

## **SÍNTESE DO MATERIAL MICRO-MESOPOROSO ZSM-5/MCM-41 PARA SER DESTINADO A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO**

Vitória de Andrade Freire; André Miranda da Silva; Paula Mikaelly Batista Caldas; Bianca Viana de Sousa Barbosa

(Universidade Federal de Campina Grande, vitoriaqil14@gmail.com)

**Resumo:** Os materiais microporosos apresentam uma elevada acidez, porém uma baixa atividade catalítica em relação ao tamanho dos seus poros, esta limitação de tamanho de poros não se aplica aos materiais mesoporosos. Com o intuito de obter catalisadores tanto com elevada acidez de Brønsted quanto com uma boa difusividade de moléculas maiores através da estrutura dos mesoporos ordenados, vem dando ênfase a síntese de catalisadores micro-mesoporosos. O objetivo deste trabalho é sintetizar catalisadores micro-mesoporosos do tipo ZSM-5/MCM-41 para serem destinados a reação de transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel. A zeólita ZSM-5 foi obtida através do método hidrotérmico estático com 24 e 48 horas de cristalização e o material ZSM-5/MCM-41 através do método de semente. Nos difratogramas foram identificados a formação da zeólita ZSM-5 e do material micro-mesoporoso, com a identificação dos principais picos típicos da topologia MFI e da peneira molecular mesoporosa MCM-41, sendo que o aumento do tempo de cristalização da zeólita proporcionou uma maior organização estrutural do material. O termograma demonstrou o perfil de decomposição do direcionador estrutural e determinou a temperatura de calcinação a 550 °C. As isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> da zeólita ZSM-5 são típicas de materiais microporosos e com o maior tempo de cristalização houve uma mudança significativa nas propriedades texturais, a área específica de BET e o volume de mesoporos aumentaram.

**Palavras-chave:** ZSM-5, MCM-41, micro-mesoporoso.

### **Introdução**

Peneiras moleculares são amplamente utilizadas em catálise heterogênea, mas nas reações em que o tamanho da molécula e o diâmetro do poro da peneira são similares, afeta-se o rendimento da reação.

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 família de materiais mesoporosos chamados de M41S possuem canais muito ordenados e áreas superficiais acima de  $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Essa propriedade mostra que a MCM-41 pode ser altamente aplicável como suporte para catalisadores heterogêneos, oferecendo novos caminhos para a síntese de materiais híbridos micro-mesoporosos (RANI, et al., 2005). Os materiais híbridos micro-mesoporosos 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).

A formação de mesoporos em zeólitas apresenta métodos bem sucedidos e atuais, de síntese dos materiais micro-mesoporosos, 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).

A zeólita ZSM-5 (ZeoliteSocony Mobil – Five) é uma zeólita de poros com diâmetro médio ( $\sim 6 \text{ \AA}$ ) com canais tridimensionais definidos por anéis de 10 membros. Esta zeólita faz parte da família pentasil rica em silício sendo utilizada como um catalisador em diversas reações de transformação de hidrocarbonetos (CALDEIRA, 2011).

Diversos autores sintetizaram materiais micro-mesoporosos do tipo ZSM-5/MCM-41, Subsadsana *et al.*, (2017) e Zhang *et al.*, (2015) sintetizaram o material ZSM-5/MCM-41 para serem aplicados na produção de biocombustíveis líquidos. Já Alnaama, 2015, sintetizou a zeólita nanocristalina ZSM-5 e o material micro-mesoporoso ZSM-5/MCM-41 através do método hidrotérmico convencional sendo aplicada nas reações de esterificação e transesterificação de ácido oléico e do óleo de girassol, respectivamente, tanto por rota metila quanto etílica para a produção de biodiesel.

Baseado nesse contexto, este trabalho teve como objetivo sintetizar o catalisador ZSM-5/MCM-41 com diferentes teores de zeólita na estrutura para serem destinados a reação de transesterificação para produção de biodiesel através da rota metílica.

## **Metodologia**

### *Síntese e ativação por calcinação da zeólita ZSM-5*

A síntese hidrotérmica da zeólita foi adaptada de Subsadsana *et al.* (2013), com razão molar  $1\text{SiO}_2:0,0067\text{Al}_2\text{O}_3:0,25\text{TPAOH}:0,033\text{Na}_2\text{O}:8,3\text{H}_2\text{O}$ : Inicialmente o tetraortossilicato (TEOS) foi adicionado ao direcionador hidróxido de

tetrapropilâmonio (TPAOH) e agitou-se a 80 °C por 24 horas. Logo após, adicionou-se a mistura numa solução contendo água, hidróxido de sódio (NaOH) e nitrato de alumínio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) e deixou-se sob agitação por uma hora a 25 °C, em seguida o gel foi levado a estufa a temperatura de 170 °C por diferentes tempos de cristalização, 24 e 48 horas. O material foi lavado até atingir  $\text{pH} = 9$ , seco a 60 °C por 24 h e ativado por calcinação a 550 °C por seis horas sob fluxo de ar sintético.

#### *Síntese e ativação por calcinação do material híbrido ZSM-5/MCM-41*

O material foi sintetizado conforme a metodologia adaptada por Xue *et al.*, (2010), inicialmente adicionou-se o direcionador estrutural, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), em água deionizada a 50 °C sob agitação durante trinta minutos. Em seguida adicionou-se o agente mineralizante,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 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 diferentes % em peso da zeólita ZSM-5 ao gel de síntese da peneira molecular mesoporosa e deixou-se sob agitação por trinta minutos. O material foi levado a estufa por um período de 24 h a 30 °C. O material foi lavado com água deionizada para ajuste do  $\text{pH} = 11$ , e seco a 60 °C por 24 h. A amostra foi calcinada a 200 °C por uma hora com uma rampa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e depois a 550 °C por seis horas a  $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### *Caracterizações das zeólitas e dos materiais híbridos*

Na difratometria 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°. E os valores dos espaçamentos interplanares ( $d_{hkl}$ ) puderam ser obtidos utilizando a Lei de Bragg descrita na Equação 1:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

Em que: Comprimento de onda ( $\lambda$ ) = 1,5418 Å;  $d_{hkl}$ : distância entre o índice de planos ( $hkl$ );  $hkl$ : índice de Miller e  $\theta$  = Índice de Bragg.

A análise térmica através da TG/DrTG é uma técnica que permite avaliar a perda de massa de uma determinada amostra. As análises térmicas das amostras sintetizadas foram conduzidas em um equipamento Shimadzu TGA-50

numa faixa de temperatura de 25 a 1000°C com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> sob vazão de ar sintético 50 mL.min<sup>-1</sup>.

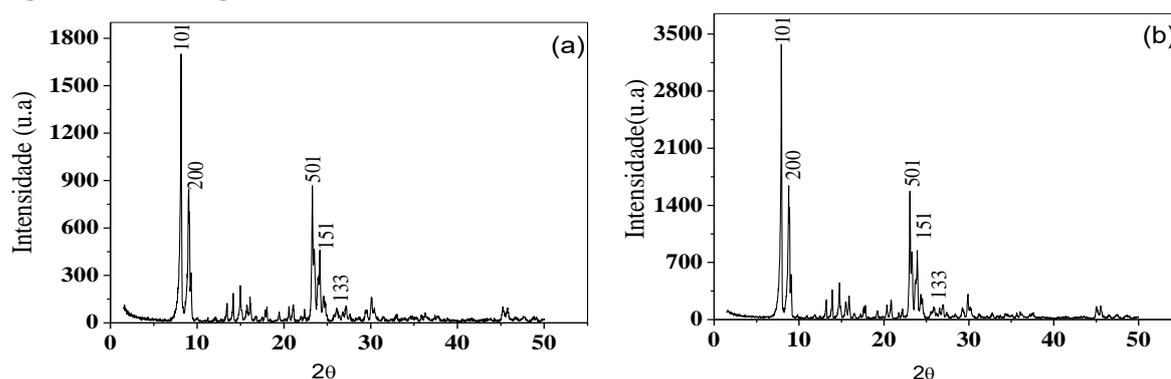
As análises de adsorção física de N<sub>2</sub> foram realizadas através do equipamento Quantachrome Instruments version 3.01. A técnica de BET possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais se extrai informações como a área superficial, volume poroso e distribuição do tamanho de poros. Os materiais sintetizados foram caracterizados por adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a aproximadamente 77 K.

## Resultados e Discussão

### Caracterização da zeólita ZSM-5

Os difratogramas de raios X das zeólitas ZSM-5 com diferentes tempos de cristalização, são apresentados na Figura 1.

Figura 1 -Difratograma de raios-x das zeólitas (a) ZSM-5\_24h e (b) ZSM-5\_48h.

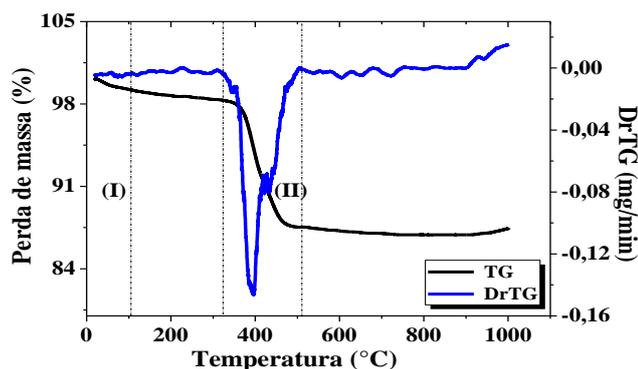


De acordo com os difratogramas apresentados na Figura 1 a e b, confirmou-se a obtenção da estrutura zeolítica referente a ZSM-5 conforme o padrão estabelecido pela IZA (International Zeolite Association). A estrutura apresenta 5 picos característicos localizados nos planos (1 0 1), (2 0 0), (5 0 1), (1 5 1), (1 3 3) em  $2\Theta = 8,14; 9,01; 23,53; 24,11$  e  $27,11$ , respectivamente, para a zeólita com tempo de cristalização de 24 horas e em  $2\Theta = 7,91; 8,77; 23,06; 23,31$  e  $24,26$  para o tempo de cristalização de 48 horas.

O tempo de cristalização não alterou a estrutura da zeólita, entretanto com 48 horas de cristalização os picos apresentaram uma maior intensidade influenciando em uma estrutura com maior cristalinidade.

As curvas da análise termogravimétrica e sua derivada para a zeólita ZSM-5 são observados na Figura 2.

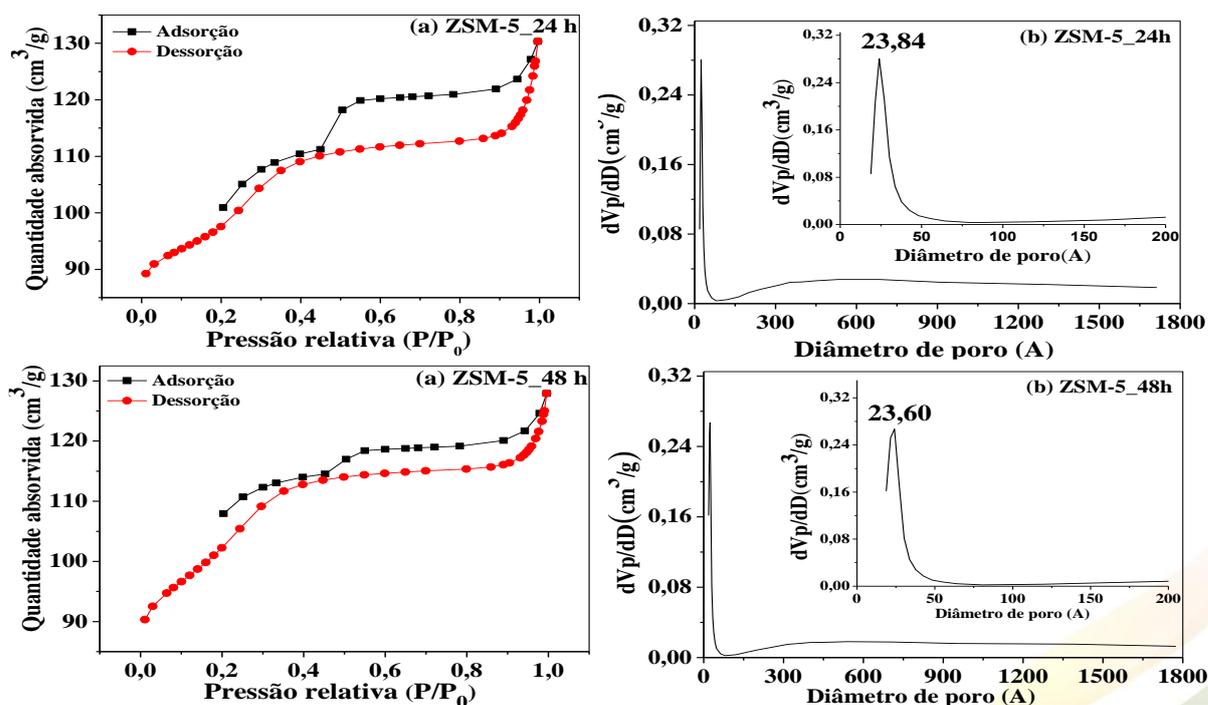
Figura 2 - Termograma da zeólita ZSM-5.



Observa-se na Figura 2 que a zeólita sintetizada apresentou curva termogravimétrica com duas perdas de massa, a primeira da temperatura ambiente até 105 °C correspondente a 1% relacionado à eliminação de água fisissorvida e a segunda na faixa de 320 °C a 510 °C com perda de 10,7%, relacionada a decomposição do direcionador de estrutura hidróxido de tetrapropilâmonio (TPAOH). Portanto, a temperatura de calcinação do material para remoção do direcionador orgânico deve ser acima de 510 °C e no presente trabalho foi adotada 550 °C como temperatura de calcinação.

A Figura 3 apresenta as isotermas e os gráficos da distribuição de tamanhos de poros das zeólitas sintetizadas.

Figura 3 – (a) Isotermas de adsorção física de N<sub>2</sub> e (b) Distribuição de tamanho de poros.

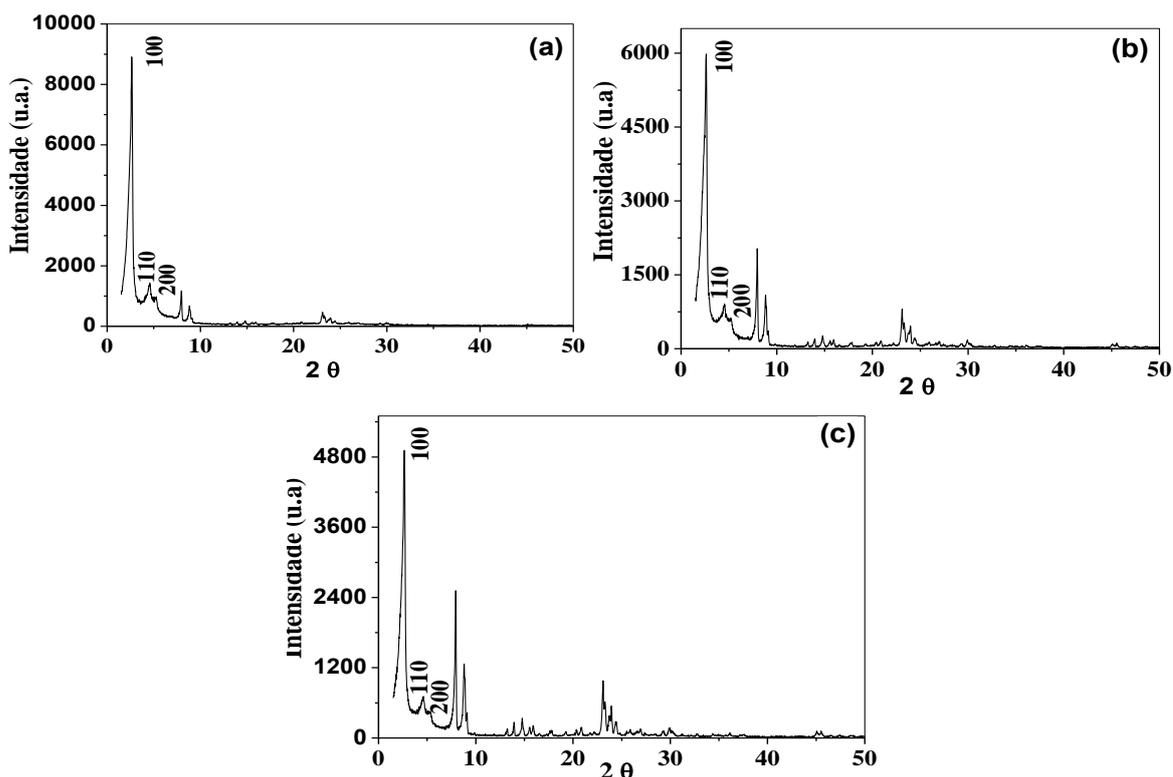


As isotermas, Figura 3 (a), exibem comportamento do tipo I, característica de materiais microporosos e apresentam histerese do tipo H2 característica de sólidos consistindo de partículas cruzadas por canais cilíndricos e tamanho ou forma não uniforme. Observa-se na Figura 3 b uma diminuição no loop de histerese devido a uma redução da mesoporosidade na região compreendida entre  $0,4 < P/P_0 > 0,9$ . Na Figura 3 (b) observou-se a presença de um único pico na região de  $d = 23 \text{ \AA}$  que caracteriza os materiais sintetizados como materiais microporosos e a presença de ser um único pico está relacionado a uniformidade dos poros.

#### *Caracterização do material micro-mesoporoso ZSM-5/MCM-41*

Os difratogramas de raios X dos materiais híbridos micro-mesoporos, são apresentados na Figura 4.

Figura 4 – Difratogramas de raios-X dos materiais micro-mesoporos (a) 1ZSM-5/MCM41, (b) 3ZSM-5/MCM41 e (c) 5ZSM-5/MCM41.



Através dos difratogramas observou-se a formação do material mesoporoso, pois foram identificados os planos (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0) em  $2\theta$  compreendido entre  $1,5$  a  $6,0^\circ$ . O plano (1 0 0) está relacionado a formação da estrutura mesoporosa e os demais (1 1 0) e (2 0 0) estão relacionados a organização estrutural. Em

todos os difratogramas foram possíveis observar a fase microporosa atribuída a zeólita ZSM-5 em união com a fase mesoporosa da peneira MCM-41 e com o aumento do percentual da fase microporosa em relação à fase mesoporosa houve uma diminuição dos picos característicos da peneira molecular mesoporosa.

### **Conclusões**

Os difratogramas de raios-x dos materiais zeolíticos obtidos com 24 e 48 horas foram identificados por meios dos picos característicos da topologia MFI. O aumento do tempo de cristalização não alterou a estrutura mesoporosa da zeólita, porém com 48 de cristalização o material apresentou melhor organização estrutural. Já os difratogramas do material ZSM-5/MCM-41 apresentaram os picos referentes à fase microporosa juntamente com a fase mesoporosa. No termograma observou-se as perdas de massa referente à degradação do direcionador orgânico e demais adsorvatos. As isotermas das zeólitas foram típicas de materiais microporosos e loop de histerese do tipo de partículas cruzadas por canais cilíndricos.

### **Agradecimentos**

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

### **Referências**

ALNAAMA, A. A. S. **Synthesis and characterization of nanocrystalline ZSM-5 and ZSM-5/MCM-41 composite zeolite for biodiesel production.** Tese de doutorado em Engenharia Química, University of Baghdad, 2015, 164 p.

CALDEIRA, V. P. S. **Avaliação da síntese e caracterização de zeólita ZSM-5 ausente de direcionador orgânico estrutural.** Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011, 88p.

COROLANO, A. C. F.; SILVA, C. G. C.; COSTA, M. J. F. PERGHER, S. B. C.; CALDEIRA, V. P. S.; ARAUJO, A. S. **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.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. **Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos: Preparação**

e algumas aplicações. Química Nova, v. 28, p. 121-128, 2005.

RANI, V.R.; KISHAN, M.R.; KULKARNI, S.J.; RAGHAVAN, K.V. **Immobilization of metalloporphyrin complexes in molecular sieves and their catalytic activity.** Catalysis Communications. v. 6, p. 531, 2005.

SUBSADSANA, M. S.; KHAM-OR, P.; SANGDARA P.; SUWANNASOM P.; RUANGVIRIYACHAI, C. **Synthesis and catalytic performance of bimetallic NiMo- and NiW-ZSM-5/MCM-41 composites for production of liquid biofuels.** Journal of fuel chemistry and technology. v. 45, p. 805-816, 2017.

TEIXEIRA, A. L. **Síntese e caracterização de material micromesoestruturado a partir de precursores microporosos.** Mestrado em Química, Universidade de Brasília, 2013, 90 p.

XUE, B.; XU, J.; XU, C.; WU R.; LI Y.; ZHANG, K. **A novel, shape-selective H-MCM-22/MCM-41 composite catalyst: Synthesis, characterization and catalytic performance.** Catalysis Communications, v. 12, p. 95-99, 2010.

ZHANG, B.; ZHONG, Z.; LI, T.; XUE, Z.; WANG, X.; RUAN, R. **Biofuel production from distillers dried grains with solubles (DDGS) co-fed with waste agricultural plastic mulching films via microwave-assisted catalytic fast pyrolysis using microwave absorbent and hierarchical ZSM-5/MCM-41 catalyst.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 130, p. 1-7, 2018.