

## AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TEXTURAIIS E CRISTALINAS DOS MATERIAIS MICRO-MESOPOROSOS

Mário Gomes da Silva Júnior<sup>1</sup>  
Vitória de Andrade Freire<sup>2</sup>  
André Miranda da Silva<sup>3</sup>  
Bianca Viana de Sousa Barbosa<sup>4</sup>

### RESUMO

A síntese de materiais micro-mesoporosos possibilita a união de duas propriedades: alta difusividade dos reagentes e produtos no interior dos poros e a existência de sítios catalíticos ativos, onde ocorrem as reações. Neste contexto, este trabalho tem por objetivo avaliar a influência da adição de diferentes percentuais mássicos da zeólita MCM-22 nas propriedades texturais e cristalinas dos materiais micro-mesoporosos do tipo MCM-22/SBA-15. Para tal finalidade, a zeólita MCM-22 foi obtida pelo método hidrotérmico estático, enquanto os materiais micro-mesoporosos MCM-22/SBA-15 foram obtidos pelo método de semente, em que foi adicionado diferentes percentuais mássicos da zeólita ao gel de síntese da SBA-15. Os termogramas evidenciaram que a temperatura de 550 °C para decomposição dos direcionadores orgânicos. A partir dos difratogramas foram identificadas as fases cristalinas do material micro-mesoporoso MCM-22/SBA-15. A análise textural evidenciou a redução da área superficial com o aumento da adição da MCM-22, além aumento da área e volume específico associada à estrutura microporosa. A isoterma de adsorção e a histerese característica da SBA-15 e materiais mesoporosos sofreram leves alterações nos materiais micro-mesoporosos.

**Palavras-chave:** MCM-22, SBA-15, Materiais micro-mesoporosos.

### INTRODUÇÃO

Os materiais porosos apresentam grande importância, sendo comumente utilizados em processos catalíticos, de adsorção e em trocadores iônicos (HE *et al.*, 2010). De acordo com a

---

<sup>1</sup> Mestrando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, [mario.engquimica@gmail.com](mailto:mario.engquimica@gmail.com);

<sup>2</sup> Doutoranda do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, [vitoriaqil@gmail.com](mailto:vitoriaqil@gmail.com);

<sup>3</sup> Doutorando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, [andre.equfcg@gmail.com](mailto:andre.equfcg@gmail.com);

<sup>4</sup> Professora orientadora: Doutora, Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, [biancavianaeg@gmail.com](mailto:biancavianaeg@gmail.com).

nomenclatura da *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), os materiais porosos podem ser classificados em três tipos, baseado no tamanho do diâmetro de seus poros: microporoso ( $d_p < 20\text{Å}$ ), mesoporoso ( $20 < d_p < 500\text{Å}$ ) e macroporoso ( $d_p > 500\text{Å}$ ).

Com o intuito de obter materiais com características melhoradas para diversas aplicações, tem sido estudado o desenvolvimento de materiais micro-mesoporosos. A intenção é unir em um único material a elevada acidez e estabilidade térmica e hidrotérmica das zeólitas microporosas, com a maior difusão de moléculas volumosas dentro dos poros dos materiais mesoporosos (WANG *et al.*, 2011).

Baseado neste contexto, este trabalho tem por objetivo avaliar a influência da adição de diferentes percentuais mássicos da zeólita MCM-22 nas propriedades térmicas, estruturais e texturais dos materiais micro-mesoporosos do tipo MCM-22 / SBA-15.

## METODOLOGIA

A síntese do precursor lamelar MCM-22(P) foi realizada a partir de adaptações da metodologia proposta por Marques *et al.* (1999). Inicialmente, o NaOH e o NaAlO<sub>2</sub> foram dissolvidos em água deionizada. A esta solução foi adicionado o direcionador estrutural HMI gota a gota e posteriormente a fonte de sílica foi adicionada. Ao fim do tempo de envelhecimento de 30 minutos sob agitação, este gel foi levado à estufa a temperatura de 150 °C por 9 dias para cristalização. Após este período, o material foi lavado com água deionizada até atingir pH = 7 e seco a 60 °C por 24 horas. O material obtido foi ativado por calcinação a 550 °C por 6 horas em mufla.

O material micro-mesoporoso MCM-22/SBA-15 foi sintetizado conforme a metodologia proposta por Xue *et al.* (2010). Inicialmente a SBA-15 foi sintetizada baseada na metodologia proposta por Zhao *et al.* (1998) e adaptada por Costa *et al.* (2015). Adicionou-se o co-polímero tribloco Pluronic P<sub>123</sub>, o co-solvente etanol e o ácido clorídrico (2M) em água deionizada, sendo agitados até total dissolução do Pluronic. Posteriormente a fonte de sílica, tetraetilortossilacato (TEOS), foi adicionada gota a gota deixando-se sob agitação por 20 horas a 35 °C. Adicionou-se então 1, 3 e 5% em massa da zeólita MCM-22 ao gel de síntese da peneira molecular deixando-se sob agitação por 30 minutos. O material foi levado a estufa por um período de 48 horas a 80 °C. O material foi então lavado com água deionizada para ajuste do pH = 7, e seco a 60 °C por 24 horas. A amostra foi calcinada com uma rampa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> até 200 °C sob fluxo de gás Nitrogênio, permanecendo nessa temperatura por 1

hora, e posteriormente com uma rampa de aquecimento de  $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob fluxo de ar sintético.

A análise térmica através da TG/DrTG é uma técnica termoanalítica que permite avaliar a perda de massa de uma determinada amostra ao longo do processo de aquecimento com programação de temperatura. As análises térmicas das amostras sintetizadas foram conduzidas no equipamento *Shimadzu* TGA-50 numa faixa de temperatura de 25 a  $1000^{\circ}\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sob fluxo de ar sintético de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Para o ensaio de difratometria de raios-X (DRX) foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência de raios-X sobre uma amostra em forma de pó, compactada sobre um porta amostra. O equipamento utilizado foi o XRD 6000 da marca *Shimadzu*, com radiação K de 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 0 a  $10^{\circ}$  para a SBA-15 e de  $1,5$  a  $50^{\circ}$  para a MCM-22 e materiais micro-mesoporosos.

As análises de adsorção física de  $\text{N}_2$  foram realizadas com o uso do equipamento ASAP 2420 (*Accelerated Surface Area and Porosimetry System*) da marca *Micrometrics*, com o uso do gás nitrogênio à  $-196^{\circ}\text{C}$ , em um intervalo de pressão relativa entre 0,01 e 1,0. A partir da técnica de BET é possível a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, além da determinação de informações como a área superficial, volume de poros e distribuição do tamanho de poros.

## DESENVOLVIMENTO

A zeólita MCM-22 foi sintetizada e patenteada pelos pesquisadores da *Mobil Corporation* na década de 1990, apresentando uma topologia do tipo MWW (*Mobil Twenty Two*). Estruturalmente é caracterizada por sua porosidade complexa e incomum, devido à presença de dois sistemas de poros, médios e grandes (BERLIER *et al.*, 2005). A característica de acidez das zeólitas está associada à dois tipos distintos de sítios: a átomos de alumínio coordenados tetraedricamente e pertencentes à estrutura cristalina do material, cuja carga negativa é equilibrada por cátions de compensação, particularmente por prótons, gerando a acidez de Brønsted, e átomos de alumínio coordenados octaedricamente localizadas fora da rede, gerando a acidez de Lewis (MARTINS; CARDOSO, 2006).

A peneira molecular SBA-15 é formada por arranjos altamente uniformes de canais tubulares hexagonais de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) amorfa (ZHAO *et al.*, 1998a). O uso de peneiras

moleculares mesoporosas deste tipo mostra-se atrativo por apresentar estruturas de poros bem ordenadas, elevada área superficial e alta estabilidade térmica (LU *et al.*, 2018). Possui também poros mais largos e uma maior espessura de parede que aqueles apresentados por outras sílicas mesoporosas ordenadas como a MCM-41, favorecendo uma maior penetração de complexos e maior estabilidade térmica e hidrotérmica (TAGUCHI; SCHUTH, 2005; MIKHEEVA; ZAIKOVSKII; MAMONTOV, 2019).

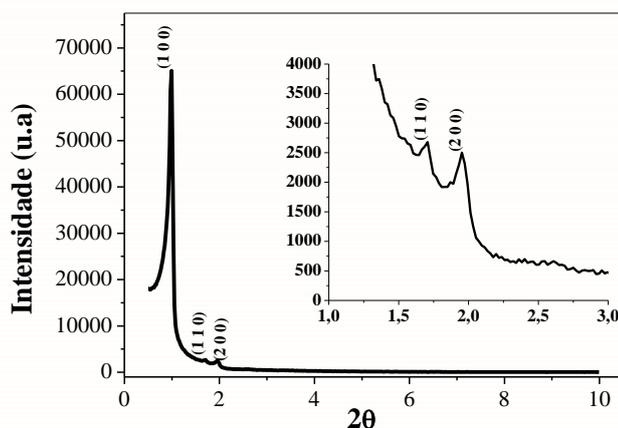
Atualmente, diversos autores tem sintetizado materiais micro-mesoporosos. Santana *et al.* (2015) desenvolveram o material micro-mesoporoso do tipo (ZSM-12 / MCM-41) a partir da dissolução parcial da zeólita ZSM-12 em meio alcalino, seguida de recristalização da estrutura híbrida. Sobrinho *et al.* (2019) sintetizaram o material micro-mesoporoso (H-ZSM-5 / SBA-15) utilizando diferentes proporções em massa da fase microporosa em relação a fase mesoporosa (25:75, 50:50 e 75:25), sendo evidenciado a influência destas proporções nas propriedades texturais de área superficial e volume de poro do material.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização da peneira molecular SBA-15

O difratograma de raios-X da SBA-15 é apresentado na Figura 1.

**Figura 1.** Difratograma de raios-X da peneira molecular SBA-15.

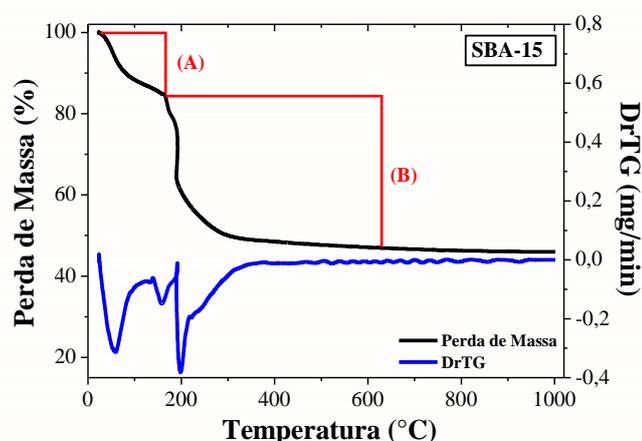


A identificação dos planos cristalográficos de índices de Miller (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0) dentro do intervalo de 2θ de (0,5 - 3,0°) na Figura 1 comprova a existência de uma estrutura com plano de simetria  $P_{6mm}$ , sendo este associado à estruturas de ordenamento hexagonal. A

presença do pico característico (1 0 0) entre o intervalo de  $2\theta$  ( $0,75 - 1,0^\circ$ ) indica a obtenção de um material de estrutura bem definida. Além dos poros 2D estruturados hexagonalmente revelados nos planos em ângulos baixos, nenhum padrão de difração pode ser identificado em ângulos elevados devido à natureza amorfa de suas paredes.

As curvas da análise termogravimétrica e diferencial para a peneira molecular SBA-15 são observadas na Figura 2.

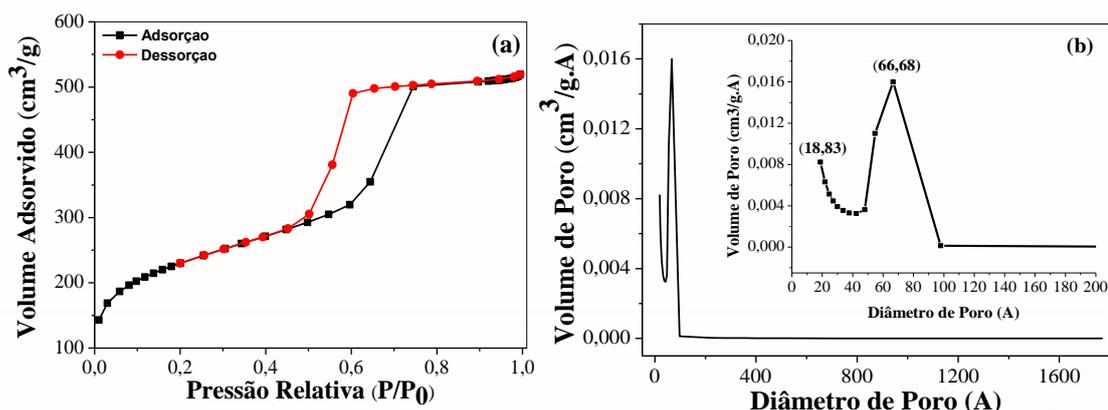
**Figura 2.** Termograma da peneira molecular mesoporosa SBA-15.



O evento (A), no intervalo de temperatura entre 26 e 166 °C está associado à perda de massa da água fisisorvida nas cavidades dos poros e materiais voláteis como o etanol, com uma perda de massa de 15%. O evento (B), no intervalo de temperatura entre 166 e 630 °C está associado à decomposição do direcionador estrutural P123, com uma perda de massa de 38%.

As isotermas de adsorção/dessorção e a distribuição de diâmetro de poros da SBA-15 são apresentados na Figura 3.

**Figura 3.** (a) Isoterma de (adsorção / dessorção) e (b) distribuição de tamanho de poros da SBA-15.



Na Figura 3 (a) é possível identificar a isoterma como sendo do tipo IV, característica de materiais com propriedades mesoporosas. Além disto, observa-se a presença de uma histerese do tipo H1, característica de materiais que apresentam sistema de mesoporos cilíndricos e de tamanho uniforme, ou seja, formados a partir de aglomerados ou agregados de partículas com forma esferoidais com poros de tamanho uniforme.

Na Figura 3 (b) observa-se uma distribuição de tamanho de poros do tipo bimodal, com a predominância de poros na faixa correspondente aos mesoporos ( $20 < d_p < 500 \text{ \AA}$ ). A maior parcela do volume de poros do material mostra-se associada aos mesoporos com diâmetro de  $66,68 \text{ \AA}$ , pico máximo da distribuição. Observa-se também um volume de poros associado à parcela microporosa do material, representado pelo pico em  $18,83 \text{ \AA}$ .

Os parâmetros texturais da peneira molecular SBA-15 são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Parâmetros texturais da peneira molecular SBA-15.

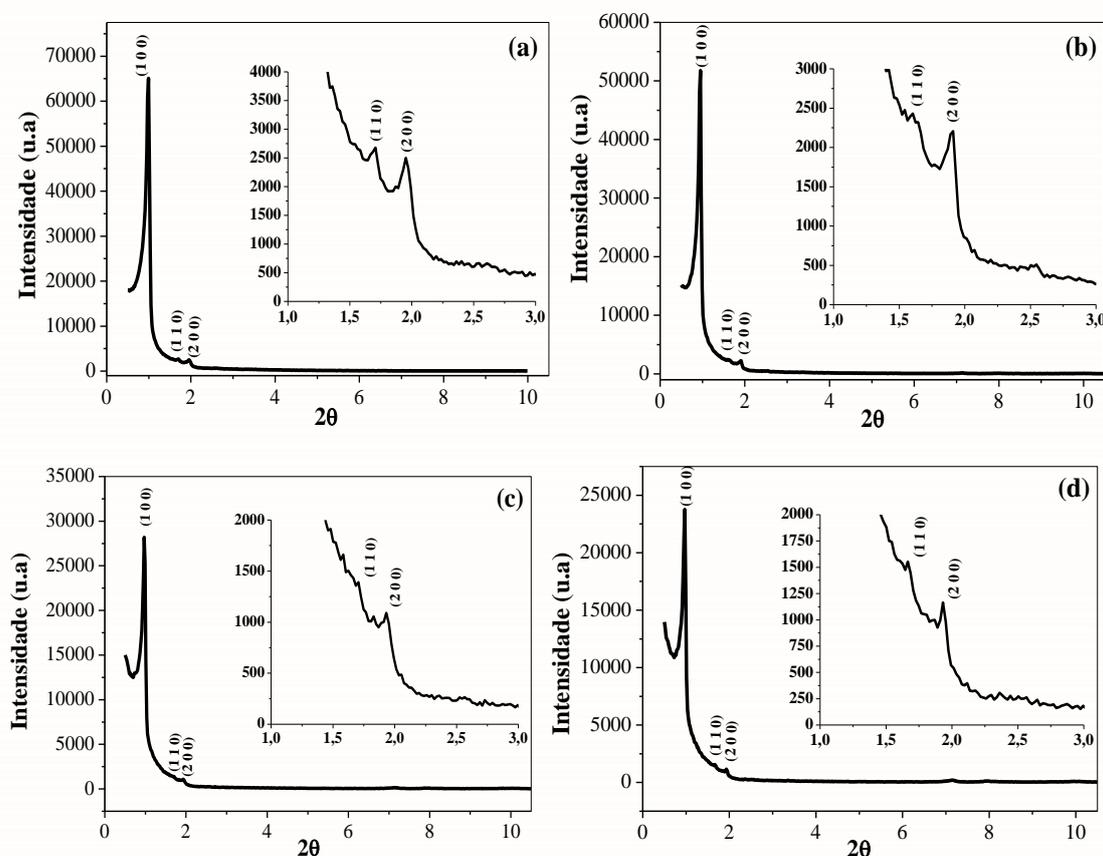
<b>Peneira molecular</b>	<b>S<sub>BET</sub></b> <b>(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>S<sub>micro</sub></b> <b>(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>S<sub>meso</sub></b> <b>(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>total</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>V<sub>micro</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>V<sub>meso</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>
SBA-15	815	224	590	0,75	0,10	0,65
SBA-15 (COSTA, 2015)	934	92	842	1,00	0,03	0,97

A partir da Tabela 1, constata-se a propriedade mesoporosa do material, com 72,43% da área superficial e 86,95% do volume de poros associada à sua estrutura mesoporosa.

#### Caracterização dos materiais micro-mesoporosos MCM-22/SBA-15

Os difratogramas dos materiais micro-mesoporosos 1MMP, 3MMP e 5MMP, no intervalo de  $2\theta$  de  $(0 - 10^\circ)$  são apresentados na Figura 4, objetivando a identificação dos picos característicos referentes à peneira molecular SBA-15.

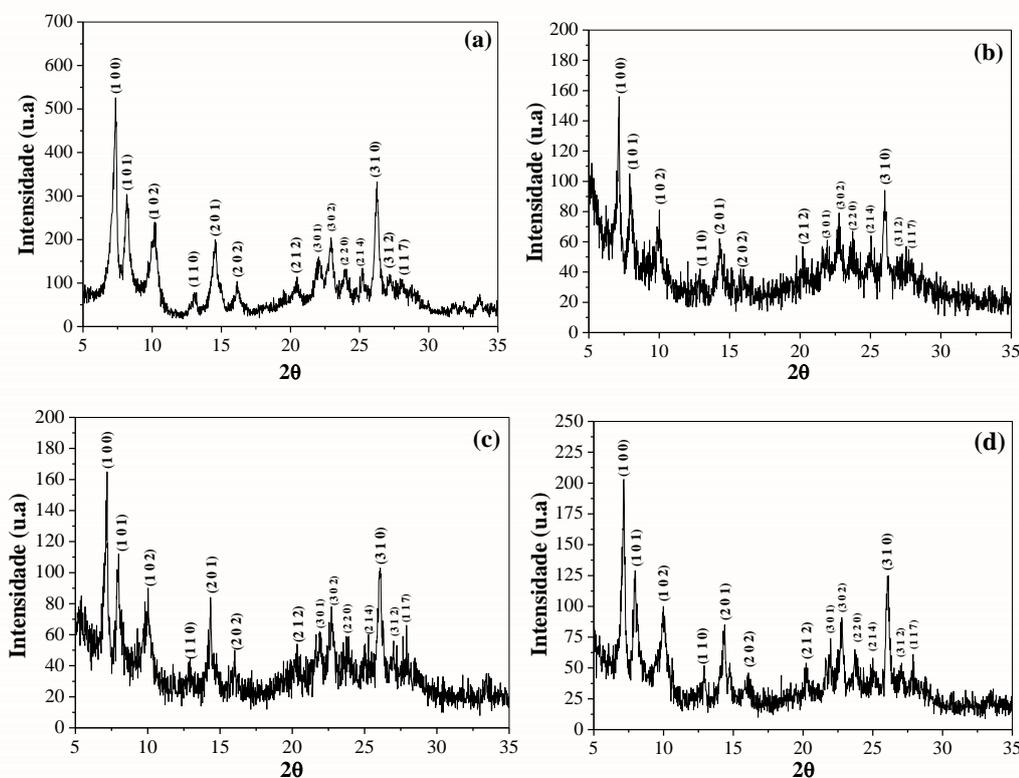
**Figura 4.** Difratoogramas a) da peneira molecular SBA-15 e dos materiais micro-mesoporosos b) 1MMP c) 3MMP e d) 5MMP.



A partir da Figura 4, observa-se um comportamento semelhante no que diz respeito à diminuição da intensidade dos picos (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0) com o aumento da quantidade de MCM-22 adicionada, verificando uma redução na propriedade estrutural mesoporosa associada à SBA-15. Tal fato está associado a um maior depósito da fase microporosa na superfície dos cristalitos dos materiais micro-mesoporosos (XUE *et al.*, 2010).

Na Figura 5 são apresentados os difratogramas dos materiais micro-mesoporosos 1MMP, 3MMP e 5MMP, no intervalo de  $2\theta$  de (5 - 35°), objetivando a identificação dos picos característicos da MCM-22.

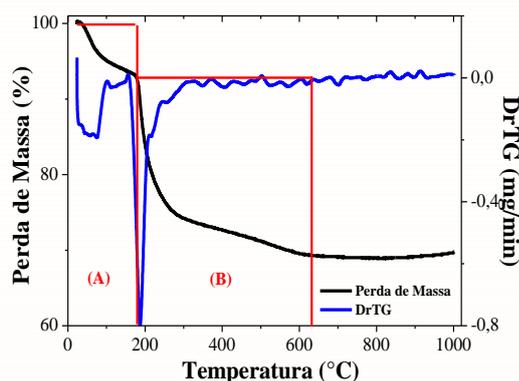
**Figura 5.** Difratogramas a) da zeólita MCM-22 e dos materiais micro-mesoporosos b) 1MMP c) 3MMP e d) 5MMP.



Na Figura 5 observa-se que os picos característicos da MCM-22 podem ser identificados em todos os materiais micro-mesoporosos sintetizados, sendo melhor definidos e mais intensos na medida que uma maior quantidade de MCM-22 é adicionada no gel de síntese da SBA-15, enfatizando que independente do percentual de zeólita adotado para a síntese do material micro-mesoporoso não houve deslocamento dos picos referentes a fase microporosa MCM-22 ao longo de  $2\theta$ .

As curvas da análise termogravimétrica e diferencial para os materiais micro-mesoporosos são observadas na Figura 6.

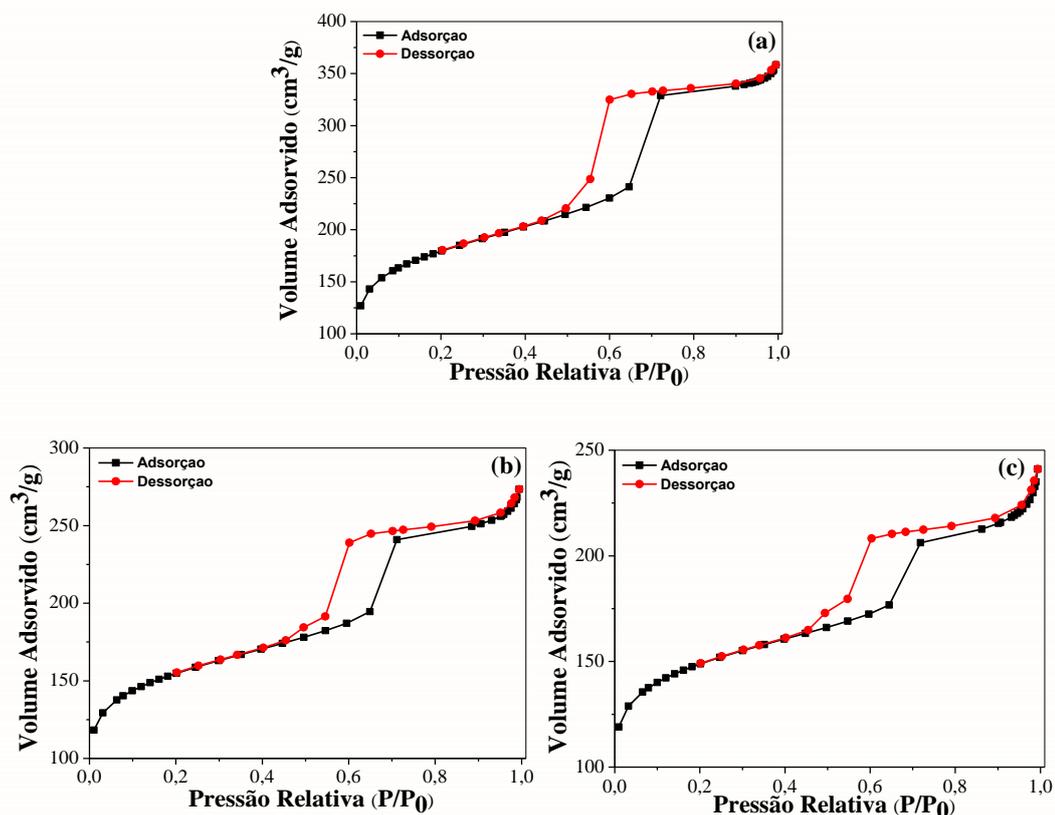
**Figura 6.** Termograma dos materiais micro-mesoporosos (MMP).



A partir da Figura 6 observa-se que os materiais micro-mesoporosos apresentaram dois eventos de perda de massa. O primeiro evento no intervalo entre 26 e 174 °C apresentou uma perda de 8% associada à água fisisorvida e demais adsorvatos presentes nas cavidades do material. O segundo evento no intervalo entre 174 e 635 °C apresentou uma perda de 22% associada à remoção dos íons da cadeia alquílica do direcionador estrutural (P<sub>123</sub>). Estes eventos estão em conformidade com Araújo e Jeroniec (1999); Quintella *et al.* (2012).

As isotermas de adsorção / dessorção dos materiais micro-mesoporosos são apresentadas na Figura 3.

**Figura 7.** Isotermas de adsorção / dessorção dos materiais micro-mesoporosos a) 1MMP, b) MMP e c) 5MMP.



A partir da Figura 7, observa-se que as isotermas dos materiais micro-mesoporosos mostram-se similares à isoterma associada à SBA-15, do tipo IV e histerese H<sub>1</sub>, associada à materiais com predominância de mesoporos com tamanho uniforme. Observa-se, entretanto, que com a adição de MCM-22, ocorre uma diminuição da capacidade de adsorção, podendo ser constatado a partir da verificação dos valores do eixo de volume adsorvido. A capacidade de

adsorção mostra-se uma propriedade importante para a ocorrência e velocidade de reações catalíticas. Quanto maior o volume específico de adsorção do material, mais moléculas reagentes poderão ser adsorvidas e com o aumento da concentração dos reagentes maior será a velocidade de reação. Dentre os catalisadores micro-mesoporosos, o 1MMP, foi aquele que apresentou a isoterma mais semelhante àquela da SBA-15 e maior capacidade de adsorção.

Os parâmetros texturais dos materiais micro-mesoporosos 1MMP, 3MMP e 5MMP, assim como os da peneira SBA-15 e da zeólita MCM-22 são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Parâmetros texturais da MCM-22, da SBA-15 e dos materiais micro-mesoporosos.

Material	$S_{BET}$ $\left(\frac{m^2}{g}\right)$	$S_{Micro}$ $\left(\frac{m^2}{g}\right)$	$S_{Meso}$ $\left(\frac{m^2}{g}\right)$	$V_{Total}$ $\left(\frac{cm^3}{g}\right)$	$V_{Micro}$ $\left(\frac{cm^3}{g}\right)$	$V_{Meso}$ $\left(\frac{cm^3}{g}\right)$
SBA-15	815,30	224,77	590,53	0,746	0,097	0,648
MCM-22	356,92	254,37	102,55	0,223	0,118	0,105
1MMP	623,90	274,09	349,81	0,511	0,124	0,387
3MMP	532,82	288,20	244,62	0,384	0,132	0,252
5MMP	507,99	315,79	192,20	0,336	0,146	0,190

Através da análise dos parâmetros texturais da Tabela 2 observou-se que com o aumento do teor de zeólita MCM-22 houve uma redução dos parâmetros texturais de área específica de BET e volume total de poros. Isto pode ser explicado pelo fato da zeólita se depositar na superfície do material micro-mesoporoso conforme já foi identificado nos difratogramas de raios-X.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos difratogramas verificou-se que o método de semente seguido de uma recristalização pode ser utilizado para obtenção de materiais micro-mesoporosos do tipo MCM-22/SBA-15. Os termogramas evidenciaram a temperatura de 550 °C para decomposição dos direcionadores orgânicos estruturais. A partir da análise textural evidenciou-se uma redução dos parâmetros texturais de área superficial e volume de poros das estruturas micro-mesoporosa com o aumento do percentual de zeólita à deposição da MCM-22. As isotermas de adsorção

dos materiais micro-mesoporosos apresentaram comportamentos típicos de materiais mesoporosos.

## AGRADECIMENTOS

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

## REFERÊNCIAS

ARAÚJO, A. S.; JARONIEC, M. Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis. **Termochimica acta**, v.363, p.175-180, 2000.

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

COSTA, F.O.; MISAEL, C. G. A; SILVA, A. M; SOUSA, B. V. Textural analysis of SBA-15 molecular sieve using ethanol as co-solvent. **Adsorption (Boston)**, v. 21, p. 671-676, 2015.

HE, N.; XIE, H.; DING, Y. A theoretical study on the adsorption of an all-metal aromatic molecule  $\text{Na}_2\text{Al}_4$  on MCM-22 zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 130, p. 67-75, 2010.

LU, B.; WU, Z.; MA, L.; YUAN, X. Phosphotungstic acid immobilized on sulphonic-acid-functionalized SBA-15 as a stable catalyst for the esterification of cyclohexene with formic acid. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 88, p. 1-7, 2018.

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

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 358-364, 2006.

MIKHEEVA, N. N.; ZAIKOVSKII, V. L.; MAMONTOV, G. V. Synthesis of ceria nanoparticles in pores of SBA-15: Pore size effect and influence of citric acid addition. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 277, p. 10-16, 2019.

QUINTELLA, S.A.; SABOYA, R. M. A.; SALMIN, D.C.; NOVAES, D. S.; ARAÚJO, A.S.; ALBUQUERQUE, M. C. G.; JR, C. L. C. Transesterification of soybean oil using ethanol and mesoporous silica catalyst. **Renewable Energy**, v.38, p.136 – 140, 2012.

SANTANA, J. C.; MACHADO, S. W.; SOUZA, M. J.; PEDROSA, A. M. Desenvolvimento de materiais híbridos micro-mesoporosos do tipo ZSM-12/MCM-41. **Química Nova**, v. 38, p. 321-327, 2015.

SOBRINHO, R. A. L.; ANDRADE, G. R. S.; COSTA, P. L.; SOUZA, M. J. B.; SOUZA, A. M. G. P.; GIMENEZ I. F. Ordered micro-mesoporous carbon from palm oil cooking waste via nanocasting in HZSM-5/SBA-15 composite: Preparation and adsorption studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 362, p. 53-61, 2019.

TAGUCHI, A.; SCHUTH, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.77, n.1, p.1-45, 2005.

WANG, Y.; CUI, D.; LI, Q. Synthesis, characterization and influence parameters on the overgrowth of micro/mesoporous Y-zeolite-MCM-41 composite material under acidic conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, p.503–510, 2011.

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, n.12, p.95-99, 2010.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, p. 6024-6036, 1998.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **Science**, v. 279, p. 548-552, 1998a.