SÍNTESE NÃO HIDROTÉRMICA DE CATALISADORES TIPO ALMCM-41

Autores: Allan Santos Silva[1], Luciene Paula Roberto Profeti[1], Demetrius Profeti[1] Bruna Ezequielle Bernardes Costa[2], Fernando Cesário Rangel[2], Rosenira Serpa da Cruz[2].

[1]Universidade Federal do Espírito Santo. Alto Universitário s/n – Guararema, 29500-000, Alegre, Espírito Santo, Brasil, hilarioallans@gmail.com, luciene.profeti@ufes.br, demetrius.profeti@ufes.br.
[2] Universidade Estadual de Santa Cruz. Campus Soane Nazaré de Andrade, Rod. Jorge Amado, Km 16 - Salobrinho, 45662-900, Ilhéus, Bahia, Brasil, bebcosta@uesc.br, fcrangel@uesc.br, roserpa@uesc.br

Resumo
As biorrefinarias tem ganhado destaque como alternativas sustentáveis para a valorização da biomassa na produção de combustíveis, produtos químicos e materiais, sendo a catálise fundamental para aumentar a eficiência desses processos. Os materiais mesoporosos apresentam potencial devido à elevada área superficial e porosidade, podendo ter suas propriedades catalíticas aprimoradas pela incorporação de metais, como o alumínio. Este estudo teve como objetivo desenvolver aluminossilicatos mesoporosos por síntese direta e impregnação. Na síntese direta, foram utilizados CTAB, água, NH_3, TEOS e $Al(O\text{-}i\text{-}Pr)_3$, na proporção molar de 1 TEOS: 0,125 CTAB: 5,7 NH_3: 1224 H_2O: 0,1 Al. A incorporação por impregnação foi realizada por via úmida, utilizando 10% de metal em relação à massa de peneira molecular. Os materiais foram caracterizados por DRX e isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K. Os resultados indicaram a formação de materiais mesoporosos organizados. A metodologia não hidrotérmica mostrou-se, portanto, eficiente para a obtenção de aluminossilicatos com propriedades estruturais e catalíticas favoráveis.
Palavras-chave: Sílica mesoporosa. Síntese não hidrotérmica. Aluminossilicato.

Área do Conhecimento: Engenharias. Engenharia Química

Introdução

A crescente necessidade de processos ambientalmente sustentáveis está relacionada aos impactos da degradação ambiental e das mudanças climáticas, tornando essencial a adoção de alternativas que reduzam o consumo de recursos não renováveis e os impactos ambientais (Maraschin, 2025; Yoro, Daramola, 2020). Nesse contexto, a biomassa, especialmente proveniente de resíduos agrícolas e industriais, destaca-se como matéria-prima renovável para a produção de energia, biocombustíveis e outros produtos de interesse, contribuindo para a substituição de recursos fósseis e para o aproveitamento de resíduos (Singh et al., 2022; Awasthi et al., 2022).

O desenvolvimento de catalisadores eficientes, seletivos e estáveis é fundamental para viabilizar processos de conversão de matérias-primas renováveis com menor consumo energético. Nesse sentido, a porosidade dos catalisadores exerce importante influência sobre a área superficial, a atividade e a seletividade catalítica. O desenvolvimento de materiais mesoporosos com estruturas organizadas e porosidade controlada tem contribuído para melhorar o desempenho desses materiais em diferentes aplicações (Ding et al., 2025; Duan et al., 2020).

Entre os materiais mesoporosos, destaca-se a sílica MCM-41, caracterizada por elevada estabilidade térmica e química, estrutura ordenada e poros uniformes, geralmente entre 2 e 10 nm, além de elevada área superficial, frequentemente superior a 1000 m²/g (Hai et al., 2025; Barros et al., 2024). Essas características favorecem sua aplicação em catálise, adsorção, separação e liberação controlada de fármacos. Entretanto, sua baixa acidez superficial limita algumas aplicações catalíticas, sendo a incorporação de alumínio uma estratégia para modificar essa propriedade (Pang et al., 2025; Gedikli et al., 2020).

O Al-MCM-41 é obtido pela incorporação de alumínio à estrutura da sílica, promovendo o aumento da acidez superficial e a formação de sítios ácidos, especialmente de Lewis, que podem favorecer diferentes reações catalíticas (Li et al., 2025; Xiong et al., 2025). Dessa forma, o material apresenta potencial para a conversão de biomassa, incluindo a despolimerização da celulose, a transformação de açúcares em produtos de maior valor agregado, como HMF e furfural, e a produção de biocombustíveis. A possibilidade de ajustar suas propriedades por meio da incorporação de alumínio

torna o Al-MCM-41 um material relevante para processos de valorização da biomassa (Matkala et al., 2024; Pham et al., 2021).

Este estudo teve como objetivo sintetizar, pelo método não hidrotérmico, catalisadores do tipo MCM-41, modificá-los com alumínio por meio das estratégias de síntese direta e pós-síntese e caracterizar os materiais obtidos por difração de raios X (DRX) e área e porosidade por firsorção de nitrogênio a 77 K,

Metodologia

Síntese do MCM-41

O MCM-41 foi sintetizado conforme Costa et al. (2021), com adaptações. CTAB (0,510 g) foi dissolvido em água deionizada (242,21 g), sob agitação à temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se lentamente NH_4OH (15,68 g) e, após 30 min, TEOS (2,34 g) gota a gota, mantendo-se a agitação por mais 30 min. O precipitado foi filtrado, lavado alternadamente com água deionizada e etanol, seco a 60 °C e calcinado a 550 °C por 5 h, com taxa de aquecimento de 3 °C min^{-1}, sob fluxo de ar. A composição molar do gel foi 1 TEOS: 0,125 CTAB: 5,7 NH_3: 1224 H_2O.

Síntese direta do AlMCM-41

A síntese direta do AlMCM-41 seguiu o procedimento descrito para o MCM-41, com a adição de isopropóxido de alumínio juntamente ao TEOS, conforme Costa et al. (2021). Foi utilizada uma proporção de 10% de precursor de alumínio em relação à massa de MCM-41. Após a reação, o material foi filtrado, lavado, seco a 60 °C e calcinado a 550 °C por 5 h, com taxa de aquecimento de 3 °C min^{-1}, sob fluxo de ar. A composição molar do gel foi 1 TEOS: 0,125 CTAB: 5,7 NH_3: 1224 H_2O: 0,1 $C_9H_{21}O_3Al$.

AlMCM-41 pós-síntese

A incorporação de alumínio por pós-síntese foi realizada por impregnação via úmida, conforme Wang et al. (2008). MCM-41 e o precursor de alumínio foram dispersos em uma mistura de água e etanol e mantidos sob agitação por 1 h à temperatura ambiente. O material foi seco a 100 °C por 12 h e posteriormente calcinado a 400 °C por 4 h sob fluxo de ar sintético, utilizando-se 10% de precursor metálico em relação à massa de MCM-41.

Resultados

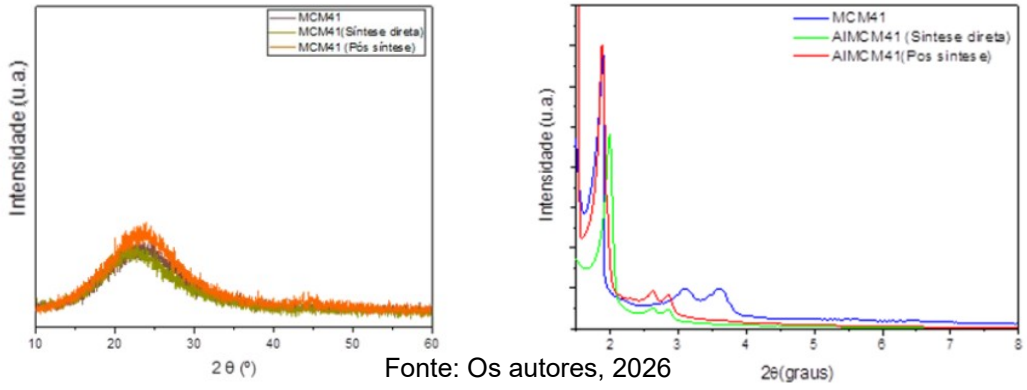
Conforme observado no difratograma a alto ângulo Figura 1a), todas as amostras analisadas apresentam ausência de picos de difração nítidos e definidos, indicando a inexistência de estrutura cristalina de longo alcance.

A técnica de difração de raios X a baixo ângulo foi utilizada para identificação da estrutura hexagonal característica dos materiais mesoporosos tipo MCM41. Como demonstrado na Figura 1b).

Conforme apresentado na Tabela 1 a incorporação de alumínio promoveu alterações nos parâmetros estruturais das amostras em relação à MCM-41 pura.

Figura 1. a) Difratogramas a alto ângulo de raio-X para MCM41; AlMCM41 (síntese direta); AlMCM41 (pós síntese). b) Difratogramas a baixo ângulo de raio-X para MCM41; AlMCM41 (síntese direta); AlMCM41 (pós síntese); MCM41.

a) b)



Fonte: Os autores, 2026

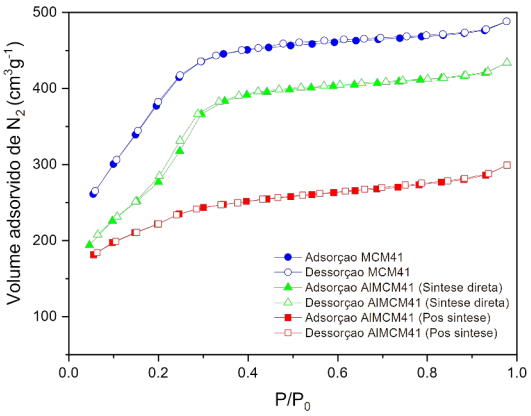
Tabela 1. Propriedades estruturais dos catalisadores sintetizados

Amostra	2θ (graus)	Distância interplanar d(100)(Å)	Espessura da parede (Å)	Grau de organização (%)	Parâmetro de rede (a)
MCM-41	1,88	46,9	21,1	96,5	54,2
AlMCM-41 (síntese direta)	1,99	52,6	28,5	68,8	60,8
AlMCM-41 (pós síntese)	1,88	46,9	21,6	100*(referência)	54,2

Fonte: Os autores, 2026

A Figura 2 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K para três amostras. As curvas exibem o perfil típico de materiais mesoporosos, com histerese característica das isotermas do tipo IV, com presença de laço de histerese do tipo HI, característico de sólidos com estrutura bem ordenada.

Figura 2. Isotermas de adsorção e dessorção de N2 a 77K para MCM41; AlMCM41 (síntese direta); AlMCM41 (pós síntese)



Fonte: Os autores, 2026

A análise dos dados apresentados na Tabela 2 revela que a amostra MCM-41 exibe características texturais compatíveis com uma estrutura mesoporosa altamente ordenada e acessível. A elevada capacidade de adsorção de N_2, evidenciada pela isoterma, está associada à presença de ampla área superficial e significativo volume de poros.

Tabela 2. Áreas superficiais e propriedades texturais para MCM41; AlMCM41 (síntese direta); AlMCM41 (pós síntese)

Amostras	Área superficial (m^2/g)	Diâmetro de poro (nm)	Volume de poros (cm^3/g)

MCM41	1415	3,310	0,670
AlMCM41(síntese direta)	1154	3,230	0,100
AlMCM41(pós síntese)	749,5	3,260	0,096

Fonte: Os autores, 2026

Discussão

Conforme observado na Figura 1a, os difratogramas de alto ângulo não apresentaram picos definidos, indicando o caráter predominantemente amorfo dos materiais, característico da matriz MCM-41 (Shi et al., 2025). A ausência de reflexões atribuídas a fases cristalinas de alumínio sugere boa dispersão das espécies de Al na matriz (Abrokwah et al., 2016; Silva, 2009; Almeida, 2013).
Na região de baixo ângulo (Figura 1b), foram observadas as reflexões dos planos (100), (110) e (200), características da estrutura hexagonal ordenada do MCM-41 (Beck et al., 1992; Azoug et al., 2025). A presença dessas reflexões nas amostras modificadas indica que a incorporação de alumínio não impediu a formação da estrutura mesoporosa. Entretanto, a AlMCM-41 obtida por síntese direta apresentou maior alteração nas reflexões, com deslocamento do pico (100), redução da intensidade dos sinais e menor grau de organização.

Os parâmetros estruturais apresentados na Tabela 1 confirmam esse comportamento. A MCM-41 apresentou d_{100} de 46,9 Å, parâmetro de rede de 54,2 Å, espessura de parede de 21,1 Å e grau de organização de 96,5%. Na AlMCM-41 obtida por síntese direta, esses valores foram alterados para 52,6 Å, 60,8 Å, 28,5 Å e 68,8%, respectivamente. O aumento mais expressivo da espessura da parede está relacionado à introdução do alumínio durante a formação da estrutura, possibilitando sua incorporação à rede da sílica e provocando maior alteração na organização dos canais. Em contraste, na modificação por pós-síntese, o alumínio é introduzido após a formação da MCM-41, tendendo a se depositar sobre as paredes do material, o que resulta em menor alteração da estrutura original. Isso é evidenciado pelos valores de d_{100} e parâmetro de rede, de 46,9 e 54,2 Å, respectivamente, semelhantes aos da MCM-41, enquanto a espessura da parede apresentou pequena variação, de 21,1 para 21,6 Å. Assim, a síntese direta promoveu maior modificação estrutural, enquanto a pós-síntese preservou mais a organização original da MCM-41.

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 (Figura 2) apresentaram comportamento do tipo IV, característico de materiais mesoporosos. A MCM-41 apresentou a maior área superficial (1415 $m^2\ g^{-1}$) e volume de poros (0,670 $cm^3\ g^{-1}$), com diâmetro médio de 3,310 nm. Após a incorporação de alumínio, esses parâmetros foram reduzidos para 1154 $m^2\ g^{-1}$ e 0,100 $cm^3\ g^{-1}$ na síntese direta e para 749,5 $m^2\ g^{-1}$ e 0,096 $cm^3\ g^{-1}$ na pós-síntese, enquanto os diâmetros de poros permaneceram próximos aos da MCM-41 (Tabela 2). A redução da área superficial e do volume de poros pode estar relacionada à presença de espécies de alumínio nas paredes e nos canais mesoporosos. Durante a síntese direta, os íons metálicos podem interferir na formação e no ordenamento dos mesoporos, enquanto, na pós-síntese, a deposição de espécies de alumínio sobre a estrutura previamente formada pode favorecer a obstrução parcial dos canais. Esses efeitos podem reduzir a acessibilidade aos poros e, consequentemente, a área superficial disponível para adsorção.

Conclusão

Os resultados de DRX confirmaram a formação e a preservação da estrutura mesoporosa hexagonal característica da MCM-41 após a incorporação de alumínio. A síntese direta promoveu maiores alterações nos parâmetros estruturais, indicando maior interação do Al com a rede da sílica, enquanto a pós-síntese preservou melhor a organização original. Todas as amostras apresentaram estrutura mesoporosa, evidenciada pelas isotermas do tipo IV, característica que favorece a difusão dos reagentes e a exposição dos sítios ativos. Embora a incorporação de Al tenha reduzido a área superficial e o volume de poros, essas alterações podem estar associadas à introdução de espécies de alumínio e à formação de sítios ácidos, potencialmente favoráveis à atividade catalítica.

Referências

ABROKWAH, Richard Y.; DESHMANE, Vishwanath G.; KUILA, Debasish. Comparative performance of M-MCM-41 (M: Cu, Co, Ni, Pd, Zn and Sn) catalysts for steam reforming of methanol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 425, p. 10-20, 2016. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.09.019.

AWASTHI, Mukesh Kumar et al. Agricultural waste biorefinery development towards circular bioeconomy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 158, p. 112122, 2022. https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112122.

AZOUG, Sylia et al. Ultrasonic preparation of MCM-41-type mesoporous silica nanoparticles from low-cost natural Resource: Influence of synthesis pH. **Ceramics International**, 2025. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.06.104.

BECK, Jeffrey Scott et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992. https://doi.org/10.1021/ja00053a020.

Costa, B. E. B. **Síntese e caracterização de estanossilicatos mesoporosos para aplicação em esterificação do ácido levulínico**. 2022. 85 f. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) - 54 Instituto de Química e Biotecnologia, Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2021.

DING, Shuyun et al. Design and synthesis of porous nano-confined catalysts for VOCs oxidation: a critical review based on pollutant sorts. **Separation and Purification Technology**, v. 352, p. 128158, 2025.

DOUBA, Houda et al. Porous sodium alginate/MCM-41 composites for malachite green removal from aqueous medium: Kinetic, isotherm, and mechanism study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 427, p. 127402, 2025. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.127402.

DUAN, Yumin et al. Organic solid waste biorefinery: Sustainable strategy for emerging circular bioeconomy in China. **Industrial Crops and Products**, v. 153, p. 112568, 2020. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112568.

GEDIKLI, Ümran et al. Synthesis and characterization of mcm-41 and metal-supported mcm-41 materials using different methods. **Communications Faculty of Sciences University of Ankara Series B Chemistry and Chemical Engineering**, v. 62, n. 2, p. 23-39, 2020. https://izlik.org/JA22FG76NG.

INDRIANI, Iin et al. Characterization of mesoporous material MCM-41 after surfactant removal by washing method with HCl-ethanol. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing LLC, 2024. p. 040004. https://doi.org/10.1063/5.0222388.

KOH, C. A.; NOONEY, R.; TAHIR, S. Characterisation and catalytic properties of MCM-41 and Pd/MCM-41 materials. **Catalysis Letters**, v. 47, n. 3, p. 199-203, 1997. https://doi.org/10.1023/A:1019025609426.

MATKALA, Balakrishna et al. Effect of Si/Zr ratio on the catalytic transformation of glycerol to solketal over sulfated Zr-MCM-41 catalysts. **Energy & Fuels**, v. 38, n. 21, p. 21134-21143, 2024. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c03306.

PANG, Xue-Yao et al. Efficiently selective inactivation of Gram-positive bacteria by MCM-41 molecular sieve-supported copper-based self-cascading nanozymes. **Chemical Engineering Journal**, v. 508, p. 160948, 2025. https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.160948.

PHAM, Son Tung et al. Influence of Brønsted and Lewis acidity of the modified Al-MCM-41 solid acid on cellulose conversion and 5-hydroxylmethylfurfuran selectivity. **Chemosphere**, v. 265, p. 129062, 2021. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129062.

SHI, Huijuan et al. Protein recovery from potato starch wastewater by combined process of MCM-41/PSF ultrafiltration and PT-MCM-41/PSF nanofiltration composite membrane. **Journal of**

Environmental Chemical Engineering, v. 13, n. 4, p. 117286, 2025. https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.117286.

SILVA, Marta Ligia Pereira Da. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AlMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio**. Tese de doutorado, [S. l.], v. UFRN, 2009.

SINGH, Tanim Arpit et al. Valorization of agro-industrial residues for production of commercial biorefinery products. **Fuel**, v. 322, p. 124284, 2022. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124284.

TAHMASBI, Bahman et al. Synthesis of Sm-TADDbBP@ MCM-41 as a Robust, Reusable, and Practical Nanocatalyst in the Homoselective [2+ 3] Cycloaddition Reaction. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 39, n. 1, p. e7791, 2025. https://doi.org/10.1002/aoc.7791.

WANG, Jung-Hui; MOU, Chung-Yuan. Characterizations of aluminum-promoted sulfated zirconia on mesoporous MCM-41 silica: Butane isomerization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 110, n. 2-3, p. 260-270, 2008. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.06.030.

Agradecimentos
O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores agradecem à FAPES, CNPq, UESC e a UFAL.