

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de P&D em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL MICRO-MESOPOROSO

AUTORES:

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

INSTITUIÇÃO:

Bolsista CAPES, vitoriaqil14@gmail.com, ¹Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campus Campina Grande.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 9º PDPETRO.

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL MICRO-MESOPOROSO

Abstract

Catalysis is a comprehensive area that includes the development of catalysts with higher catalytic activity that aim to meet the operational conditions of the refining, petrochemical and biofuel processes. However, the concentration of the reactants, medium pH, agitation, time and temperature, can affect the formation of the porous structures of these catalysts. In aqueous medium the directing agent tends to organize itself forming spherical micelles. The objective of this work was to evaluate the influence of temperature on the formation of the crystalline structure of the mesoporous phase of MCM-22 / MCM-41 micro-mesoporous material. The MCM-22 precursor was obtained by the static hydrothermal method and the zeolitic form obtained after activation by calcination, to obtain the MCM-22 / MCM-41 material the zeolite was dissolved in a solution of 10% cetyltrimethylammonium with stirring at different temperature conditions. The synthesized materials were characterized by thermal, structural, morphological and textural properties. The thermogram showed the structural conductor decomposition (CTABr) and determined the activation conditions by calcination of the synthesized material. By means of the X-ray diffractograms, it was possible to identify the mesoporous phase attributed to the MCM-41 molecular sieve with the reflection (0 0 1) and (1 1 0) peaks and the microporous phase related to the MCM-22 zeolite, Synthesized at room temperature showed a greater structural organization. By means of the infrared absorption spectrum, it was possible to identify the bands related to the symmetrical and asymmetrical stretches of both materials. It was observed that the formation of the mesoporous phase around the MCM-22 zeolite was similar and the adsorption / desorption curves showed profiles of the mesoporous phase that were filled by the zeolite MCM-22. However, the increase in temperature in the CTABr dissolution process caused a reduction in the diameter, pore volume and in the surface area because it had a larger crystallite size in the mesoporous structure. Thus, the formation of the micro-mesoporous structure for both methodologies was favored at the ambient temperature condition.

Introdução

Materiais porosos são de grande interesse do ponto de vista científico e tecnológico buscando a interação entre as melhores características de sua superfície externa e interna com seus átomos, íons e moléculas. São exatamente essas interações que permitem a aplicação destes materiais em processos de separação por troca iônica, adsorção e catálise (PIRES, 2006).

Dentre as classes dos materiais porosos destacam-se as zeólitas microporosas da família MWW com seu membro mais representativo a zeólita MCM-22, do ponto de vista estrutural essa zeólita é caracterizada por sua porosidade complexa e incomum, devido à presença de dois tipos de poros, médios e grandes (BELIER, *et al.*, 2006). Essa zeólita é formada por cristais hexagonais finos, resultando na existência dos “cups”, originando os sítios ácidos fortes de Brønsted, tornando essa zeólita cataliticamente ativa (DU *et al.*, 2000; JUTTU e LOBO, 2000).

Uma nova família de peneiras moleculares mesoporosas ordenadas, designadas como M41S, foi descoberta pela Mobil Company em 1992 (BECK *et al.*, 1992), com diâmetro de poros entre 20 e 100 Å, conhecidas como peneiras moleculares mesoporosas. A MCM-41 é um dos membros dessa família, possui um arranjo hexagonal de poros de tamanho uniforme definido, com canais lineares construídos com uma matriz de sílica (BECK, *et al.*, 1992). No entanto, possui uma

estrutura neutra, com fraca acidez e baixa estabilidade, o que limita a sua aplicação na indústria e na catálise (JIANG *et al.*, 2012).

Na tentativa de minimizar as limitações impostas por ambos os materiais, tem-se desenvolvido um novo material que combine de forma satisfatória as melhores características da zeólita MCM-22 com as da peneira molecular MCM-41. Assim as propriedades desses materiais refletem um sinergismo entre as características individuais de cada material de partida (CORIOLANO *et al.*, 2013).

A combinação das estruturas inorgânicas é obtida de forma uniforme, pois a mistura dos componentes químicos ocorre em níveis moleculares homogêneos (nanômetro a sub-micrômetro), com teores abaixo de 5 % (SANTANA, 2014). Estes materiais apresentam estruturas, atividade e seletividade bem ordenadas para aplicação no processamento de moléculas volumosas (CORIOLANO *et al.*, 2013). O desenvolvimento desses novos materiais tem atraído a atenção considerável, devido a sua acidez e estabilidade térmica aliada ao sistema bimodal de poros, para isso tem-se desenvolvido varias rotas de síntese que alie a fase microporosa com a mesoporosa (ZHANG *et al.*, 2003).

Um dos precursores no desenvolvimento de materiais micro-mesoporosos foi Kloetstra, *et al.*, (1997) sintetizando o material H-ZSM-5/MCM-41. Já Yuping *et al.*, (2007), sintetizaram uma estrutura porosa, utilizando o precursor da zeólita MCM-22, com a MCM-41 obtendo assim o material do tipo MCM-22/MCM-41, ressaltando a importância do tratamento alcalino na síntese de estrutura cristalina. Song *et al.*, (2008) sintetizaram o material micro-mesoporoso do tipo ZSM-5/MCM-41 por meio do método hidrotérmico e avaliou o efeito da temperatura e a alcalinidade no processo de síntese.

Baseado nesse contexto, este trabalho teve como objetivo sintetizar o material micro-mesoporoso do tipo MCM-22/MCM-41 utilizando diferentes temperaturas de síntese.

Metodologia

Síntese do material micro-mesoporosos do tipo MCM-22/ MCM-41

Baseou-se nos procedimentos desenvolvido por Li *et al.*, (2012). Inicialmente tratou-se 2 g da zeólita MCM-22, com 25 mL de uma solução de cetiltrimetilamônio (CTABr), a 10 % em massa, permanecendo em agitação durante 60 minutos a 25 °C ou 60 °C. O material obtido foi inserido em cadinhos de teflon e acondicionadas em autoclaves para a completa recristalização em estufa por 7 dias a 110 °C. Após o período de cristalização em estufa o material foi lavado até pH 7, e seco em estufa a 60 °C por 24 horas. O material micro-mesoporoso foi aquecido até 200 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em N₂ por 1 hora, e depois a 550 °C a 2 °C.min⁻¹ por mais seis horas em ar sintético.

Caracterizações

Análise Termogravimétrica (TG/DTG): As inflexões foram obtidas utilizando um Simultaneous Measurements of Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis DTG-60H acoplado a um computador monitorado pelo *Software* TA-60 WS Collection Monitor. As amostras foram analisadas na escala de 30 a 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e uma taxa de fluxo de 50 mL/min, sob o ar. Difração de Raios-X (DRX): Os difratogramas obtidos pelo método do pó, utilizando um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , operando em uma tensão de 40 kV, corrente 30 mA, tempo por passo de 0,6 s com varredura 2 θ de 1,5 a 50°. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR): Os espectros de absorção na

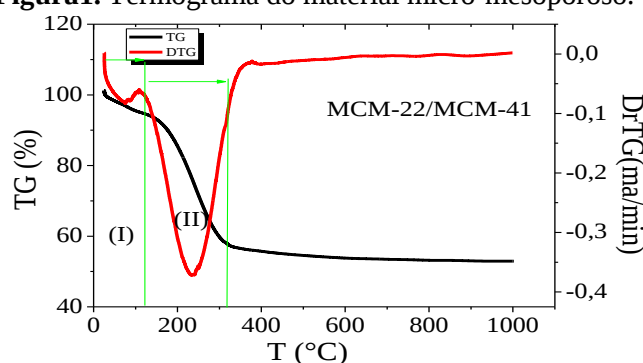
região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker FT-IR Vertex 70 em pastilhas de KBr e espectros registrados entre 4000 e 500 cm^{-1} . Microscopia eletrônica de varredura (MEV): As micrografias foram feitas utilizando o aparelho Shimadzu SSX-55, o qual possibilita a obtenção de imagens 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. Adsorção física de nitrogênio N_2 (BET): Os materiais sintetizados foram caracterizados por adsorção e dessorção de N_2 a aproximadamente 77 K, através do equipamento ASAP 2420 da Micromeritics. A adsorção de N_2 foi analisada pelo método do BET.

Resultados e Discussão

Termogravimetria (TG)

A curva de TG e de DrTG do material micro-mesoporoso é apresentada na Figura 1.

Figura1. Termograma do material micro-mesoporoso.



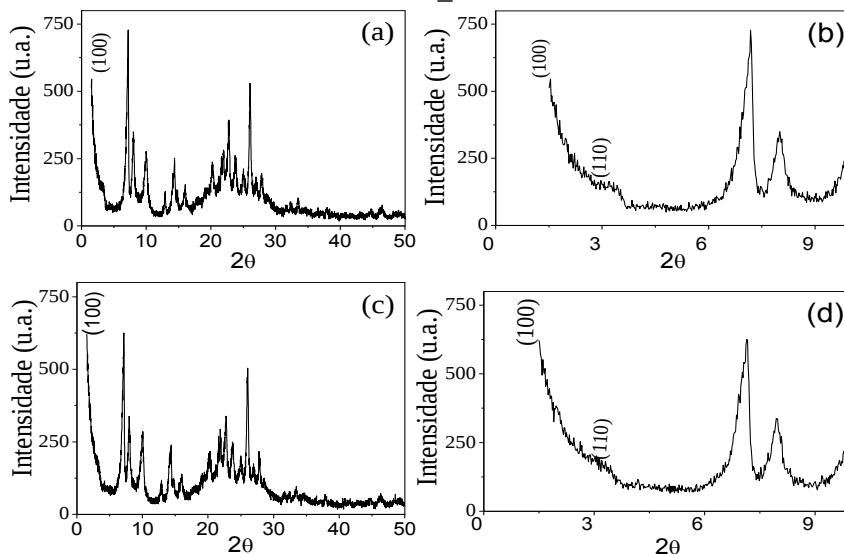
Observa-se na Figura 1 que o material micro-mesoporoso sintetizado apresentou curva termogravimétrica semelhante à peneira molecular mesoporosa MCM-41. Nesta curva podem ser observados dois eventos de perda de massa, o primeiro evento na faixa de 30 a 100 °C, atribuído à dessorção de água fisiossorvida nos poros do material e o segundo na faixa de 100 a 350 °C, atribuído à remoção dos íons direcionadores CTMA^+ , conforme foram observados por Fontes *et al.*, (2015).

Difratometria de raios-X

Na Figura 2 são apresentados os difratogramas de raios-X, dos materiais micro-mesoporosos sintetizados.

Nos difratogramas, Figura 2 (a, b, c, d) observam-se a formação da fase mesoporosa atribuída à peneira molecular da MCM-41 em união inorgânica com a fase zeolítica da MCM-22. A fase mesoporosa foi identificada pelos principais picos característicos em $2\theta = 1,5^\circ$ a $6,0^\circ$ nos planos (1 0 0) e (1 1 0), conforme foi relatado por Beck *et al.*, (1992). Já a identificação da fase microporosa foi em $2\theta = 6,0$ e 50° os quais estão de acordo com Lawton *et al.*, (1996).

Figura 2. Difratogramas de raios-X dos materiais micro-mesoporosos: (a, b) MMP_t25; (c, d) MMP_t60.

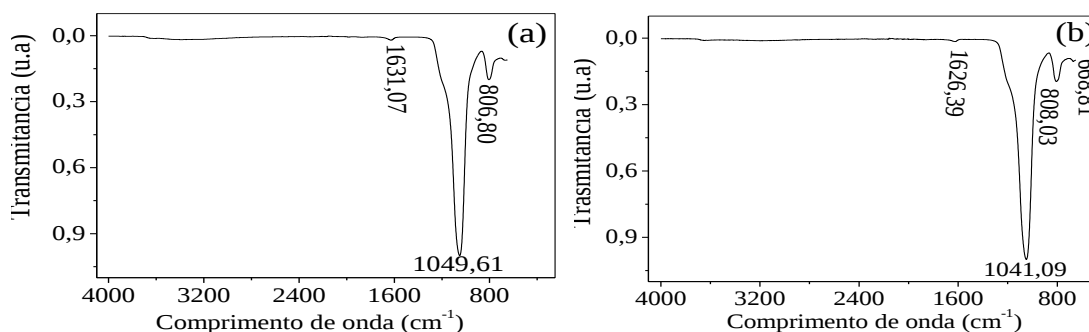


As Figuras 2 (a e b) mostram que a diminuição da temperatura favoreceu a organização da estrutura mesoporosa, no entanto a diferença de temperatura não interferiu na organização cristalina da fase microporosa da zeólita MCM-22. De acordo com Chen *et al.* (1997) para uma mesma composição do meio reacional, ao se aumentar a temperatura de síntese, aumenta a distância interplanar da MCM-41 formada. Os autores também observaram que o ordenamento da estrutura é maior para amostras sintetizadas a temperaturas mais baixas.

Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

A Figura 4 apresenta os espectros de infravermelho para a zeólita MCM-22 e para o material micro-mesoporoso.

Figura 4. Espectros de FTIR dos materiais; (a) MCM-22 e (b) MCM-22/MCM-41.



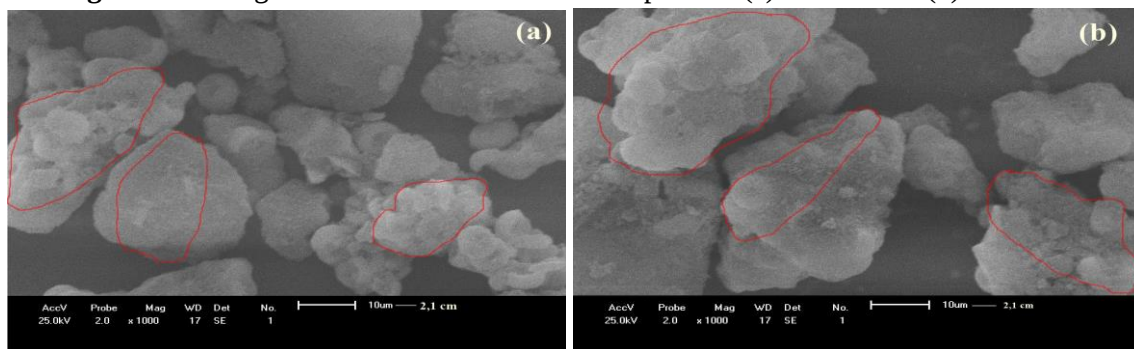
Os espectros de infravermelhos são apresentados na Figura 4 (a e b), os quais se observam que não houve o aparecimento de bandas específicas do direcionador orgânico estrutural CTABr da fase mesoporosa e do HMI da fase microporosa nas regiões em 3700 e 2500 cm^{-1} , indicativo da dessorção dos materiais orgânicos. As vibrações intrínsecas dos tetraedros TO_4 não são sensíveis as modificações estruturais, porém fornecem as bandas internas ou bandas intratetraedros em 1041, 805 e 668 cm^{-1} ,

essas bandas são características de cada material de partida. Segundo Garcia (2008) a identificação desses tetraedros são úteis no estudo das estruturas porosas.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 4 são apresentadas as micrografias dos materiais micro-mesoporosos sintetizados.

Figura 6. Micrografias dos materiais micro-mesoporosos (a) MMP-t25 e (b) MMP-t60.



As estruturas micro-mesoporosas apresentadas na Figura 6 (a e b) apresentaram aglomerados de partículas esféricas de tamanhos médios de 39,84 μm e 37,14 μm , respectivamente. É possível observar que a fase mesoporosa pertencente à peneira MCM-41 está sendo construída ao redor dos cristais da zeólita MCM-22 e que a MCM-22 exibe uma morfologia com partículas esféricas, compatível com o padrão relatado por He *et al.*, (2013).

Adsorção Física de N_2 (Método do BET)

Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros texturais dos materiais micro-mesoporosos.

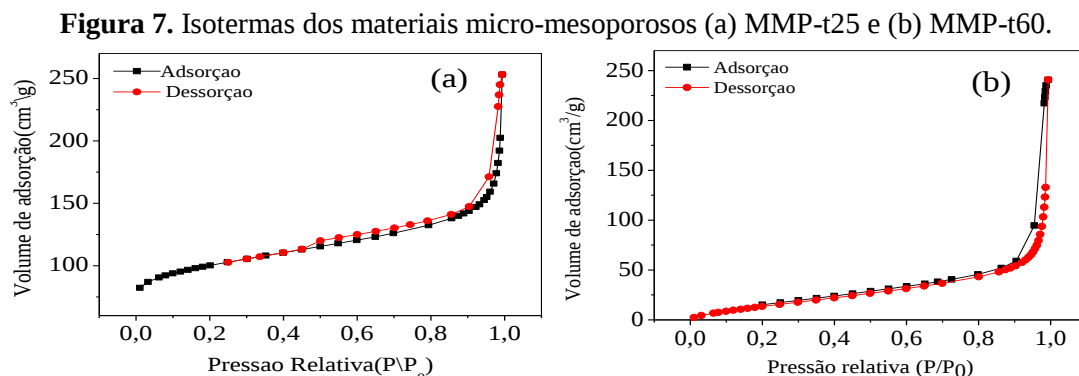
Tabela 1. Parâmetros texturais dos materiais micro-mesoporosos.

Materiais	A_{BET} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	D_p (Å)
MCM-22	492,65	0,378	15,33
MMP_t25	343,21	0,351	32,85
MMP_t60	63,95	0,178	99,92

Através da Tabela 1 observa-se que o material micro-mesoporoso obtido a temperatura ambiente possui maior área superficial e volume de poro, porém com menor diâmetro de poro em relação ao material sintetizado na temperatura de 60 $^{\circ}\text{C}$. De acordo com Wanderson, (2006) o tratamento térmico aplicado no CTABr tem por intuito solubilizar o tensoativo a uma determinada temperatura chamada de “temperatura de Kroff” e em solução o agente direcionador tende a se

organizar formando micelas esféricas, a formação dessas micelas depende da concentração, temperatura e do tipo de solvente (polar ou apolar).

A Figura 7 apresenta as isotermas de adsorção de N₂ para os materiais micro-mesoporosos sintetizados.



As isotermas, Figura 7(a e b), são do tipo IV, características de materiais mesoporosos ordenados, com a presença de um loop de histerese do tipo H2. Observa-se na isoterma, Figura 7(b), que ocorreu a diminuição do loop de histerese, este fato está relacionado ao recobrimento parcial da multicamada na faixa de $P/P_0 = 0,45-0,9$, devido a este material apresentar poros mais rasos e largos, conseqüentemente um menor número de poros.

Conclusões

Por meio do termograma verificou-se a decomposição do direcionador orgânico para o material micro-mesoporoso, tal fato foi confirmado pela ausência de bandas específicas de direcionadores nos espectros dos materiais sintetizados. Os difratogramas mostraram os picos referentes à formação das estruturas micro-mesoporosas e as micrografias apresentaram aglomerados da peneira molecular mesoporosa MCM-41 sendo constituído em torno da zeólita MCM-22. Os parâmetros texturais e as isotermas confirmaram a obtenção da estrutura micro-mesoporosa, sendo o material sintetizado a temperatura ambiente a condição mais favorável na obtenção do material micro-mesoporoso.

Agradecimentos

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

Referências Bibliográficas

BACHARI K; GUERROUDJ, R. M. **Catalytic behavior of gallium-containing mesoporous silicas (MCM-41) in the acetylation reaction. Kinetics and Catalysis.** vol. 53, N. 3, pp. 395-403, 2012.

BECK, J. S.; VARTULI, 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 templates.** Journal of the American Chemical Society, vol, 114, pp. 10834, 1992.

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, vol. 229, pp. 45-54, 2005.

CORIOLOANO, 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/Al-MCM-41 hybrid microporous material and application for pyrolysis of vacuum gasoil.** Microporous and Mesoporous Materials, vol.172, pp. 206-212, 2013.

CHEN, X; HUANG, L.; LI, Q. **Hydrothermal transformation and characterization of porous silica templated by surfactants.** Journals Physical. Chemistry.B. vol.101, pp. 8460-8467, 1997.

FONTES, B. S.M, MELO, D. M. A, COSTA, C.C, BRAGA, R.M, MELO, M.A.F, ALVES, J.A.B.L.R. **Comparison of kinetic study of CTMA⁺ removal of molecular sieve Ti-MCM-41 synthesized with natural and commercial silica.** Materials Research. vol. 18, pp.608-613, 2015.

GARCIA, R. A.; SERRANO, D. P.; OTERO, D. **Catalytic cracking of HDPE over hybrid zeolitic-mesoporous materials.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. vol.74, pp. 379-386, 2005.

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

KLOETSTRA, K. R.; ZANDBERGEN, H. W.; JANSEN, J. C.; BEKKUM, H. V. **Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasita.** Microporous Materials. vol.6, pp. 287-293, 1996.

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, pp. 152-159, 2013.

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

PIRES, C. T. G. V. M. T. **Síntese e caracterização de carbonos microporosos a partir da replicação dos zeólitos com estrutura FAU e MWW.** 2006, 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia química) - Universidade Estadual de Campinas, UEC, Campinas – SP.

TEIXEIRA, A. L. **Síntese e caracterização de material micro-mesoestruturado a partir de precursores microporosos.** 2013 90f, Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília UFB, Brasília – Distrito Federal.

JIANG, T, LIWEN QI, L, DING, M. J. H, LI, Y, TAO, Z, ZHAO, Q.Y, TAO, Z, ZHAO, Q. **Characterization of Y/MCM-41 composite molecular sieve with high stability from Kaolin and its catalytic property.** Applied Clay Science, pp. 32-40, 2012.

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

YUPING, L; WEI, Z; WANG XIAOLI; TAO, D; XIE K. **Synthesis of MCM-22/MCM41 composites with zeolite MCM-22 a precursor.** Elsevier B.V. All rights reserved 2007.