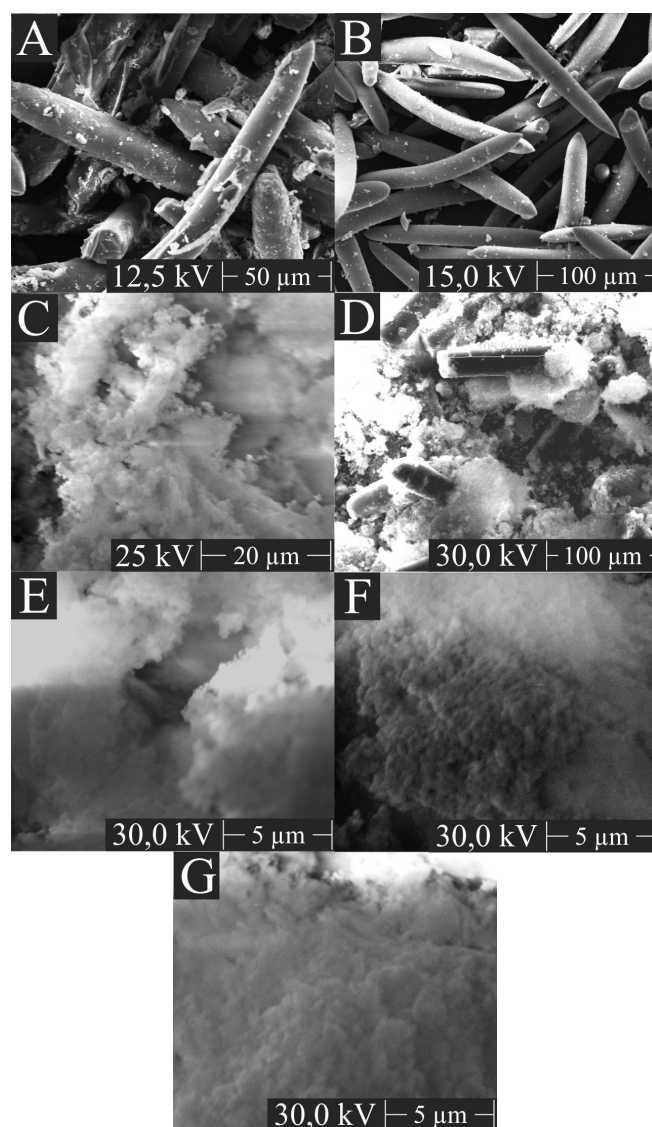
**Figura 3.** Difractogramas de DRX de: (a) BS e (b) BS-MCM-41(0), (1), (2), (3) e (4)

apresentou um material homogêneo, composto por um aglomerado de partículas individuais menores que 5  $\mu\text{m}$  muito semelhante a MCM-41 sob condições típicas, conforme descrito nos trabalhos de Perez *et al.*<sup>32</sup> As micrografias das amostras BS-MCM-41(2), BS-MCM-41(3) e BS-MCM-41(4), sintetizadas em três dias como mostradas nas Figuras 4e, 4f e 4g respectivamente, também exibiram morfologia semelhante à BS-MCM-41(0) (Figura 4c), sintetizada em 5 dias. Esses resultados também foram observados por Liu *et al.*,<sup>33</sup> empregando aluminossilicato K-feldspato na síntese de MCM-41. Já na amostra BS-MCM-41(1) (Figura 4d) foi possível observar um material heterogêneo, composto ainda por resquícios de espículas e alguns aglomerados de partículas finas arredondadas, podendo relacionar a uma síntese parcial de MCM-41.

#### Estudo de adsorção de $\text{N}_2$

A análise textural dos materiais mesoporosos obtidos da biosilica foi realizada a partir de análises de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  a 77 K (Figura 5). A distribuição de tamanho de poros dos materiais e suas respectivas propriedades estão apresentadas na Figura 6 e Tabela 3, respectivamente.

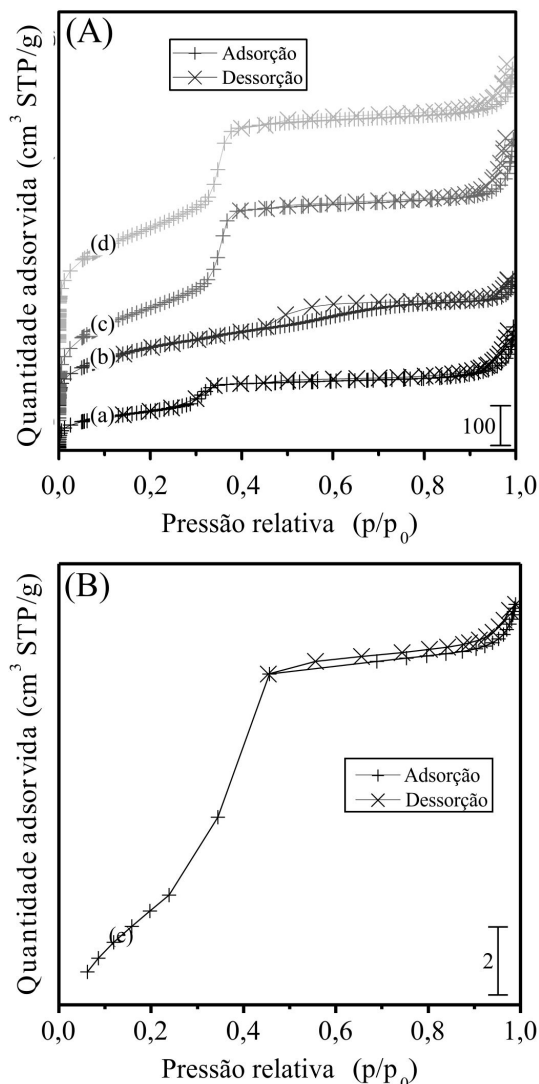
A isoterma de adsorção de  $\text{N}_2$  para BS-MCM-41(0) sintetizada em 5 dias permitiu sua classificação como sendo isoterma do



**Figura 4.** Microscopia eletrônica de varredura das amostras de: (A) esponja de água-doce; (B) BS; (C) BS-MCM-41(0), (D) BS-MCM-41(1); (E) BS-MCM-41(2); (F) BS-MCM-41(3) e (G) BS-MCM-41(4)

tipo IV (Figura 5).<sup>34</sup> Os materiais mesoporosos BS-MCM-41(1), BS-MCM-41(3) e BS-MCM-41(4) exibiram isotermas com comportamentos semelhantes à BS-MCM-41(0), com uma etapa de condensação capilar acentuada em pressão relativa na faixa de 0,3 a 0,4. O volume ( $V_p$ ) e diâmetro médio de poros ( $D_p$ ) foram obtidos a partir da dessorção das isotermas de  $\text{N}_2$  usando o método BJH,<sup>35</sup> sendo que o  $V_p$  é obtido pela soma do volume de poros na região de 2-4,5 nm encontrado na distribuição de poros por BJH, e o  $D_p$  é o valor máximo na distribuição de poros, ou a média encontrada (no caso de mais de um máximo). Já a espessura da parede ( $E_p$ ) das amostras foi calculada pela diferença entre parâmetro unitário de célula ( $a_o$ ) e o diâmetro de poro ( $D_p$ ), de acordo com equação  $E_p = a_o - D_p$ .<sup>3,16</sup>

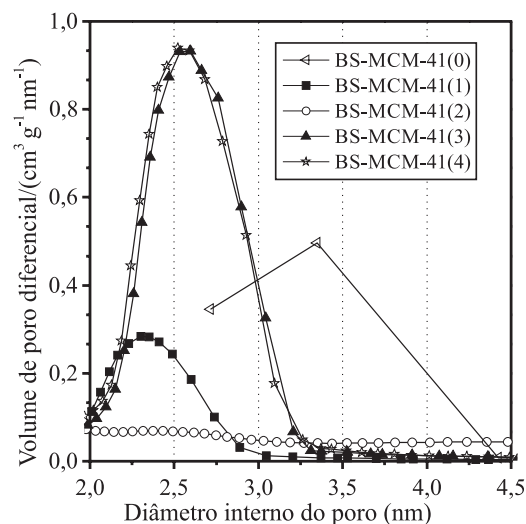
A superfície específica de BET para BS-MCM-41(0) foi de 635  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  e seu volume de poro e diâmetro de poro calculados pelo método BJH foram de 0,56  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  e 3,35 nm, respectivamente (Tabela 3). Para a variação do tempo de envelhecimento, isto é, comparando os resultados de BS-MCM-41(1) e BS-MCM-41(0), foi possível observar uma diminuição de 44 % da  $S_{\text{BET}}$  e de 68 % do  $V_p$ . No entanto, ao comparar com BS-MCM-41(2), foi possível observar um valor de



**Figura 5.** Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  das amostras: (a) BS-MCM-41(1); (b) BS-MCM-41(2); (c) BS-MCM-41(3); (d) BS-MCM-41(4) e (e) BS-MCM-41(0)

área superficial próximo de BS-MCM-41(0), porém com pequenas diferenças em  $V_p$  e  $D_p$ .

Os resultados texturais do estudo da temperatura de lixiviação (60 e 100 °C) com relação às amostras BS-MCM-41(1) e BS-MCM-41(2) mostraram uma diminuição de  $d_{(100)}$  e  $a_o$  (em 6,4 %), e  $E_p$  (30,3 %). Isso pode estar relacionado a uma estruturação de poros com paredes mais delgadas para BS-MCM-41(2).<sup>36</sup> Entretanto, o volume e o tamanho de poros aumentaram em ~18,2 % e ~15,3 %, respectivamente,



**Figura 6.** Distribuição de poros de BS-MCM-41 sob diferentes condições de síntese

podendo ter ocorrido, em certas regiões, o colapso parcial das paredes de dois poros ou mais, resultando em poros de maior tamanho.<sup>37</sup> De acordo com a Figura 6, a distribuição dos poros da BS-MCM-41(2) é maior que em BS-MCM-41(1), apresentando poros em toda a região de 2-4,5 nm. E esse aumento na distribuição sustenta o aumento do tamanho médio de poros. No entanto, quando comparados com a biossílica, foi observado um aumento significativo na superfície específica (Tabela 3) de ambas as amostras, BS-MCM-41(1) e BS-MCM-41(2).

No aumento da temperatura de síntese (de 100 para 135 °C) foi possível observar um efeito mais positivo para a síntese de BS-MCM-41(3) em relação à BS-MCM-41(2) e também à BS-MCM-41(0) (obtido em 5 dias), apresentando aumento da superfície específica, além de significativos acréscimos de  $V_p$  e  $E_p$ . De acordo com Holmes *et al.*,<sup>36</sup> o aumento da temperatura de síntese permite uma maior polimerização dos tetraedros de silício, propiciando uma maior formação de unidades  $Q_4$ . Isto promove a formação de poros bem ordenados contendo parede espessa, corroborando para uma melhor uniformidade dos poros (Figura 6).

Por fim, o aumento da temperatura de lixiviação para 100 °C, mantendo a temperatura de síntese em 135 °C, não apresentou um efeito significativo na formação da BS-MCM-41(4) em relação à BS-MCM-41(3) com o emprego da biossílica, indicando uma maior influência, nesse caso, para a temperatura de síntese.

## CONCLUSÃO

Em menor tempo de síntese, com redução de cinco para três dias, o mesoporoso MCM-41 foi obtido com êxito utilizando sílica extraída

**Tabela 3.** Caracterização textural da biossílica e das amostras BS-MCM-41 por DRX e adsorção/dessorção de  $N_2$

Amostras	$d_{(100)}^*$ (nm)	$a_o^\dagger$ (nm)	$S_{BET}^\ddagger$ ( $m^2g^{-1}$ )	$V_p^\#$ ( $cm^3g^{-1}$ )	$D_p^j$ (nm)	$E_p^\circ$ (nm)
Biossílica	nd <sup>k</sup>	nd	4,3	0,01	5,34	nd
BS-MCM-41(0)	3,89	4,49	635	0,56	3,35	1,14
BS-MCM-41(1)	4,08	4,71	358	0,18	2,33	2,38
BS-MCM-41(2)	3,82	4,41	619	0,22	2,75	1,66
BS-MCM-41(3)	3,91	4,51	1024	0,67	2,57	1,94
BS-MCM-41(4)	3,91	4,51	1080	0,68	2,53	1,98

\* espaçamento interplanar; † parâmetro unitário de célula; ‡ superfície específica; #  $V_p$  é soma do volume de poros na região de 2 a 4,5 nm encontrado na distribuição de poros no BJH; <sup>j</sup>  $D_p$  é o diâmetro médio de poros, obtido do valor máximo da distribuição de poros por BJH; <sup>o</sup>  $E_p$  é a espessura da parede das amostras, calculada pela diferença entre o parâmetro unitário de célula ( $a_o$ ) e o diâmetro de poro ( $D_p$ ), de acordo com equação  $E_p = a_o - D_p$ ;<sup>3,16</sup> & não foi determinado.

da esponja de água-doce, sendo que o melhor resultado da síntese hidrotermal foi alcançado à temperatura de 135 °C com parâmetro unitário de célula 4,51 nm, área específica de 1080 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, volume de poro de 0,68 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, diâmetro de poro 2,53 nm e espessura de parede 1,98 nm. Maior influência foi observada para a temperatura de síntese, comparada à temperatura da lixiviação da biossílica, confirmado pelos parâmetros texturais de BS-MCM-41(4) e BS-MCM-41(3), sem mudanças significativas. Esses resultados revelaram que a esponja de água-doce consiste em uma fonte bioinorgânica de sílica apropriada à síntese de MCM-41.

## AGRADECIMENTOS

À CAPES pela bolsa concedida, LAPEC/UFAM, LabCat/UnB e DGEO/UFAM.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Fasolo, W. V.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2006.
- 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.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10843.
- Kang, F.; Wang, Q.; Xiang, S.; *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 1429.
- Yang, P.; Quan, Z.; Li, C.; Lian, H.; Huang, S.; Lin, J.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *116*, 531.
- Silva, F. L. H.; Silva, A. S.; Wilma N. M.; Carvalho, C.; Pereira, O. R. K.; Lima, E. E.; *Quim. Nova.* **2012**, *35*, 688.
- Galvão, L. P. F. C.; Barbosa, M. N.; Araujo, S. A.; José, V.; Junior, F.; Santos, A. G. D.; Luz Jr., G. E.; *Quim. Nova.* **2012**, *1*, 44.
- Carmo Jr., A. C.; Souza, L. K. C.; Costa, C. E. F.; Long, E.; Zamian, J. R.; Da Rocha Filho, G. N.; *Fuel* **2009**, *88*, 468.
- Braga, P. R. S.; Costa, A. A.; Freitas, E. F.; Rocha, R. O.; Macedo, J. L.; Araujo, A. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, *358*, 105.
- Rany, V. R.; Kishan, M. R.; Kulkarni, S. J.; Raghavan, K. V.; *Catal. Commun.* **2005**, *6*, 535.
- Ciesla, U.; Scüth, F.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 148.
- Morey, A. M.; Lin, N.; Hines, W. A.; Perry, D. M.; Jain, M.; Haller, G. L.; Suib, S. L.; *J. Appl. Phys.* (2011), doi: 10.1063/1.3660775.
- Ursachi, I.; Stancu, A.; Vasile, A.; *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *377*, 190.
- Kumar, P.; Mal, N.; Oumi, Y.; Yamana, K.; Sano, T.; *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3290.
- Yang, H.; Deng, Y.; Du, C.; Jin, S.; *Appl. Clay Sci.* **2010**, *47*, 355.
- Du, C.; Yang, H. J.; *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *369*, 222.
- Adjdir, M.; Ali-Dahmane, T.; Friedrich, F.; Scherer, T.; Weidler, P. G.; *Appl. Clay Sci.* **2009**, *46*, 189.
- Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 992.
- Schwanke, A. J.; Melo, D. M. A.; Silva, A. O.; Pergher, S. B. C.; *Cerâmica* **2012**, *59*, 185.
- Volkmer-Ribeiro, C.; Almeida, F. B.; *Biotupé: Meio Físico, Diversidade Biológica e Sociocultural do Baixo Rio Negro, Amazônia Central: As esponjas do lago Tupé*. Editora INPA: Manaus, 2005, cap. 8.
- Sandford, F.; *Microsc. Res. Tech.* **2003**, *62*, 355.
- Uriz, M. J.; Turon, X.; Berceiro, M. A.; Agell, G.; *Microsc. Res. Tech.* **2003**, *62*, 299.
- Müller, W. E. G.; Boreiko, A.; Wang, X.; Wiens, M.; Grebenjuk, V. A.; *Gene* **2007**, *395*, 71.
- Schröder, H. C.; Wang, X.; Tremel, W.; Ushijima, H.; Miller, W. E. G.; *Nat. Prod. Rep.* **2008**, *25*, 474.
- Barros, B. I.; Dos Santos, E. S. G.; Gomes, D. E. D.; Volkmer-Ribeiro, C.; Veiga Jr., V. F.; *X-Ray Spectrom.* **2013**, *42*, 7.
- Volkmer-Ribeiro, C.; Veiga Junior, V. F.; Guadagnini, D. L.; Barros, L. B.; Herzog, C. C. B.; *Neotrop. Biol. Cons.* **2012**, *7*, 198.
- Silva Jr, J.; Cunha, C. R.; Carvalho, F. L. S.; Filho, U. P. R.; Oliveira, P. R.; Silva, M. A. S.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 797.
- Kending, R.; Jensem, M.; Yue, Y.; *Ceram. Trans.* **2010**, *212*, 120.
- Alam, N.; Mokaya, R.; *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1391.
- Hui, K. S.; Chao, C. Y. H.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *137*, 1148.
- Zholobenko, V. L.; Holmes, S. M.; Cundy, C. S.; Dwyer, J.; *Microporous Mater.* **1997**, *11*, 83-86.
- Wang, G.; Wang, Y.; Liu, Y.; Liu, Z.; Guo, Y.; Liu, G.; Yang, Z.; Xu, M.; Wang, L.; *Appl. Clay Sci.* **2009**, *44*, 188.
- Pérez, C. N.; Moreno, E.; Henriques, C. A.; Valange, S.; Gabelica, Z.; Moteiro, J. L. F.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *41*, 148.
- Liu, Z.; Miao, S.; Ma, H.; Han, B.; Du, J.; Sun, Z.; Miao, Z.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *83*, 282.
- Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T.; *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
- Holmes, S. M.; Zholobenko, V. L.; Thursfield, A.; Plaisted, R. J.; Cundy, C. S.; Dwyer, J.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2025.
- Fernandes, F. D.; Bastos, F.S.; Lima, O. A.; Raymundo Filho, C.; *Braz. J. Chem. Eng.* **2011**, *28*, 68.