



## DESENVOLVIMENTO DO CATALISADOR MICRO MESOPOROSO MCM-22/MCM-41: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Vitória de Andrade Freire<sup>1</sup>; Caroline Vasconcelos Fernandes<sup>2</sup> Bianca Viana de Sousa<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Química – [vitoriaqil14@email.com](mailto:vitoriaqil14@email.com) <sup>2</sup> Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – [carolinefernandes.eq@gmail.com](mailto:carolinefernandes.eq@gmail.com)

### RESUMO

A MCM-22 é uma peneira molecular microporosa possui capacidade de adsorção e elevada acidez, no entanto, esses materiais possuem um uso limitado para grandes moléculas volumosas devido às suas características morfológicas e estrutura porosa. Em contrapartida, a MCM-41, peneira molecular mesoporosa, apresenta área superficial específica, estrutura de poros com canais de tamanho e forma definidos. Entretanto, apresentam acidez baixa atribuída aos grupos silanóis, presentes na superfície. Para ultrapassar as desvantagens inerentes à utilização desses catalisadores heterogêneos, surge como alternativa desejável, a do material micro-mesoporoso MCM-22/MCM41, cujo material une as principais características do material de origem. Esta pesquisa tem como objetivo sintetizar e caracterizar o material meso-microporosos, avaliando as propriedades estruturais do catalisador MCM-22/MCM-41 para ser utilizado na reação de transesterificação. A síntese foi realizada em duas etapas: Síntese hidrotérmica estática da zeólita MCM-22 e síntese do material híbrido. Através dos difratograma foi possível perceber algumas alterações estruturais, com o surgimento dos picos principais de cada material, a análise da microscopia confirma a presença de esferas cilíndricas típicas da MCM-22 entre os aglomerados de partículas da MCM-41. Conclui-se que a combinação dos materiais ficou evidente através das caracterizações sendo um material promissor para ser utilizado nos processos catalíticos.

**Palavras-chave:** Meso microporosos, zeólitas e catálise

### 1. INTRODUÇÃO

Peneiras moleculares são sólidos porosos que possuem elevada capacidade de adsorção, capazes de separar os componentes de uma mistura com base em diferenças de tamanho e forma das moléculas e troca iônica [FASOLO, 2006].

As zeólitas são materiais porosos formados por aluminossilicatos hidratados cristalinos, constituídos por tetraedros do tipo  $TO_4$ , unidos entre si por átomos de silício e alumínio, estruturados em redes cristalinas e interconectados por canais

ou cavidades de dimensões moleculares na qual se encontra íons de compensação, moléculas de água e adsorvatos juntamente a estrutura. [GIANETTO, 1990]. Este tipo de estrutura confere a zeólitas: espaços intracristalinos, capacidade de adsorção, centros de sítios ativos e seletividade de poros [GONÇALVES, 2006].

Em 1990 pesquisadores da Mobil Oil Corporation desenvolveram e patentearam um novo material zeolítico, denominado zeólita MCM-22 (MWW, código IZA) [RUBIN; CHU, 1990]. Do ponto de vista estrutural a zeólita MCM-22



é caracterizada por sua porosidade complexa e incomum, devido à presença de dois tipos de poros médios e grandes, independentes e que não se cruzam [BERLIER, et al., 2005]. A Figura 1 representa o sistemas de poros formados por canais sinusoidais bidimensionais de 10 membros (0,40 x 0,59 nm), presente no material precursor [CEJKA, et al., 2002]. O outro sistema, tridimensional, é formado pelo empilhamento das camadas lamelares onde se encontram os canais sinusoidais, levando a formação das super cavidades cilíndricas de 12 membros [GIANETTO, 1990].

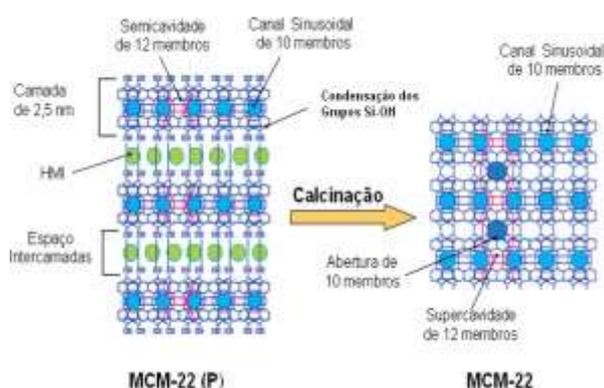


Figura 1: Representação estrutural da zeólita MCM-22.

Fonte: Adaptado de DÍAZ et al., (2006).

A estrutura morfológica da MCM-22 é formada de cristais hexagonais muito finos, resultando na existência de uma quantidade significativa dos “cups” de 12 membros expostos no exterior cristalino. Devido à presença desses “cups”, a MCM-22 apresenta sítios ácidos acessíveis a grandes moléculas orgânicas, tornando-se então uma zeólita cataliticamente ativa para uma variedade de reações [Juttu e Lobo, 2000].

No entanto, esses materiais possuem limitações de difusão de moléculas volumosas e líquidos viscosos como os encontrados na indústria devido à sua distribuição de tamanho de poros estreitos e pequenos ( $\varnothing < 2$  nm).

Em 1992, uma nova família de materiais com mesoporos ordenados, denominada M41S, foi anunciada pelos pesquisadores da Mobil Oil Corporation (BECK, et al., 1992). Esta peneira apresenta um grande potencial como catalisador ou suporte catalítico, especialmente em reações de conversão, craqueamento de hidrocarbonetos de moléculas de petróleo.

As características estruturais como: arranjos em uma forma hexagonal regular, área superficial específica elevada, estrutura de poros com canais de tamanho e forma definidos, entretanto, apresentam acidez baixa, atribuída aos grupos silanóis, presentes na superfície estes parâmetros de grande interesse, como pode ser observada na Figura 2. Onde a peneira molecular apresenta inicialmente uma fase lamelar e posteriormente à estrutura mesoporoso [Trong On, Desplantier, Danumah, Kaliaguine, 2003].

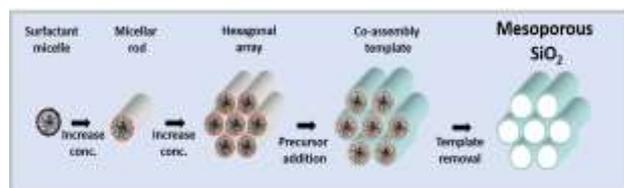


Figura 2: Esquema estrutural da MCM-41.

Fonte: JOHN, T, 2012.

A síntese de materiais micro-meso porosos tem a vantagem de apresentar propriedades não encontradas em materiais convencionais. A combinação de duas estruturas inorgânicas que estão intimamente misturadas através de um sistema de síntese homogênea, e cujas propriedades não derivam somente das características individuais, porém do conjunto final e da sinergia como acidez elevada e modulável capaz de processar tais substratos como mostra a Figura 3, [COSTA, 2008].



Figura 3: Esquema representativo do material híbrido.

Fonte: MACHADO, V. L. J. A, 2012.

Neste trabalho, objetivou-se a síntese de um novo material, micro-meso estruturado MCM-22/MCM-41, com o intuito de reunir as características catalíticas e morfológicas dos materiais de origem a fim de obter um catalisador estável e seletivo a produtos de reação.

## 2. METODOLOGIA

### 2.2 Sínteses dos catalisadores

#### 2.1.1. Síntese da MCM-22

O precursor lamelar da MCM-22 foi sintetizado com razão molar  $\text{SiO}_2 \setminus \text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ , processo estático convencional descrito por [MARQUES, et al., 1999]. Em seguida, a amostra foi calcinada em mufla a  $550^\circ\text{C}$  por 6 horas, sem fluxo de ar. Após esse procedimento, obteve-se a estrutura tridimensional MCM-22.

#### 2.1.2. Sínteses do material híbrido micro mesoporoso.

O processo de obtenção desse material híbrido foi realizado de acordo com os procedimentos descritos por [H. LI, et al., 2013]. Utilizou-se 25% em peso do direcionador CTABr com 2 gramas da zeólita calcinada MCM-22 por um período de 60 min à  $60^\circ\text{C}$  em rotoevaporador. O gel formado foi transferido para as autoclaves e logo após para a estufa por um período de 48h à  $110^\circ\text{C}$ . O produto final foi filtrado, lavado a fim de se obter  $\text{pH} = 7$ . Em seguida, foi calcinado em ar

sintético durante 6 horas a  $550^\circ\text{C}$ , com rampa de aquecimento  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 2.3 Caracterizações dos materiais

#### 2.3.1. DRX

Esse método consiste na incidência de raios X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte, empregando-se um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000 com  $\text{Cu K}\alpha$ , um tamanho de passo de 0,020,  $2\theta$  e tempo de contagem por passo de 1.000 s ao longo de um intervalo de  $1,5^\circ$  a  $10^\circ$ . Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Catálise e Biocombustível pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, localizado em Campina Grande/PB.

#### 2.3.2. MEV

A análise micro estrutural realizada através de MEV (microscopia eletrônica de varredura) é utilizada para verificar a morfologia e tamanho dos cristais. A zeólita MCM-22 e a estrutura MCM-22/MCM-41 foram examinados em um microscópio eletrônico de varredura PHILIPS XL30 FEG (Fonte Field Emission), com um espectrofotômetro de energia dispersiva acoplada. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, localizado em Campina Grande – PB.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme a análise da Figura 4. Confirma-se a presença de todos os picos característicos da estrutura percussora lamelar MCM-22, tais como os picos em (001) e (002) característicos da tipologia MWW [PERGHER, et al., 2003, S. LAFORGE, et al., 2005]. Na mesma estrutura é possível observar o aparecimento de um halo entre  $2\theta = (20-$



30)<sup>0</sup>. Esta região amorfa apresenta baixa cristalinidade devido à pequena distribuição dos íons  $Si^{4+}$  e  $Al^{3+}$  [SEVERO, 2013]. Os dados obtidos na pesquisa em comparação com [LAWTON, et al., 1998, SEVERO, 2013 ] confirmam formação do material precursor MCM-22 (P), existindo similaridade entre os dados obtidos na pesquisa e a literatura de referência.

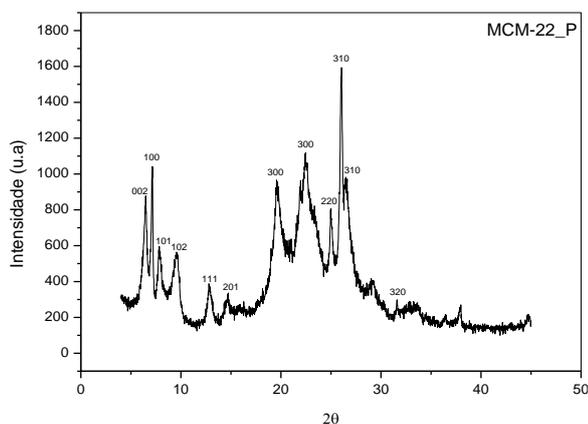


Figura 4: Difratograma da MCM-22 (P).

Conforme a análise do difratograma (Figura 5), os picos (001) e (002), não aparecem na amostra calcinada, pois estão sobrepostos e tornaram-se pontiagudos ao pico em (100). Segundo os dados obtidos por [LAWTON, et al. 1998], percebeu-se a semelhança entre os dados confirmando a obtenção do material zeolítico MCM-22, não havendo diferenças significativas entre as amostras e a literatura.

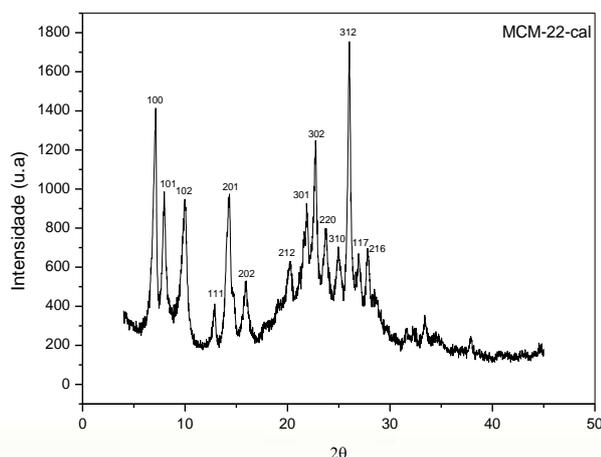


Figura 5: Difratograma da MCM-22 calcinada.

De acordo com a (Figura 6) observou-se a formação dos picos característicos do material microporoso MCM-22 de acordo com [LAWTON, et al., 1998]. Notou-se também a presença do material mesoporoso MCM-41 entre os intervalos  $2\theta = 2-5$ , contudo, verificou-se o deslocamento dos picos característicos para ângulos mais altos. Segundo [SCHMIDT, 1994], o deslocamento para ângulos altos, indica uma contração da estrutura em cerca de 3 a 5Å devido à condensação de grupos silanóis.

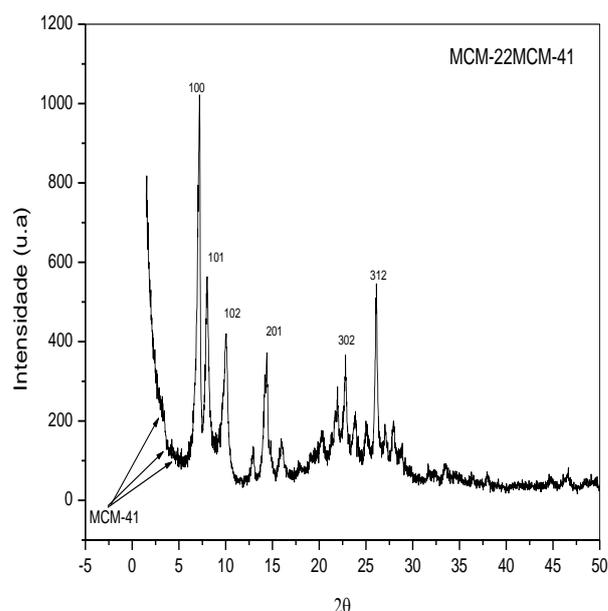


Figura 6: Difratograma do material microporoso MCM-22/MCM-41.

A partir da micrografia apresentada na Figura 7, é possível perceber a presença de uma morfologia cujas partículas finas crescem na forma de estruturas esféricas, medindo em torno 10 nm, com uma depressão na região central entre os aglomerados de partículas, ficando evidente a presença da união dos materiais de origem. De acordo com [Severo, W. K. G, 2013], representada na Figura 7B, as esferas formadas correspondem a zeólita MCM-22. Bem como, os aglomerados de partículas podem ser atribuídos a peneira molecular MCM-41 [SANTOS, et al., 2014].

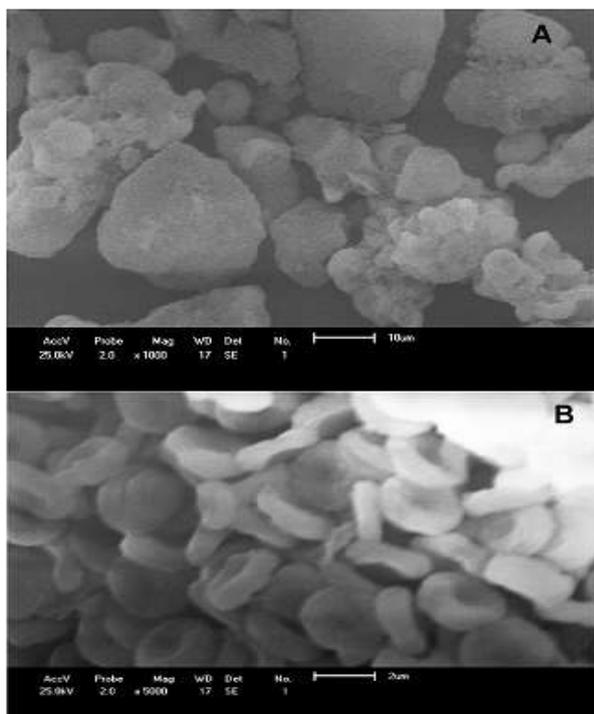


Figura 7. Micrografia do material micro-meso estruturado obtido após 3 dias de síntese. (A). Micrografia da zeólita MCM-22 obtido após 10 dias de síntese. Escala: 2 $\mu$  - 0,9 cm (B). Fonte: [Severo, W. K. G, 2013].

#### 4. CONCLUSÕES

Através dos difratogramas de Raios-x, foi possível verificar que os métodos de síntese empregados, na obtenção do precursor MCM-22 (P), zeólita MCM-22 e da estrutura micro-meso porosa MCM-22/MCM-41, apresentaram estruturas típicas cristalográficas.

A combinação de técnicas de caracterização, morfológicas e estruturais comprova a formação da estrutura micro-meso porosa tornando esta peneira molecular um catalisador promissor para reações catalíticas.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

B. Xue, 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 12 (2010) 95–99.

BECK, J.S., VARTULLI, J.C., ROTH, W. J., LEONOWICZ, M.E.; KRESGE, C. T., SCHIMITT, K. D., CHU, C. T-W., OLSON, D.H., SHEPPARD, E.W., McCULLEN, S.B., HIGGINS, J.B., SCHLENKER, J. L. **A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templating.** *J Am. Chem. Soc.*, 114, p. 10834, 1992.

BERLIER, G.; POURNY, M.; BORDIGA, S.; SPOTO, G.; ZECCHINA, A.; LAMBERTI, C. **Journal of Catalysis**, V. 229, p. 45-54, 2005.

CEJKA, J.; KREJČÍ, A.; ZILKOVÁ, N.; KOTRLA, J.; ERNEST, S.; WEBER, A. Activity and selectivity of zeolites MCM-22 and MCM-58 in the alkylation of toluene with propylene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 53, p. 121-133, 2002.

CIESLA, U. et al. **Ordered mesoporous materials, Microporous Mesoporous Mater.**, v. 27, p. 131, 1999.

COSTA, Maria José Fonseca. **Síntese e caracterização de materiais nanoporosos para pirólise catalítica de óleos pesados/** Maria José Fonseca costa. Natal, RN, 2008. 124f.

DÌAZ, U, FORNÈS, V. CORNA, A. **On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayed zeolites.** *Microporous and Mesoporous*, v.90, p.73-80, 2006.

FASOLO, W. V. **Peneiras moleculares MCM-41 apresentando propriedades ácidas obtidas por várias técnicas** 2006. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Rural do Rio de



Janeiro, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Seropédica-RJ.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. 350p.

FRENHANI, G. N. **Formação de híbridos e compósitos a partir de peneiras moleculares/** Gustavo Nascimento Frenhani. – Campinas, SP: [s.n], 2002.

GIANNETTO, G. P. **Zeolitos: características, propriedades y aplicaciones industriales**. Caracas: Innovación Tecnología, 1990.

GONÇALVES, M. L. **Sólidos micro-estruturados tipo ZSM5\peneira molecular MCM-41 síntese e estudo de propriedades**. (Dissertação de mestrado), Universidade Federal de São Carlos- UFSCar, 2006, 107 p.

H. LI, S. HE, KE, M, QIN, W, Q. JIAO, K. SUN. **Micro-mesoporous composite molecular sieves H-ZSM-5/MCM-41 for methanol dehydration to dimethyl ether: Effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio in H-ZSM-5**. Applied Catalysis A: General 450 (2013) 152– 159.

HE, Y. J.; NIVARTHY, G. S.; EDER, F.; SESHAN, K.; LERCHER, J. A. **Synthesis, characterization and catalytic activity of the pillared molecular sieve MCM-36**. Revista Microporous and Mesoporous Materials, v.25, p.207-224, 1998.

JOHN, T. **Mesoporous Materials for Energy**. Storage. November 30, 2012

JUTTU, G.G.; LOBO, R.F. **Characterization and catalytic properties of MCM-56 and MCM-22 zeolites**. Microporous and Mesoporous Materials, v.40, 9-23, may 2000.

LAFORGE, S. AYRAULT, P, MARTIN, D, GUISET, M. **Acidic and catalytic**

**properties of MCM-22 and MCM-36 zeolites synthesized from the same precursors**. Applied Catalysis A: General 279 (2005) 79–88.

LAWTON, S. L.; LEONOWICZ, M. E.; PARTRIDGE, R. D.; CHU, P.; RUBIN, M. K. **Twelve - ring pockets on the outside surface of MCM - 22 crystals. Microporous and Mesoporous Materials**, V. 23, p. 109-117, 1998.

LEITE, R. C. N, SANTOS, E. R. F. RODRIGUES, M. G. F, SILVA, M. L. P. **Estudo do efeito do direcionador estrutural HMI na síntese estática da zeólita MCM-22**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, V.8.1, (2013), 20-29.

LI B.; DUAN, Y; LUEBKE, Dom; MORREALE, B.; *APPL. Energy* **2013**, 102, 1439.

LUNA, FERNANDO J, SCHUCHARDT Ulf. **MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITAS PARA USO EM CATÁLISE**. Revista Química Nova, Vol. 24, No. 6, 885-892, 2001.

MACHADO, V. L. J. A. **Estudo das alterações no comportamento catalítico do zeólito MCM-22 por modificações controlada de porosidade**. (Dissertação de mestrado) Instituto superior de Engenharia de Lisboa, 2012.

MARLER, B.; OBERHAGEMANN, U.; VOLTSMANN, S.; GIES, H. **Influence of the sorbate type on the XRD peak intensities of load mcm-41**. Microporous materials, v.6, p.375-383, 1996

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



MOCHIDAI, EGUCHI, S, HIRONAKA, M, NAGAO, S, SAKANISHI, K.; WHITEHURST, D. D. **The effects of seeding in the synthesis of zeolite MCM-22 in the presence of hexamethyleneimine.** *Zeolites*, v.18, p.142-151, 1997.

NOTARI, B. **Microporous Crystalline titanium silicates.** *Adv. Catal.*, 41, p. 253, 1996.

PERGHER, S. B. C., CORMA, A., FORNÉS, V. **Preparación y caracterización de la zeolita MCM-22 y de seu precursor laminar.** *Revista Química Nova*, v.26, p.795-802, 2003.

PROKESOVA, P, MINTOVA, S, CEJKA, J.BEIN. T. **Preparation of nanosized micro/mesoporous composite.** *Mater. Sci.Eng. C*, 23, p.1001, 2003.

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

SANTOS, J. S.B, SOUSA, B. V; PEREIRA, C. E; MEDEIROS, C. D. Efeito do etanol como co-solvente na síntese da peneira molecular MCM-41. **Encontro Brasileiro de adsorção EBA.** Guarujá-São Paulo, 2014.

SCHMIDT, R., STOCKER, M., HANSEN, E., AKPORIAYE, D.; ELLESTAD, OLE HENRIK. **MCM-41: a model system for adsorption studies on mesoporous Materials.** *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 3, p. 443-448, 1995.

SEVERO, W.K.G. **Estudo do efeito de micro-ondas na síntese da zeólita MCM-22.** (Dissertação de mestrado), 2013,81 p.

TRONG ON, D.; Desplandier-Giscard, D.; Danumah, C.; Kaliaguine, S.; ***Appl. Catal. A*** 2003, 253,545

WOJCIECHOWSKA, M. et al. Structure and catalytic activity of double oxide system: Cu – Cr – O supported on MgF<sub>2</sub>. ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical***, Amsterdam, v.141, n.5, p. 155-170, May 1999.

ZHANG, J. et al. **Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst.** *Fuel*, London, v.89, n.10, p.2939-2944, Oct.2010.