

USO DE DIFERENTES ZEÓLITAS NA OBTENÇÃO DE MATERIAL MICRO-MESOPOROSO PARA APLICAÇÃO EM 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, Unidade Acadêmica de engenharia Química, vitoriaqil14@gmail.com)

Resumo: Os materiais micro-mesoporosos podem ser sintetizados utilizando diferentes combinações de materiais microporosos e mesoporosos, buscando sintetizar materiais com especificações adequadas conforme a aplicação desejada. Os presentes materiais sintetizados serão destinados a reação de transesterificação, então busca-se uma elevada atividade da fase microporosa e uma boa difusividade de moléculas da fase mesoporosa. O objetivo deste trabalho é sintetizar catalisadores micro-mesoporosos do tipo MCM-22/MCM-41 e ZSM-5/MCM-41 para serem destinados a reação de transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel. A zeólita ZSM-5 e MCM-22 foram obtidas através do método hidrotérmico estático e os materiais ZSM-5/MCM-41 e MCM-22/MCM-41 através do método de semente. Nos difratogramas foram identificados a formação da zeólita ZSM-5 e da MCM-22 e do material micro-mesoporoso, com a identificação dos principais picos típicos da topologia MFI, MWW e da peneira molecular mesoporosa MCM-41. As micrografias demonstraram as morfologias específicas características de cada zeólita. As isotermas de adsorção de N₂ da zeólita ZSM-5 e da MCM-22 são típicas de materiais microporosos, porém a MCM-22 com característica de sólidos que consistem em agregados ou aglomerados de partículas que formam poros em forma de fendas uniformes e a ZSM-5 com característica de sólidos consistindo de partículas cruzadas por canais cilíndricos e tamanho ou forma não uniforme.

Palavras-chave: ZSM-5, MCM-22, MCM-41, micro-mesoporoso.

Introdução

Materiais porosos são de grande interesse do ponto de vista científico e tecnológico buscando a interação entre as melhores características de suas propriedades texturais, morfológicas e texturais. Dentro da classificação de materiais porosos temos os materiais microporosos, os mesoporosos e os macroporosos, como exemplos de materiais microporosos temos as zeólitas MCM-22 e a ZSM-5 e entre os materiais mesoporosos destaca-se a peneira molecular MCM-41.

As zeólitas da família MWW possuem seu membro mais representativo a MCM-22, que é caracterizada por sua porosidade complexa e incomum, devido à presença de poros médios e grandes (BERLIER, et al., 2005). Já a zeólita ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil – Five), faz parte da família pentasil rica em silício sendo utilizada como um catalisador em diversas reações de transformação de hidrocarbonetos (CALDEIRA,

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

2011). Porém, as zeólitas possuem a desvantagem de não permitir a difusão de moléculas volumosas, impondo limitações à difusão de reagentes ou produtos volumosos (GRECCO e RANGEL *et al.*, 2013).

Uma maneira de minimizar as desvantagens atribuídas à seletividade de poros das zeólitas MCM-22 e ZSM-5 foi à síntese de uma nova classe de materiais porosos, a família de materiais mesoporosos chamados de M41S. A peneira molecular MCM-41 é um dos membros dessa família e apresenta diâmetro de poro médio, alta área superficial, alta difusividade e estrutura amorfa ao longo dos tubos hexagonais (Li *et al.*, 2010). No entanto a peneira molecular MCM-41 possui baixa resistência ao transporte de massa e paredes amorfas, com menor estabilidade térmica e hidrotérmica (MASCARENHAS *et al.*, 2001).

Com a finalidade de limitar essas características imposta por ambos os materiais, tem-se desenvolvido materiais micro-mesoporosos que combine a acessibilidade da peneira molecular MCM-41, com as propriedades de atividade catalítica da zeólita MCM-22 e da ZSM-5. Esses materiais são tipicamente uniformes, pois a mistura dos componentes ocorre a nível molecular, geralmente na escala de nanômetro a sub-micrômetro, comumente em escala macroscópica e em determinadas proporções, geralmente menor que 5% (JOSÉ; PRADO, 2005).

Diversos autores sintetizaram materiais micro-mesoporosos do tipo ZSM-5/MCM-41, Subsadsana *et al.*, (2017) sintetizaram o material ZSM-5/MCM-41 para serem aplicados na produção de bicompostíveis líquidos. Xue, *et al.*, (2010) desenvolveu a estrutura H-MCM-22/MCM-41 através do processo *Overgrowing*, utilizando a peneira molecular MCM-41 e a zeólita H-MCM-22, variando o peso da H-MCM-22 adicionado ao sol-gel da MCM-41. Freire, (2017) obteve o material micro-mesoporo do tipo MCM-22/MCM-41 variando a porcentagem de zeólita MCM-22 em relação a peneira molecular MCM-41 pelo método de semente.

Baseado nesse contexto, este trabalho teve como objetivo sintetizar os catalisadores micro-mesoporosos com diferentes zeólitas para serem destinados a reação de transesterificação para produção de biodiesel através da rota metálica.

Metodologia

Síntese do precursor MCM-22P e ativação

A síntese do precursor MCM-22P foi realizada através de adaptações do método desenvolvido por Marques *et al.*(1999). Inicialmente, o NaOH e o NaAlO₂ foram dissolvidos em H₂O. A esta solução foi adicionado o direcionador

HMI logo após foi adicionada à SiO₂. Ao fim do envelhecimento, este gel foi levado à estufa a temperatura de 150 °C por 9 dias, após decorrido os 9 dias, o material foi lavado até atingir pH = 7 e seco a 60 °C por 24 h. O material obtido foi ativado por calcinação a 550 °C por cinco horas.

Síntese e ativação por calcinação da zeólita ZSM-5

A síntese hidrotérmica da zeólita foi adaptada de Subsadsana *et al.* (2013). 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 (Al(NO₃)₃·9H₂O) 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 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 dos materiais micro-mesoporosos MCM-22/MCM-41 e ZSM-5/MCM-41

O material foi sintetizado conforme a metodologia adaptada por Bing 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, NH₄OH, 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 1% em peso da zeólita, MCM-22 ou 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 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 °C.min⁻¹ e depois a 550 °C por seis horas a 2 °C.min⁻¹.

Caracterizações das zeólitas e dos materiais micro-mesoporosos

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 2θ de 1,5 a 50°.

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⁻¹ sob vazão de ar sintético 50 mL.min⁻¹.

A microscopia eletrônica de varredura foi feita utilizando o aparelho Shimadzu SSX-55, o qual possibilita a obtenção de imagens que permitem visualizar com detalhe os aspectos da microestrutura do material. As amostras foram recobertas utilizando ouro para assegurar que não ocorresse nenhum ataque ou instabilidade da imagem durante a captura

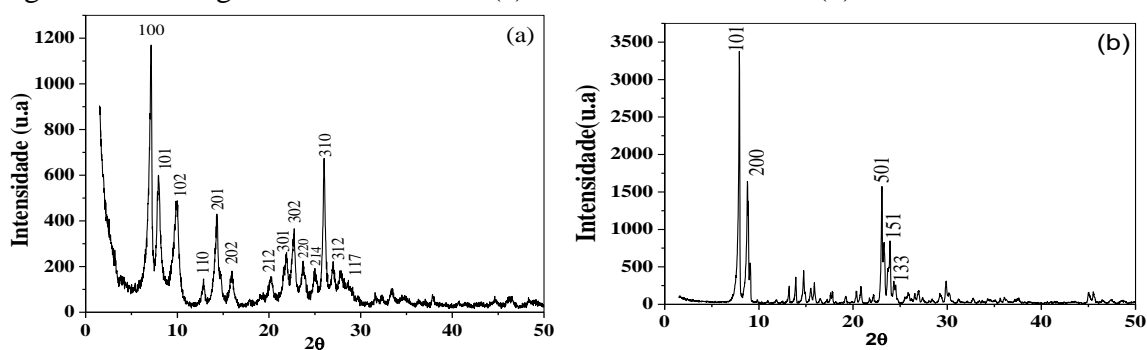
As análises de adsorção física de N₂ foram realizadas através do equipamento Quantachrome Instruments version 3.01. A técnica de BET possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais se extrai informações como a área superficial, volume poroso e distribuição do tamanho de poros. Os materiais sintetizados foram caracterizados por adsorção e dessorção de N₂ a aproximadamente 77 K.

Resultados e Discussão

Caracterização das zeólitas MCM-22 e ZSM-5

Os difratogramas de raios X das zeólitas MCM-22 e ZSM-5 são apresentados na Figura 1, respectivamente.

Figura 1 -Difratogramas de raios-x da (a) zeólita MCM-22 e da (b) zeólita ZSM-5.



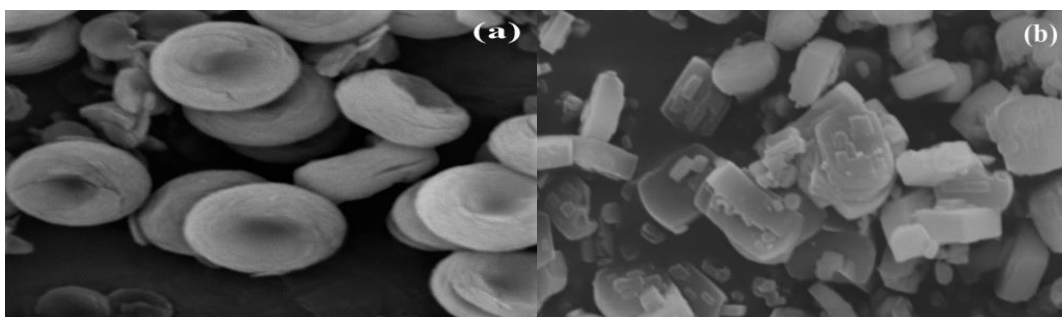
A partir do difratograma na Figura 1 a e b, pode-se confirmar a obtenção das zeólitas MCM-22 e da ZSM-5, respectivamente, conforme com o padrão estabelecido pela *Database of Zeolite Structures - IZA Structure Commission*. O difratograma, Figura 1 a, da zeólita MCM-22 apresentou os picos característicos da topologia MWW situados na posição entre $2\theta = 5$ a 30°, segundo Carriço(2013), no

processo de calcinação ocorre a condensação das lamelas pela formação de uma ponte Si – O – Si para originar a estrutura tridimensional da zeólita MCM-22.

O difratograma, Figura 1 b, da zeólita ZSM-5 apresentou os picos característicos da topologia MFI, essa estrutura zeolítica 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.

As micrografias das zeólitas MCM-22 e ZSM-5 são apresentados na Figura 2, respectivamente, com amplitude de 2000X.

Figura 2 – Micrografias das zeólitas (a) MCM-22 e (b) ZSM-5.



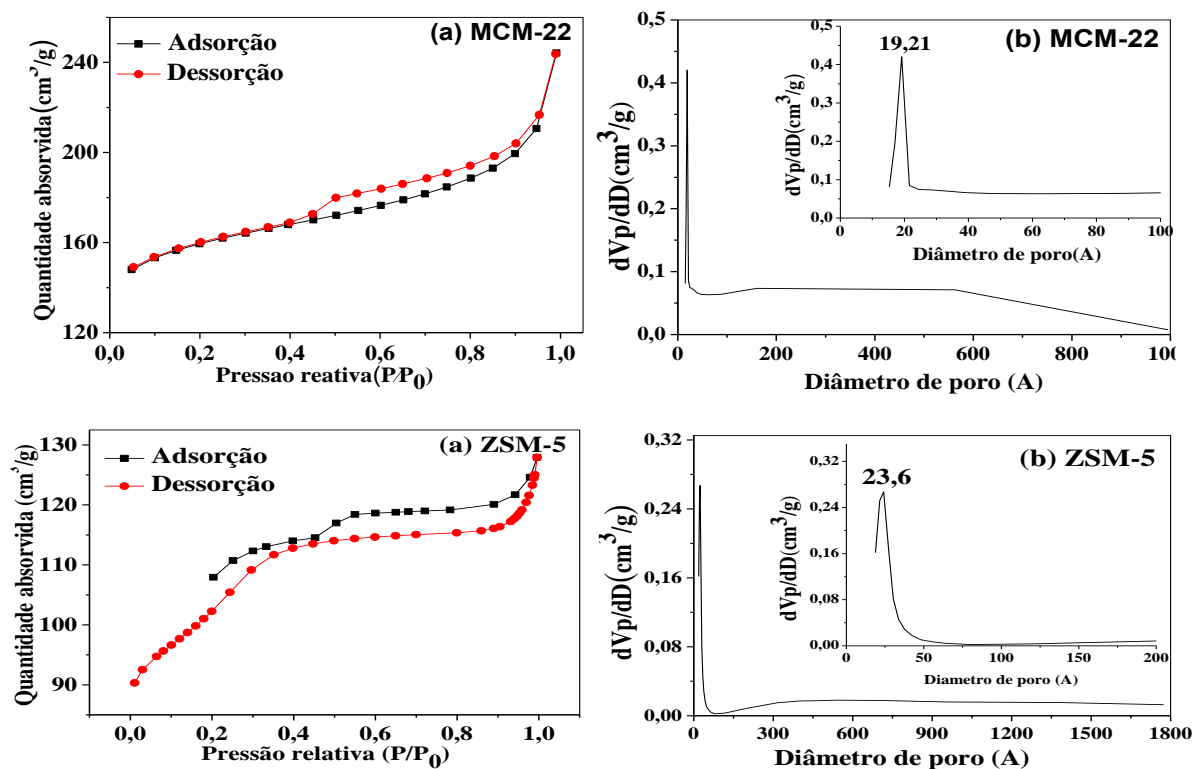
Escala= 2 μ m-1,7 cm

Observou-se na micrografia, Figura 5 a, que a MCM-22 apresenta morfologia com partículas esféricas uniformes medindo um diâmetro de aproximadamente 4,02 μ m, com um pequeno orifício no centro, esta é a morfologia típica observada para a zeólita MCM-22 sintetizada através do método hidrotérmico estático. Segundo Pergher e Fornés (2003) essa fratura ao longo da linha c é gerada pela eliminação do direcionador orgânico (HMI) durante a calcinação, resultando em um maior ordenamento das lamelas.

A micrografia, Figura 5 b, apresentou morfologia típica de zeólita ZSM-5 sintetizada em presença de direcionador orgânico, com partículas de tamanhos diferentes medindo um diâmetro de aproximadamente 3,87 μ m. Conforme Caldeira (2011) a zeólita ZSM-5 também pode ser caracterizada morfologicamente pela ausência de material amorfo.

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 N₂ e (b) Distribuição de tamanho de poros.



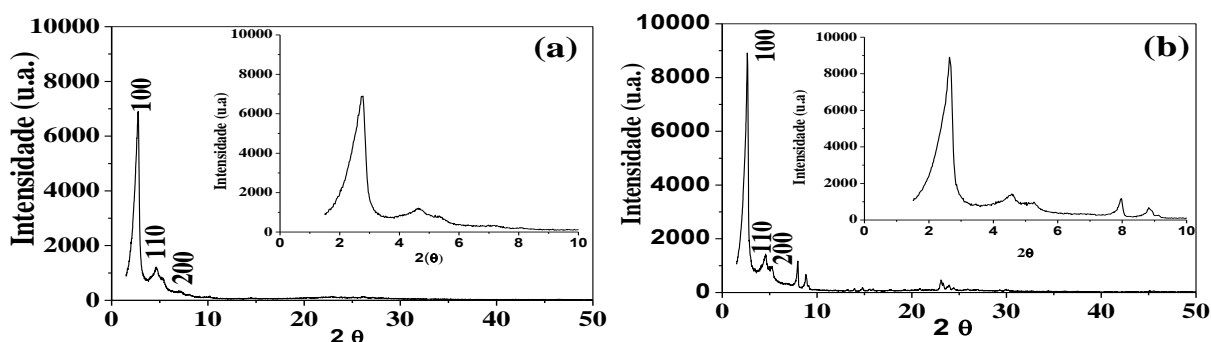
As Figuras 3 (a) MCM-22 e (a) ZSM-5 apresentam isotermas de adsorção do tipo I, típicas de materiais microporosos. O loop de histerese para a zeólita MCM-22 é do tipo H4, característica de sólidos que consistem em agregados ou aglomerados de partículas que formam poros em forma de fendas uniformes. Segundo Pinho e Silva (2009) esse tipo de loop é da natureza zeolítica da MCM-22. Já o loop de histerese para a zeólita ZSM-5 é do tipo H2, característica de sólidos consistindo de partículas cruzadas por canais cilíndricos e tamanho ou forma não uniforme.

Nas Figuras 3 (b) MCM-22 e (b) ZSM-5 observaram-se a presença de um único pico na região de $d = 19 \text{ \AA}$ para a zeólita MCM-22 e $d = 23 \text{ \AA}$ para a zeólita ZSM-5, 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 – Difratoformas de raios-X dos materiais micro-mesoporosos (a) MCM-22/MCM41 e (b) ZSM-5/MCM-41.



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 2θ 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.

Conclusões

Através dos difratogramas de raios-x dos materiais zeolíticos sintetizados foram identificados os picos característicos da topologia MFI e MWW. Já os difratogramas dos materiais ZSM-5/MCM-41 e MCM-22/MCM-41 apresentaram os picos referentes à fase microporosa juntamente com a fase mesoporosa. As micrografias da zeólita MCM-22 e da ZSM-5 evidenciaram a morfologia típica de cada zeólita. As isotermas das zeólitas foram típicas de materiais microporosos com loops de histerese típicos de cada zeólita, de partículas esferoidais para a zeólita MCM-22 e de partículas cruzadas por canais cilíndricos para a ZSM-5. Com ambas as zeólitas foram obtidos materiais micro-mesoporosos com boa organização estrutural.

Agradecimentos

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

Referências

BERLIER, G., POURNY, M., BORDIGA, S., SPOTO, G., ZECCHINA, A., LAMBERTI, C., **Coordination and oxidation changes undergone by iron species in Fe-MCM-22 upon template removal, activation and red-ox**

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

treatments: an in situ IR, EXAFS and XANES study. *Journal of Catalysis*, v. 229, p. 45-54, 2005.

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.

CARRIÇO, C. S. **Desidratação de glicerol a acroleína, em fase gasosa, sobre catalisadores derivados do precursor lamelar de estrutura MWW.** Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal da Bahia, 2013, 108p.

GRECCO, S. T. F. e RANGEL, M. C. **Zeólitas hierarquicamente estruturadas.** *Química Nova*, v. 36, p. 131-142, 2013.

MASCARENHAS, A. J. S, OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O., **Peneiras Moleculares: Selecionando as Moléculas por seu Tamanho.** Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, Ed. Especial 25, Universidade de Campinas, 2001.

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.

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

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

SUBSADSANA, M. S.; KHAM-OR, P.; SANGDARA P.; SUWANNASOM P.; TEIXEIRA, A. L. **Síntese e caraterização de material micro mesoestruturado a partir de precursores microporosos.** Mestrado em Química, Universidade de Brasília, 2013, 90 p.

FREIRE, V.A. **Desenvolvimento de material micro-mesoporoso do tipo MCM-22/MCM-41: Síntese e caracterização.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, 2017, 92 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.