

## OBTENÇÃO DE MATERIAIS MICROMESOPOROSOS PARA SEREM DESTINADOS A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

André Miranda da Silva<sup>1</sup>; Vitória de Andrade Freire<sup>1</sup>; Caroline Vasconcelos Fernandes<sup>1</sup>; Paula Mikaelly Batista Caldas<sup>1</sup>; Bianca Viana de Sousa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – [andre.equfcg@email.com](mailto:andre.equfcg@email.com)

### RESUMO

RESUMO – Dentre os sólidos porosos existe uma classe de materiais com uma distribuição de poros de tamanhos uniformes chamados peneiras moleculares, existem as peneiras microporosas e as mesoporosas. A elevada área superficial e o tamanho de poros das peneiras moleculares mesoporosas é um atrativo para a formação de materiais micro-mesoporosos, pois favorecem o craqueamento e difusão de moléculas volumosas. O objetivo deste trabalho foi avaliar as características estruturais e texturais dos materiais sintetizados com os diferentes suportes mesoporosos para serem aplicados em reação de transesterificação. Esses materiais foram sintetizados adicionando-se 15% da zeólita MCM-22, em relação a massa de gel, durante a síntese das peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 e SBA-15. Através dos difratogramas de raios-x foi possível observar a formação da estrutura micromesoporosa. E através das curvas de adsorção, os materiais formados apresentaram curvas características de materiais microporosos, porém com diâmetro e volume de poros distintos.

Palavras-chave: MCM-22, mesoporoso e micromesoporoso.

### 1. INTRODUÇÃO

Do ponto de vista estrutural a zeólita MCM-22 é caracterizada por sua porosidade complexa e incomum, devido à presença de poros médios e grandes. Outra característica interessante da MCM-22 é que se cristaliza primeiramente como um precursor lamelar, denominado MCM-22 (P), que quando submetido ao processo de calcinação sofre a desidroxilação entre as folhas em camadas, para gerar a estrutura assim chamada de MWW [BERLIER, et al., 2005].

A família de materiais chamados de M41S possuem canais muito ordenados e áreas superficiais acima de  $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Essa

propriedade mostra quem a MCM-41 pode ser altamente aplicável como suporte para catalisadores heterogêneos, oferecendo novos caminhos para a síntese de híbridos orgânico-inorgânicos e novas oportunidades no encapsulamento de várias espécies ativas de catalisadores para aplicação catalítica em número muito maior de substratos do que as zeólitas comuns [RANI, et al., 2005].

A estrutura SBA-15 é formada por um arranjo hexagonal de mesoporos similar à estrutura MCM-41, porém com espessuras da parede dos mesoporos superiores. Devido à maior espessura da parede, a SBA-15 possui uma estabilidade térmica e hidrotérmica maior do que a MCM-41, o que aumenta o

seu potencial de aplicação em catálise e em processos industriais. Essas paredes espessas são formadas por uma matriz de sílica microporosa. A SBA-15 é um material composto por micro e mesoporos, essa estrutura apresenta um arranjo mesoporoso altamente ordenado e o diâmetro dos microporos pode variar entre 0,5 e 3 nm, dependendo das condições empregadas na síntese [MEYNEN, et al., 2009].

Os materiais mesoporosos apresentam uma ótima difusividade de moléculas de diâmetro maior, devido aos seus mesoporos, mas uma baixa atividade catalítica. Já os materiais microporosos (zeolíticos) apresentam uma alta atividade catalítica, porém uma seletividade por parte de seus microporos, deixando somente moléculas de diâmetros pequenos, chegarem aos seus sítios ácidos, quando usados como catalisadores. Para minimizar estas limitações os pesquisadores têm preparado materiais que combinem a boa acessibilidade dos materiais mesoporosos com a melhor atividade catalítica dos materiais microporosos [TEIXEIRA, 2013].

A formação de mesoporos em zeólitas apresenta métodos bem sucedidos e atuais, de síntese dos materiais micro-mesoestruturados, que apresentem em uma única estrutura, poros com diâmetro semelhante aos dos materiais mesoporosos, estabilidade térmica e atividade

catalítica, semelhante às das zeólitas microporosas. É dada ênfase aos aspectos de preparação e caracterização destes materiais, com uma análise de suas principais propriedades e características visando aperfeiçoar as vantagens e minimizar desvantagens do uso destes catalisadores principalmente no que se refere à acidez de seus sítios ativos [TEIXEIRA, 2013].

Contudo a criação de materiais híbridos micro-mesoestruturados, é uma alternativa que tem se mostrado bastante viável, pois ocorre a combinação de dois materiais com propriedades complementares, originando um único material com propriedades diferentes das que o originou. Esses materiais são tipicamente uniformes, pois a mistura dos componentes ocorre a nível molecular, geralmente na escala de nanômetro a sub-micrômetro [JOSÉ; PRADO, 2005; CORIOLANO et al., 2013]. Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência do suporte mesoporoso nos materiais híbridos micro-mesoporosos do tipo MCM-22/MCM-41 e MCM-22/SBA-15 sintetizados pelo procedimento que se utiliza a zeólita MCM-22 como semente, para serem destinados a reações de transesterificação.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Síntese da zeólita MCM-22



A síntese hidrotérmica convencional estática do precursor MCM-22 foi realizada através de adaptações do método desenvolvido por [MARQUES et al., 1999]. Inicialmente, o NaOH e o NaAlO<sub>2</sub> foram dissolvidos em H<sub>2</sub>O. A esta solução foi adicionado o direcionador HMI lentamente e após esse procedimento foi adicionada à SiO<sub>2</sub> sob agitação. O gel formado foi envelhecido por 30 minutos sob agitação, à temperatura ambiente. Ao fim do envelhecimento, este gel foi levado a estufa a temperatura de 150 °C por 9 dias. Após decorrido os 9 dias, o material foi lavado com água deionizada até atingir pH = 7 e em seguida seco em estufa a 60 °C por 24 h. O material obtido foi calcinado em forno de mufla em duas etapas, a primeira a 250 °C por uma hora com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min e depois a 550 °C por cinco horas a 10 °C/min.

### 2.2 Síntese do material híbrido MCM-22/MCM-41

Utilizando a metodologia adaptada de Bing Xue [2010], inicialmente adicionou-se o direcionador estrutural brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água deionizada a 50 °C sob agitação durante trinta minutos, logo após esfriou-se a solução até atingir a temperatura ambiente. Em seguida adicionou-se o agente mineralizante, NH<sub>4</sub>OH, por 15 minutos e logo após foi adicionado a

fonte de sílica, ortossilacato de tetraetilo (TEOS), deixando-se sob agitação por duas horas. Logo após adicionou-se 15% em peso da zeólita MCM-22 ao gel de síntese da peneira molecular mesoporosa e deixou-se sob agitação por trinta minutos. O material obtido foi levado a estufa por um período de 24 h a 30 °C. O material foi lavado com água deionizada para ajuste do pH = 11, posteriormente levou-se o mesmo para a estufa para secar a 60 °C por 24 h. A amostra foi calcinada a 200 °C por uma hora com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min e depois a 550 °C por seis horas a 2 °C/min.

### 2.3 Síntese do material híbrido MCM-22/SBA-15

A peneira molecular SBA-15 foi sintetizada através de uma adaptação da metodologia descrita por Zhao et al., [1998 a e b]. Na primeira etapa da síntese o direcionador, copolímero tribloco Pluronic® P<sub>123</sub>, o co-solvente etanol (EtOH) e o ácido clorídrico (HCl – 2M), foram misturados à água destilada (H<sub>2</sub>O) e agitados até total dissolução do Pluronic. Logo em seguida a fonte de sílica, TEOS, foi gotejada no meio reacional mantendo-se sob agitação até obter-se uma mistura homogênea. Posteriormente, a solução permaneceu sob agitação a 35 °C durante 20 horas. Ao término da agitação, adicionou-se 15% em peso da zeólita MCM-

22 em relação ao gel de síntese da peneira molecular SBA-15 e deixou-se sob agitação por 1 hora a temperatura ambiente. Após a agitação, o material foi levado a estufa permanecendo 24 horas a 80 °C e em seguida o material foi lavado com água deionizada, para auxiliar na remoção do excesso de direcionador orgânico. A secagem do material foi feita em uma estufa a 60 °C, durante 24 horas. A amostra foi calcinada a 200 °C por uma hora com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min e depois a 550 °C por seis horas a 2 °C/min.

## 2.4 Caracterizações

### 2.4.1 Difração de Raios-X (DRX)

Foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios X sobre uma amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado foi XRD 6000 da marca Shimadzu, com radiação K do cobre, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 e tempo por passo de 1,000 s. A amostra foi varrida na faixa de  $2\theta$  de 1,5 a 50°.

### 2.4.2 Adsorção Física de N<sub>2</sub>

As análises foram realizadas através do equipamento ASAP 2020. A técnica de BET possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais se

extrai informações como a área superficial, volume poroso e distribuição do tamanho de poros.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterizações da zeólita MCM-22

#### 3.1.1 Difratometria de raios X do precursor e da zeólita MCM-22

Através dos difratogramas, Figura 1, pode-se observar a formação da estrutura precursora e zeolítica da MCM-22.

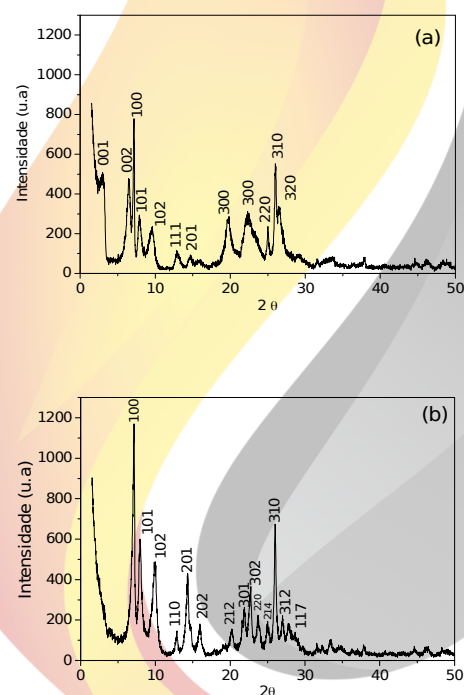


Figura 1: Difratomogramas de raios-x (A) do precursor MCM-22 (P) e (B) da zeólita MCM-22.



A partir da avaliação dos picos pertencente ao precursor da MCM-22, Figura 1a, confirmou a presença de uma estrutura lamelar formada por canais sinusoidais intercalados por moléculas do direcionador orgânico HMI que são característicos da topologia MWW [LEITE, 2013]. Tal fato é comprovado através da formação dos picos indexados no plano (0 0 1) e (0 0 2), típico do material precursor.

De acordo com o difratograma visualizado na Figura 1b é possível verificar um alargamento na distância interplanar basal dos picos de difração, como também uma elevação da intensidade entre os picos  $2\theta = 7 - 10^\circ$  e  $2\theta = 25 - 29^\circ$ . É possível perceber que após a calcinação ocorre o aparecimento dos picos  $2\theta = 23 - 26^\circ$  e  $2\theta = 27$  e  $28^\circ$ , confirmando a presença de uma estrutura pura e cristalina com os padrões característicos da MCM-22. Os picos indexados no plano (h 0 0) e (h k 0) permanecem praticamente inalterados, os picos (0 0 1) e (0 0 2) no precursor desapareceram durante o processo de ativação e se sobrepõem formando o pico (1

0 0) [PERGHER et al., 2003].

### 3.1.2 Adsorção Física de N<sub>2</sub> para a zeólita MCM-22

A zeólita MCM-22 apresentou uma área superficial ( $S_{BET}$ ) de 492 m<sup>2</sup>/g, resultado inferior ao relatado por [CARRIÇO, 2012] de 525 m<sup>2</sup>/g, porém de acordo com a patente de [RUBIN; CHU, 1990] este material microporoso pode apresentar uma área superficial específica a partir de 420 m<sup>2</sup>/g. Em relação ao volume de mesoporos, valor de 67 m<sup>2</sup>/g está dentro da faixa de valores encontrados por He et al., [1998] e Leite [2007], ou seja, entre 63 e 83,4 m<sup>2</sup> /g, porém menor que os encontrados por [CARRIÇO, 2012] de 144 m<sup>2</sup>/g. As análises texturais da zeólita MCM-22 são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros texturais da zeólita MCM-22.

| Amostra | $S_{BET}(m^2/g)$ | $S_{micro}(m^2/g)$ | $S_{ext}(m^2/g)$ | $V_{total}(cm^3/g)$ | $V_{micro}(cm^3/g)$ | $V_{BJH}(cm^3/g)$ |
|---------|------------------|--------------------|------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| MCM-22  | 492              | 425                | 67               | 0,378               | 0,226               | 0,152             |

A Figura 2 mostra a isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> e o gráfico de distribuição de

diâmetro de poros da zeólita MCM-22.

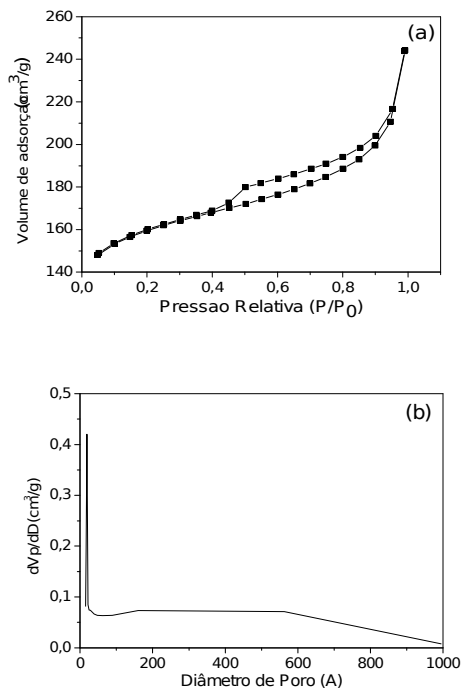


Figura 2: (a) Isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> e (b) distribuição de diâmetro de poros da zeólita.

As isotermas são do tipo 1, relativos a materiais microporosos, apresentam um loop de histerese do tipo H4 normalmente encontrada em sólidos que consistem em agregados ou aglomerados [LEOFANTI et al., 1998]. Característica de sólidos microporosos, que está de acordo com a natureza dos materiais zeolíticos, como é o caso da MCM-22. A Figura 2b exibe o gráfico de distribuição de poros que apresenta uma distribuição de poros uniformes, podemos observar a presença de um pico na região de 15 - 20 Å, pico típico da topologia microporosa.

## 3.2 Caracterizações dos materiais híbridos micro-mesoporosos

### 3.2.1 Difratometria de raios X dos materiais micro-mesoporosos

Através dos difratogramas, Figura 3 (A, B), pode-se observar a formação da estrutura dos materiais híbridos micro-mesoporosos.

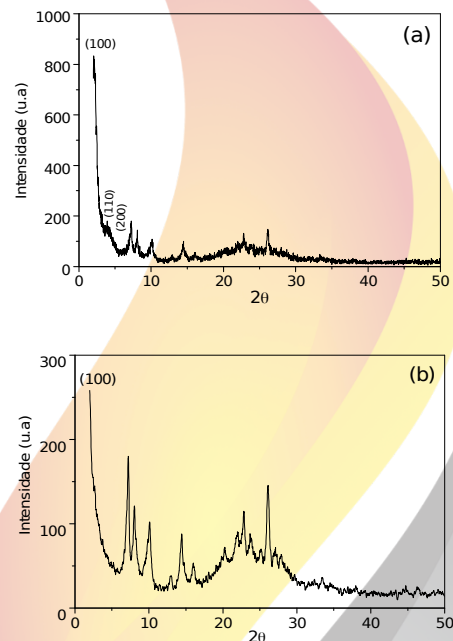


Figura 3: Difratomogramas de raios-x dos materiais híbridos micro-mesoporosos (a) MCM-22/MCM-41 e (b) MCM-22/SBA-15.

Os picos de reflexão característicos da zeólita MCM-22 foi identificada no plano cristalográfico  $2\theta = 6,6 - 30^\circ$  em ambos os materiais híbridos. Os picos da MCM-41, Figura 3a, foram identificados a partir das

reflexões nos planos (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0) em  $2\theta = 1,5 - 6,5^\circ$ , esses picos característicos da MCM-41, confirma a presença do material mesoporoso na estrutura híbrida. A presença do pico entre  $2\theta = 1$  e  $2^\circ$ , Figura 3b, à linha de reflexão do plano (1 0 0) é característico da estrutura hexagonal da peneira molecular SBA-15 [ZHAO et al., 1998b].

### 3.2.2 Adsorção Física de $N_2$ para os materiais híbridos

As análises texturais dos materiais híbridos são mostradas na Tabela 2.

Ao ponto que se modifica o suporte mesoporoso para a SBA-15 observa-se que a área superficial e volume de mesoporos apresentaram-se menores, porém com medida de diâmetro de poro, praticamente, a mesma. Estes resultados mostram que o suporte mesoporoso MCM-41 apresentam canais mais espessos que a sílica mesoporosa SBA-15, o que faz com que a estrutura zeolítica fique mais externa.

Tabela 2: Parâmetros texturais dos materiais híbridos micro-mesoestruturados

| Amostras      | $S_{BET}$<br>( $m^2/g$ ) | $S_{micro}$<br>( $m^2/g$ ) | $V_{total}$<br>( $cm^3/g$ ) | $V_{micro}$<br>( $cm^3/g$ ) | $V_{meso}$<br>( $cm^3/g$ ) | $D_p$<br>( $\text{Å}$ ) |
|---------------|--------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------|
| MCM-22/MCM-41 | 367,37                   | 275,76                     | 0,773                       | 0,164                       | 0,609                      | 42,05                   |
| MCM-22/SBA-15 | 313,65                   | 237,57                     | 0,673                       | 0,127                       | 0,546                      | 42,94                   |

A partir da análise da Figura 4, podemos visualizar as isotermas dos materiais híbridos micro-mesoporosos.

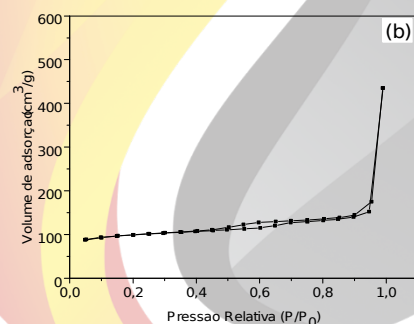
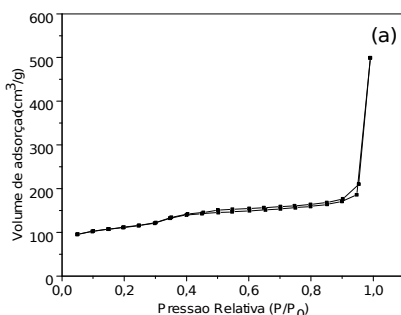


Figura 4: Isoterma de adsorção de  $N_2$  (a) MCM-22/MCM-41 e (b) MCM-22/SBA-15.

Na Figura 4 pode-se observar que a

adsorção a baixas pressões relativas,  $P/P_0 <$

0,25, está relacionada a presença de microporos e a inflexão em torno de  $P/P_0 = 0,3$  é uma característica da presença de mesoporos ordenados. A presença do ciclo de histerese na faixa de  $P/P_0 = 0,4 - 0,9$  pode ser considerada a ambas as estruturas, e a adsorção em valores de  $P/P_0$  superiores a 0,9 pode estar relacionada a presença de macroporos decorrentes tanto da fase microporosa, como da fase mesoporosa pela presença de poros mais largos.

Dessa forma, as isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio a 77 K dos materiais MCM-22/MCM-41 e MCM-22/SBA-15, confirmou a presença de um material híbrido com as fases microporosa e mesoporosa.

#### 4. CONCLUSÕES

A partir dos difratogramas foi possível observar a existência da estrutura do precursor MCM-22(P) e da zeólita MCM\_22, típica de uma estrutura pura e cristalina. Através das análises texturais comprovou-se a isoterma de materiais microporosos. Nos difratogramas de raios X dos materiais híbridos micro-mesoporos evidenciaram a obtenção das fases micro e mesoporosa em conjunto para ambos os materiais sintetizados. Assim como, as análises texturais evidenciaram que o suporte mesoporoso MCM-41 apresentam canais mais espessos que a sílica mesoporosa SBA-15.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem a CAPES/ LACCBIO / PET - EQ / UAEQ / UFCG.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERLIER, G.; et al. *Coordination and oxidation changes undergone by iron species in Fe-MCM-22 upon template removal, activation and red-ox treatments: an in situ IR, EXAFS and XANES study*. Journal of Catalysis, v. 229, p. 45-54, 2005.

CARRIÇO, C. S. *Desidratação de glicerol a acroleína, em fase gasosa, sobre catalisadores derivados do precursor lamelar de estrutura MWW*. 2012, 108p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia – UFB, Programa de Pós Graduação em Química. Salvador – BA.

CORIOLOANO, A. C. F.; et al. *Development of HZSM-5/AlMCM-41 hybrid micro-mesoporous material and application for pyrolysis of vacuum gasoil*. Microporous and Mesoporous Materials, v. 172, p. 206-212, 2013.

HE, Y.J.; et al. *Synthesis, characterization and catalytic activity of the pillared molecular sieve MCM-36*. Microporous and Mesoporous Materials, v. 25, p. 207-224, 1998.





**II CONEPETRO**

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. *Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações*. Química Nova, v. 28, p. 121-128, 2005.

LEITE, R. C. N.; et al. *Estudo do efeito da redução do direcionador estrutural HMI na síntese estática da zeólita MCM-22*. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v 8.1, p. 20-29, 2013.

LEOFANTI, G. *Surface area and pore texture of catalysts*. Catalysis Today, v. 1, p. 207-219, 1998.

MARQUES, A. L.S.; MONTEIRO, J. L. F.; PASTORE, H. O. *Static Crystalization of zeolites MCM-22 na MCM-49*. Microporous and Mesoporous Materials, v. 32, p. 131-145, 1999.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. *Verified syntheses of mesoporous materials*. Microporous and Mesoporous Materials, v. 125, p. 170, 2009.

PERGHER, S. B. C.; FORNÉS, A. C. V. *Preparación y caracterización de la zeólita mcm-22 y de su precursor laminar*. Química Nova, v. 26, p. 795-802, 2003.

RANI, V.R.; et al. *Immobilization of metalloporphyrin complexes in moléculas sieves and their catalytic activity*. Catalysis Communications, v. 6, p. 531, 2005.

RUBIN, M.K.; CHU, P., Patente Americana 4954325, 1990.

TEIXEIRA, A. L. *Síntese e caracterização de material micromesoestruturado a partir de precursores microporosos*. 2013, 76 p. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília - UNB, Programa de Pós Graduação em Química. Brasília – DF.

XUE, B. XU; et al. *A novel, shape-selective H-MCM-22/MCM-41 composite catalyst: Synthesis, characterization and catalytic performance*. Catalysis Communications, v 12, p. 95-99, 2010.

ZHAO, D.; et al. *Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores*. Science, v. 279, p. 548-552, 1998a.

ZHAO, D.; et al. *Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures*. Journal of American Chemistry Society, v. 120, p. 6024-6036, 1998b.

**www.conepetro.com**  
**.br**

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br