

AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NH_4OH NA SÍNTESE DO HÍBRIDO PARA APLICAÇÃO EM REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

André Miranda da Silva¹, Vitória de Andrade Freire¹; Caroline Vasconcelos Fernandes¹; Bianca Viana de Sousa¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – andre.equfcg@email.com

RESUMO - As zeólitas apresentam alta capacidade de adsorção e uma estrutura bem definida que permite a criação de sítios ativos, cuja força, concentração e distribuição podem ser controladas conforme a aplicação; no entanto, as mesmas podem apresentar limitações em relação ao tamanho do poro. Diante disso, uma série de materiais tem sido desenvolvidos para suprir tais desvantagens, dentre eles os materiais híbridos, que seria a união de duas peneiras moleculares, microporosa e mesoporosa em um só material. A presença de mesoporos aumenta a acessibilidade de moléculas grandes aos poros desses materiais híbridos, contornando eventuais problemas difusionais. Novas vias de síntese desses materiais vem sendo exploradas afim de aliar as vantagens destes dois tipos de materiais, uma das alternativas é introduzir o NH_4OH como agente mineralizante durante o processo de síntese do material híbrido. Dessa maneira, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência de diferentes concentrações do NH_4OH durante a síntese do material híbrido do tipo MCM-22/MCM-41 para serem aplicados em reações de transesterificação. Através dos difratogramas, observaram-se a formação das estruturas híbridas, com a identificação dos picos de ambas as fases, todavia, o aumento da concentração de NH_4OH proporcionou uma maior organização estrutural do material. E através das micrografias, observaram-se aglomerados das partículas pertencentes à MCM-41 em torno da MCM-22.
Palavras-chave: MCM-22, híbrido e hidróxido de amônio.

1. INTRODUÇÃO

Materiais porosos são de grande interesse do ponto de vista científico e tecnológico devido às propriedades de interação de sua superfície externa e interna com átomos, íons e moléculas. São exatamente essas interações que permitem a aplicação destes materiais em processos de separação por troca iônica ou adsorção, e em catálise [GIANETTO, 1990]. De acordo com a definição da IUPAC, materiais porosos são divididos em três classes: microporosos (tamanho de poros menor que 20Å),

mesoporosos (tamanho de poros entre 20 e 500Å) e macroporos (tamanho de poros maiores que 500Å) [SING et al., 1985].

A MCM-22 é uma zeólita microporosa que possui uma estrutura peculiar, que consiste em dois sistemas de canais independentes, ambos acessados por janelas de 10 membros [PIRES, 2006]. O primeiro é constituído por canais senoidais bidimensionais de 10 membros e o segundo por empilhamento de supercavidades de doze membros [LAWTON, 1998]. A estrutura tridimensional dessa zeólita só se completa após a calcinação. A rede porosa incomum e a

acidez adequada da MCM-22, cujos sítios protônicos estão localizados na superfície externa, demonstraram um fator significativo em uma variedade de processos catalíticos [SOBALIK et al., 2003]. No entanto, as aplicações dos sólidos microporosos são limitadas pela difusão de moléculas volumosas em seus microporos, além da alta resistência a transferência de massa.

Da classe mesoporosa, destaca-se a MCM-41, descoberta em 1992 pelos pesquisadores da Mobil Oil Corporation [BECK et al., 1992]. Possui um arranjo hexagonal de mesoporos com paredes de sílica amorfa, inicialmente sintetizada com diâmetros de poros variando entre 16 e 100 Angstroms e apresentando elevada capacidade de adsorção [CORMA, 1997]. Porém, as aplicações dos sólidos mesoporosos são limitadas pelo caráter amorfo de suas paredes, além de apresentar sítios catalíticos de força fraca/moderada e baixa estabilidade térmica e hidrotérmica [GONÇALVES, 2006].

Dessa maneira, diante da importância das peneiras moleculares na aplicação dos processos catalíticos nas indústrias químicas, e o alto custo na produção, pesquisadores tais como KARLSSON et al., [1999], Huang et. al [2000], GUO et. al [2000], desenvolveram novos materiais que ultrapassassem as desvantagens inerentes a cada estrutura já existente. Por exemplo, levar em consideração

o potencial das zeólitas e superar o problema da difusividade apresentado pelas mesmas, visando criar mesoporos nestas [SANTANA, 2014]. Surge então os materiais híbridos micro-mesoporosos, que unindo ambas vantagens desses materiais isolados, se espera que apresentem características bem mais vantajosas.

Dentre as metodologias citadas, a dissolução parcial de zeólitas em meio alcalino seguido de recristalização em mesoestrutura vem ganhando espaço na literatura. Neste procedimento, zeólitas cristalizadas são utilizadas como fonte de sílica na formação da fase mesoporosa. Isto devido ao fato de que o tratamento alcalino remove unidades de silício da estrutura zeolítica, que ficam dispersos em solução, e quando entram em contato com o direcionador da estrutura mesoporosa ocorrem interações que leva a formação de uma fase mesoestruturada. Esta metodologia tem se mostrado viável para a preparação das mais variadas combinações entre estruturas microporosas e mesoporosas devido à fase zeolítica já estar cristalizada, e o teor de cristalinidade desta no material micro-mesoporoso poder ser facilmente controlado para a aplicação de interesse, variando-se a alcalinidade do meio [SANTANA et al., 2015].

Portanto, este trabalho tem como objetivo avaliar a ação da concentração do agente mineralizante (NH_4OH) na síntese do material híbrido micro-mesoporoso MCM-22/MCM-41, o qual será destinado a reações de transesterificação.

2. METODOLOGIA

2.1. Síntese dos materiais porosos

2.1.1. Síntese da 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_2 foram dissolvidos em H_2O . A esta solução foi adicionado o direcionador HMI lentamente e após esse procedimento foi adicionada à SiO_2 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 $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 9 dias. Após decorrido os 9 dias, o material foi lavado com água deionizada até atingir $\text{pH} = 7$ e em seguida seco em estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. O material obtido foi calcinado em forno de mufla em duas etapas, a primeira a $250\text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora com uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e depois a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por cinco horas a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.1.2. Síntese do material híbrido

MCM-22/MCM-41

O material híbrido foi obtido através das adaptações dos procedimentos desenvolvidos por [LI, et al., 2012]. O procedimento consistiu em tratar 2 g da zeólita MCM-22, com 25 mL de (CTABr) a 10 % em massa e agitou-se durante 60 minutos a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida deixou-se esfriar a solução a temperatura ambiente e acrescentou-se o agente mineralizante (NH_3) variando sua concentração, 2,5; 5 e 7,5M, mantendo-se sob agitação durante 15 minutos. O material foi levado a estufa para a completa cristalização por 7 dias a $110\text{ }^\circ\text{C}$. Decorrido o tempo de estufa o material foi lavado até $\text{pH} 7,0$ e seco a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. O material obtido foi calcinado em forno em duas etapas, a primeira a $200\text{ }^\circ\text{C}$ em fluxo de N_2 por duas horas com uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e depois a $550\text{ }^\circ\text{C}$ em ar sintético por seis horas a $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.2. Caracterizações

2.2.1. Difratoograma de Raios-X (DRX)

Esse método consiste na incidência de raios X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. A difratometria de raios-x foi realizada através da utilização do aparelho da Shimadzu XRD-6000 com Cu

Ka, com uma variação de 0.020 e variando-se o tempo de 2.000 s para uma faixa de 1,5° a 50°.

A cristalinidade dos materiais foi obtida através da Eq. 1.

$$C_{DRX} (\%) = \frac{(I_{amostra})}{(I_{padrão})} \times 100 \quad [1]$$

O tamanho do cristalito foi baseado na Eq. 2, conhecida como Equação de Scherrer (CULLITY, 1978).

$$\beta = \frac{(k \cdot \lambda)}{(d_{hkl} \cdot \cos \theta)} \quad [2]$$

2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

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.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difratomia 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.

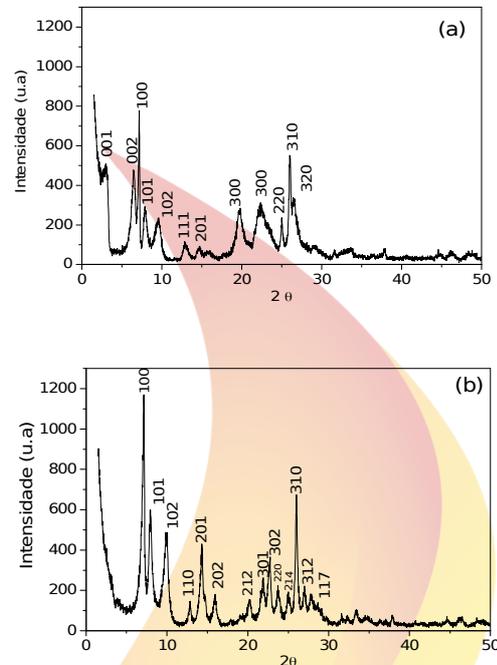


Figura 1: Difrátograma de raios-x do (a) precursor MCM-22 (P) e da (b) zeólita MCM-22.

A partir da avaliação da Figura 1a, confirmou-se a formação da estrutura precursora lamelar com canais sinusoidais, intercalada por moléculas de direcionador orgânico (HMI), comprovado através da formação dos picos indexados no plano (0 0 1) e (0 0 2), típico do material precursor [LEITE, 2014, CORMA et al., 1999].

De acordo com o difratograma visualizado na Figura 1 b é possível verificar um alargamento na distância interplanar basal dos picos de difração, como também uma elevação da intensidade entre os picos $2\theta = 7-$

25° e $2\theta = 25-29^\circ$. Este fato ocorre devido a condensação das lamelas pela formação de uma ponte Si-O-Si para originar a estrutura tridimensional da zeólita MCM-22. É possível perceber que após a calcinação ocorre o aparecimento dos picos $2\theta = 23$ a 26° e $2\theta = 27$ e 28° . Confirmando a presença de uma estrutura pura e cristalina característica da zeólita MCM-22 [TREACY & HIGGINS, 2001].

3.1.1. Avaliações dos parâmetros cristalográficos via DRX

A Tabela 1 apresenta os parâmetros cristalográficos obtidos através da análise dos picos difração de raios-X do precursor e da zeólita, comparados com valores da literatura [LAWTON et al., 1996].

Tabela 1: Parâmetros cristalográficos.

| Amostras | Parâmetros de rede (nm) | | | Volume da cela unitária (nm) ³ |
|-----------------------|-------------------------|-------|-------|-------------------------------------------|
| | a | b | C | |
| MCM-22 (P) | 1,449 | 1,449 | 2,503 | 4,555 |
| (LAWTON et al., 1996) | 1,426 | 1,426 | 2,680 | 4,719 |
| MCM-22 | 1,427 | 1,427 | 2,502 | 4,417 |
| (LAWTON et al., 1996) | 1,427 | 1,427 | 2,516 | 4,436 |

O precursor da zeólita MCM-22 apresenta um sistema bidimensional na forma

de um precursor lamelar com morfologia hexagonal com a célula unitária do eixo **c** perpendicular ao da superfície [CARRIÇO, 2012].

De fato, o parâmetro **a = b** permanece constante, indicativo de que a estrutura das camadas do precursor MCM-22 (P) é essencialmente inalterada após a calcinação, todavia, a diminuição no parâmetro **c** indica que pós-ativação do catalisador as camadas lamelares estão mais unidas havendo o empacotamento das camadas MWW. Observou-se que para a zeólita, o valor obtido para parâmetro **c** foi igual **2,502** com uma diferença entre os resultados de 0,53% em relação a literatura, demonstrando assim a similaridade entre os resultados.

A Tabela 2 apresenta os resultados de tamanhos médios de cristalitos do precursor MCM-22(P) e da zeólita MCM-22, foram calculados pelo Programa (DRX-6000 v.10.0-cristalito) baseado na Equação de Scherrer.

Tabela 2: Cristalinidade e tamanho do cristalito do precursor MCM-22 (P) e da MCM-22 comparados com a literatura.

| Amostras | Cristalinidade (%) | Tamanho do Cristalito (nm) |
|------------|--------------------|----------------------------|
| MCM-22 (P) | 100 | 9,36 |
| MCM-22 | 96,5 | 21,38 |

Nota-se que o precursor MCM-22 (P) apresentou tamanho de cristalito na ordem de 9,36 nm, enquanto a zeólita MCM-22 foi de 21,38 nm, este valor é maior porque após a ativação do catalisador os picos tornam-se mais agudos, intensos e separados (HE et al., 1998). A cristalinidade dos materiais MCM-22 (P) e da estrutura zeólita MCM-22, manteve-se praticamente igual, resultado da boa homogeneização do alumínio e da sílica em meio reacional.

3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da MCM-22

Na Figura 2 observam-se as micrografias da MCM-22.

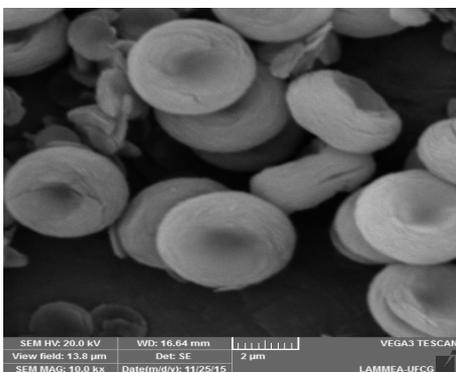


Figura 2: Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita MCM-22.

Pode-se observar através das micrografias que a zeólita MCM-22 apresenta morfologia com partículas finas e tórroidais onde as lamelas encontram-se amontoadas de forma uniforme medindo um diâmetro de

aproximadamente 4,02 µm (Figura 2), com depreciação central, morfologia típica de materiais sintetizados através do método estático.

Esse depreciação ao longo da linha c é gerada pela eliminação do direcionador orgânico (HMI) durante a calcinação [PERGHER e FORNÉS 2003].

3.2 Difratometria de raios - X dos híbridos.

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios - X dos materiais híbridos com diferentes concentrações do NH₄OH.

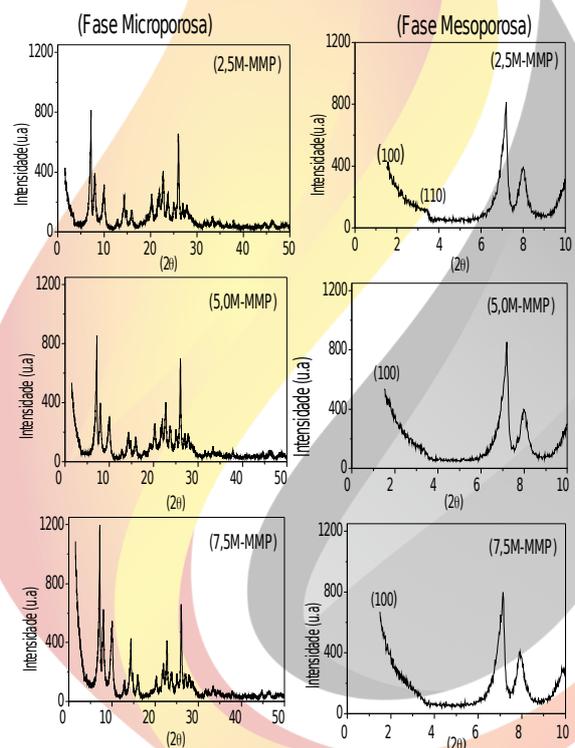


Figura 3: Difratomogramas de raios - X dos materiais híbridos utilizando as seguintes

concentrações de 2,5M; 5,0M e 7,5 M de NH_4OH , respectivamente.

Através dos difratogramas apresentados comprovou-se que houve a formação da fase mesoporosa da MCM-41, identificada com um pico de reflexão (1 0 0) em $2\Theta = 1,5^\circ$ em conjunto com a fase microporosa da zeólita MCM-22 em $2\Theta = 6,0$ a 50° . Verifica-se que nas concentrações de 2,0; 5,0 e 7,5 M os picos de reflexão da fase mesoporosa (1 0 0) aumentaram a intensidade, melhorando assim o ordenamento hexagonal da MCM-41. Foi observado o mesmo comportamento para a fase microporosa a medida que aumentou a concentração de amônia (NH_3).

Segundo PERGHER [2003], a função do NH_4OH é mineralizar as matérias primas de sílica em espécies solúveis com morfologias capazes de se associarem com as moléculas de surfactante, nesse caso o CTABr, formando mesofases periódicas. A base em questão é um agente mineralizante que fornece hidroxilas ao meio reacional para que seja favorecida a formação da fase mesoporosa.

3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 4 apresenta as micrografias obtidas para os materiais híbridos micro-mesoporosos, para as distintas concentrações de NH_4OH , respectivamente.

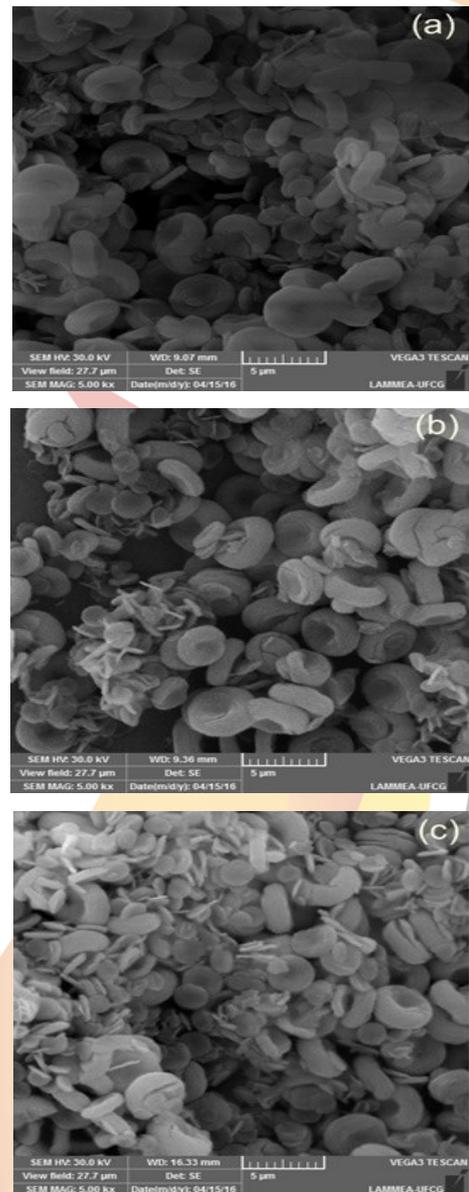


Figura 4: Micrografias dos materiais híbridos utilizando as concentrações de (a) 2,5M; (b) 5,0M e (c) 7,5 M de NH_4OH , respectivamente.

Observa-se em todas as micrografias a presença da fase microporosa representada pelas partículas com morfologia esférica. E com o aumento da concentração de NH_4OH partículas em formato de bastões estão se

aglomerando em torno das partículas esféricas, provavelmente pertencente à fase mesoporosa da peneira molecular MCM-41.

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 da microscopia eletrônica de varredura comprovou-se a morfologia da zeólita em forma esférica. Nos difratogramas de raios X dos materiais híbridos evidenciaram a obtenção das fases micro e mesoporosa em conjunto para todos os materiais sintetizados, com uma maior organização estrutural em função do aumento da concentração de NH_4OH . Assim como, as micrografias evidenciaram a morfologia de ambas as fases em um mesmo material híbrido.

5. AGRADECIMENTOS

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

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BECK, J.S., VARTULLI, J.C., ROTH, W. J., LEONOWICZ, M.E.; KRESGE, C. T., SCHMITT, 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*. Journal of American Chemical Society., 114, p. 10834, 1992.

CORMA, A., GRANDE, M.S., GONZALEZ-ALFARRO, V. & Orchilles, A.V., *“Cracking Activity and Hydrothermal Stability of MCM-41 and Its Comparison with Amorphous Silica- Alumina and a USY Zeolite”*, Journal Catalysis, 159:375-382, (1997).

CULLITY, B.D. *“Elements of X - ray Diffraction”*. Addison - Wesley, London, 1978.

GIANNETO G., *Zeolitas. Características, propiedades y aplicaciones industriales*, 1st ed., Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.

GUO W., HUANG, L., DENG, P., XUE, Z., LI, Q. *Characterization of Beta/MCM- 41 composite molecular sieve compared with the mechanical mixture*. Microporous Mesoporous Materials., 44 - 45, p. 427, 2000.

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*. Microporous and Mesoporous Materials, v.25,

p. 207-224, 1998.

HUANG, L., GUO, W. DENG, P., XUE, Z., LI, Q. *Investigation of synthesizing MCM-41 / ZSM-5 composites*. Journal of Physical Chemistry B, 104, p. 2817, 2000.

KARLSSON, A., STÖCKER, M., SCHIMIDT, R., *Composites of Micro and Mesoporous Materials: Simultaneous Syntheses of MFI/MCM-41 Like Phases by a Mixed Templates Approach*. Microporous Mesoporous Materials, v.27, p. 181, 1999.

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. *síntese hidrotérmica de zeólitas do tipo MCM-22 com rotas de síntese com mínimo de direcionadores orgânicos e preparação de catalisadores contendo níquel, platina e rutênio*. 2011, 146f. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande, 2011.

LI H; HE, S; MA, K, WU, Q; JIAO, Q; SUN, K. *Micro-mesoporous composite molecular sieves H-ZSM-5/MCM-41 for methanol dehydration to dimethyl ether: Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio in H-ZSM-5*. Applied Catalysis A: General, pag. 152–159, 2013.

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

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

PIRES, M. C., *Síntese e caracterização de carbonos microporosos a partir da replicação dos zeólitos com estrutura FAU e MWW*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas - SP, 2006.

SANTANA, J. C. *Desenvolvimento de materiais Micro-mesoporosos micro-mesoporoso, do tipo ZSM-12\ MCM-41 para utilização no craqueamento de frações de petróleo*. 2014, 100f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Sergipe, UFS- São Cristóvão.

SANTANA, J.C, MACHADO, S.W.M, SOUZA, M.J.B, PEDROSA, A.M.G. *Desenvolvimento de materiais híbridos micro-mesoporosos do tipo ZSM-12\MCM-41*. Química Nova na Escola, v.38, n.3, 2015.

SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL,



II CONEPETRO

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

R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.;
ROUQUÉROL, J. & SIEMIENIEWSKA, T.
*Reporting physisorption data for gas/solid
systems with special reference to the
determination of surface area and porosity.*
Pure Appl. Chem., v. p.603-619, 1985.

SOBALIK, Z.; Tvaruzkova, Z.; Wichterlova,
B.; Fila, V.; Spatenka, S., *Acidic and catalytic
properties of Mo/MCM-22 in methane*

aromatization: an FTIR study. Applied
Catalysis a-General, v.253, (1), p.271-282,
2003.

TREACY, M. M. J., HIGGINS, J. B.,
*Collection of Simulated XRD Powder
Patterns for Zeolites.* Elsevier, 4th Revised
Edition, 2001.



www.conepetro.com
.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br