

## ESTUDO DA SÍNTESE DA ZEÓLITA MCM-71

Caroline Luvison, Marcelo L. Mignoni e Sibebe B. C. Pergher\*

Departamento de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Campus Erechim, Av. Sete de Setembro, 1621, 99700-000 Erechim – RS, Brasil

Recebido em 21/11/07; aceito em 24/7/08; publicado na web em 15/12/08

**STUDY OF MCM-71 ZEOLITE SYNTHESIS.** A new kind of material, denominated MCM-71, was synthesized and characterized by several complementary techniques: X Ray Diffractometry, textural analysis by nitrogen adsorption, Scanning electronic microscopy and infrared spectroscopy. MCM-71 zeolite was successfully synthesized by hydrothermal synthesis in the presence of triethanolamine. Mordenite phase as impurity was not detected, otherwise quartz was observed. The MCM-71 sample obtained presented a BET surface area of 20 m<sup>2</sup>/g in the as synthesized form and of 85 m<sup>2</sup>/g in protonic form. By SEM was observed crystals with rectangular shape with average size of 2 x 0,2 x 0,05 μm and this crystals were agglomerated in spherical particles with average diameter between 14 and 24 μm.

Keywords: MCM-71; zeolites; synthesis.

### INTRODUÇÃO

Zeólitas são compostos microporosos que apresentam um papel importante em vários áreas tecnológicas, principalmente como catalisadores.<sup>1,2</sup> As razões de seu êxito em catálise são sua alta área superficial, capacidade de adsorção, seus centros ácidos, tamanhos de seus canais e cavidades e sua seletividade de forma. Estas características fazem com que as zeólitas sejam materiais interessantes para serem utilizados também como trocadores iônicos, peneiras moleculares e adsorventes. Neste sentido é interessante sempre buscar novos materiais zeolíticos ainda pouco estudados.

A síntese da zeólita MCM-71 foi descrita recentemente.<sup>3,4</sup> Esse novo material possui um sistema de canais tridimensionais retos, de abertura elíptica, formados por 10 MR (0,65 x 0,43 nm) que são intersectados por outro sistema de canais senozoidais definidos por abertura de 8 MR (0,47 x 0,36 nm), Figura 1.

Este material foi sintetizado com uma relação Si/Al ~8, que faz que seja um catalisador interessante para reações ácido-base. Zeólitas de poros médios têm sido empregadas em reações que requerem seletividade de forma, tais como adição de amina no metanol para produzir monometilamina pela inibição da formação de di- e trimetilamina; em reações de isomerização de n-alcenos de frações leves de nafta para aumento da octanagem e, em reações de reforma catalítica do diesel pela remoção seletiva de parafinas de cadeias lineares para aumentar o índice de viscosidade do produto.<sup>5</sup>

O objetivo deste trabalho foi estudar a síntese e caracterização da zeólita MCM-71.

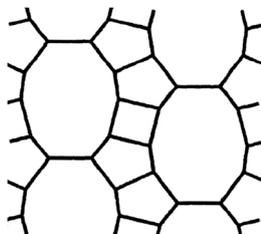


Figura 1. Esquema dos canais elípticos de 10MR<sup>3</sup>

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Síntese da MCM-71

A síntese da zeólita MCM-71 foi realizada seguindo o procedimento descrito na patente (US Pat. 6,645,462 e WO 03/097531)<sup>3,4</sup> empregando os seguintes reagentes: sílica coloidal (30%), Al(OH)<sub>3</sub>, KOH, trietanolamina (R) e H<sub>2</sub>O. O gel formado, possuindo a composição molar Si/Al<sub>2</sub> = 21 ; H<sub>2</sub>O/Si = 30; OH/Si = 0,375; K<sup>+</sup>/Si = 0,375; R/Si = 0,20, foi transferido para autoclaves de aço inoxidável com cobertura interna de Teflon e mantido a 160 °C por 15 dias e 180 °C por mais 5 dias. Após este período, o material foi separado por centrifugação e lavado até que a água de lavagem tivesse um pH inferior a 9,0.

A forma protonada do material, H<sup>+</sup>-MCM71, foi preparada por troca catiônica com uma solução 0,1 mol/L de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> a 80 °C por 3 h. A razão zeólita/solução empregada foi de 1 g de zeólita/100 g de solução. Os materiais preparados foram calcinados a 500 °C por 3 h (taxa de aquecimento 3 °C/min).

#### Caracterização dos materiais

Os materiais preparados foram caracterizados por diversas técnicas complementares: difração de Raios X, análise textural por adsorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho.

As análises de difração de raios X foram realizadas num difratômetro modelo D5000 (Siemens) utilizando filtro de Ni e radiação Cu- $\alpha$  ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ).

A caracterização textural dos materiais foi realizada utilizando um autosorb-1 da Quantachrome (Nova-2200e). Antes da análise, cerca de 100 mg de amostra foram tratadas a vácuo, a uma temperatura de 300 °C por 3 h. As medidas foram realizadas na temperatura do N<sub>2</sub> líquido.

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um microscópio MEV SSZ 550 Shimadzu e as amostras foram previamente recobertas com um filme de ouro.

A análise de espectroscopia no infravermelho foi realizada em um espectrofotômetro FTIR Shimadzu, modelo 8300. O espectro foi obtido com 32 varreduras e com 4 cm<sup>-1</sup> de resolução. Para a análise, a amostra foi preparada na forma de pastilhas de aproximadamente

\*e-mail: pergher@uri.com.br

2 mm de espessura e 5 mm de diâmetro. Uma diluição de cerca de 10% de amostra foi realizada com KBr.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises de difração de raios X mostraram que em 15 dias o material obtido era amorfo e que em 20 dias o material já apresentava cristalinidade e um difratograma típico da MCM-71.<sup>3,4</sup> A Tabela 1 apresenta a comparação do material sintetizado com o da literatura.<sup>3,4</sup> Observa-se boa concordância entre os sinais. Não se observa a fase mordenita ( $2\theta = 6,5; 8,6; 9,7; 13,4; 13,8; 19,6; 22,2; 25,6; 26,2; 27,6$ ) como impureza que, segundo a literatura, pode estar presente.<sup>3</sup> Entretanto, nota-se a presença de quartzo ( $2\theta \sim 27^\circ$ ).

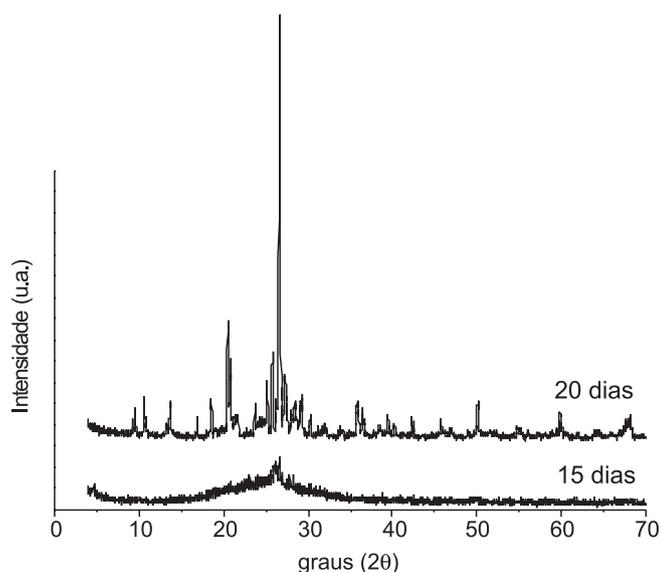


Figura 2. Difratograma das amostras preparadas em 15 e 20 dias

As isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  das amostras recém-sintetizada e da amostra que sofreu troca iônica com  $H^+$  estão representadas na Figura 3. No caso da MCM-71 recém-sintetizada, que possui íons  $K^+$  como compensadores de carga, obteve-se baixa adsorção de  $N_2$  indicando uma baixa acessibilidade desta molécula à superfície interna da estrutura zeolítica. Este fato ocorre também com outras estruturas zeolíticas, como por exemplo, a zeólita A, que na forma recém-sintetizada ( $Na^+$ -A) não possui acessibilidade às moléculas de  $N_2$ . Entretanto, quando a zeólita A é trocada com íons  $Ca^{+2}$  a estrutura fica acessível às moléculas de  $N_2$ .<sup>5,6</sup> Em virtude disso, realizou-se na MCM-71 uma troca catiônica com íons  $NH_4^+$  e através de posterior calcinação a  $500^\circ C$  obteve-se o material  $H^+$ -MCM-71. Este material apresentou um aumento na quantidade de nitrogênio adsorvida ao ser comparado com a MCM-71 recém-sintetizada. Isso ocorre porque a acessibilidade à estrutura interna aumenta com a diminuição do tamanho do cátion compensador de carga.

Através dos dados de adsorção calcularam-se a área superficial específica e os volumes de poros (Tabela 2). Observa-se um aumento na área superficial específica de 20 a  $85\text{ m}^2/\text{g}$ , devido ao aumento da microporosidade ao realizar-se a troca iônica com  $H^+$ . Ernst *et al.*<sup>7</sup> obtiveram valores de  $380\text{ m}^2/\text{g}$  para  $H^+$ -MCM-71. O baixo valor obtido para área superficial provavelmente se deve ao fato de a troca iônica com  $H^+$  não ter sido total. Não descartamos a possibilidade do material conter trietanolamina nos poros, que não tenha sido eliminada de forma definitiva. Também devemos levar em consideração a contribuição do quartzo.

As micrografias de MEV (Figura 4) apresentaram a morfologia do material MCM-71, onde se observam cristais retangulares aglomerados

Tabela 1. Comparação dos picos do difratograma da amostra sintetizada com os da literatura

Padrão [3,4]		MCM71 (20 dias)	
$2\theta$ ( $^\circ$ )	I Rel*	$2\theta$ ( $^\circ$ )	I Rel
9,23	w-s	9,24	w
9,51	w-s	9,54	w
10,58	m-s	10,59	m
13,61	w-m	13,60	m
16,83	w-m	16,79	w
18,50	m-s	18,51	m
21,23	vw-w	21,21	w
23,69	w-m	23,72	m
25,126	s-vs	25,14	s
25,793	s-vs	25,79	vs
26,576	w	26,03	#
28,39	vw-w	28,38	w
30,261	vw-w	30,28	w
48,98	vw	48,87	vw

(\*) vs = muito forte (80-100); s = forte (60-80); m = médio (40-60); w = fraco (20-40); vw = muito fraco (0-20); (#) ocorre sobreposição de picos com o do quartzo

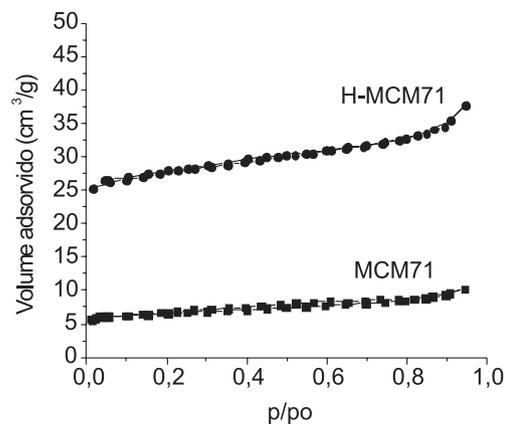


Figura 3. Isotermas de adsorção de  $N_2$  da MCM-71 e da H-MCM-71

Tabela 2. Área superficial específica e volume de poros calculados a partir dos dados de adsorção/dessorção de  $N_2$

Amostra	$A_{BET}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{TOTAL}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{Micro}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
MCM-71	20,64	0,016	0,007
H-MCM-71	85,68	0,058	0,035

formando esferas. Os aglomerados possuem diâmetro de 14 a  $24\ \mu\text{m}$ . Os cristais possuem um tamanho médio de  $2 \times 0,2 \times 0,05\ \mu\text{m}$ . Este tamanho é muito inferior ao encontrado por Ernst *et al.*,<sup>7</sup> de  $12 \times 8 \times 4\ \mu\text{m}$ .

A Figura 5 apresenta o espectro de refletância difusa na região do infravermelho. A banda a  $3600\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à combinação de vibrações simétricas e antissimétricas do OH da molécula de água ou pode ser devido a vibrações de moléculas de água localizadas em duas posições diferentes na cavidade da zeólita.<sup>8</sup> A banda a  $1630\text{ cm}^{-1}$  observada refere-se à interação do OH com o oxigênio da estrutura zeolítica. Entre  $300$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$  observam-se vibrações referentes à

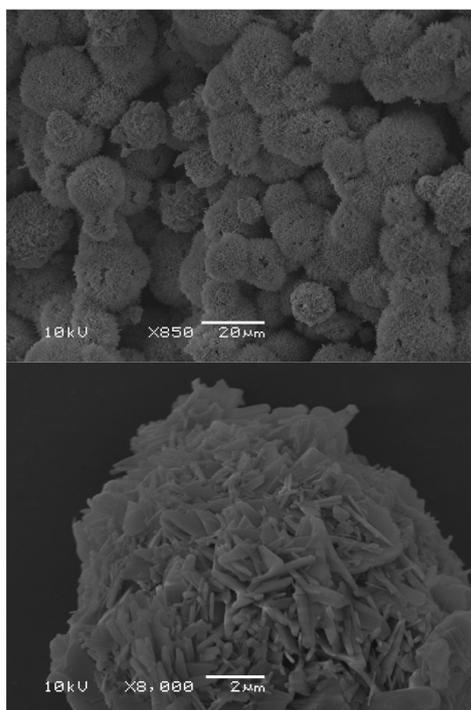


Figura 4. Fotografias de MEV da MCM-71

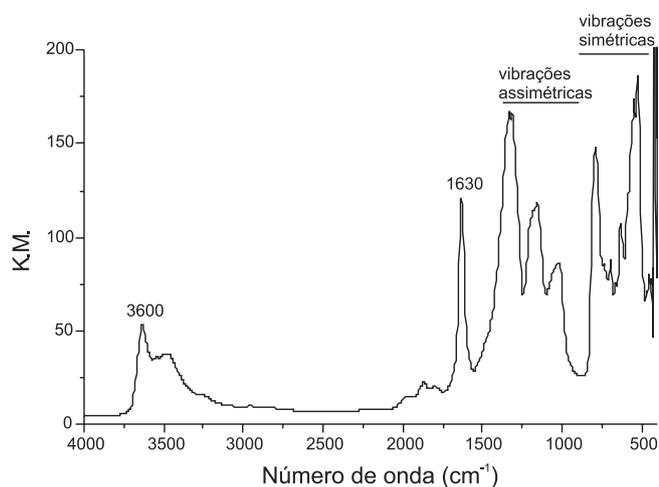


Figura 5. Espectro no infravermelho da amostra MCM-71

estrutura zeolítica. Segundo a correlação FKS<sup>6</sup> podem-se classificar as vibrações estruturais e obter informações sobre modificações estruturais. Entretanto, como na literatura não foi apresentado o espectro de infravermelho da MCM-71, fica difícil obter informações da estrutura e observar possíveis modificações. Por trabalhos anteriores em outras estruturas zeolíticas,<sup>6</sup> sabe-se que vibrações assimétricas ocorrem entre 950 e 1250  $\text{cm}^{-1}$  e vibrações simétricas entre 650 e 950  $\text{cm}^{-1}$ . No material MCM-71 sintetizado, observamos a 1030  $\text{cm}^{-1}$  uma vibração assimétrica referente à vibração  $\text{TO}_4$  insensível à estrutura e uma outra vibração assimétrica a 1175  $\text{cm}^{-1}$  referente à vibração de ligação de tetraedros  $\text{TO}_4$  sensíveis à estrutura. Entre 300 e 650  $\text{cm}^{-1}$  observam-se bandas referentes à vibração da estrutura, que no caso da MCM-71 fica difícil de classificar por ser um material novo. Outras estruturas associam estas vibrações a anéis duplos de 6 membros, a aberturas de poros, etc.<sup>6</sup>

## CONCLUSÕES

A zeólita MCM-71 foi sintetizada com sucesso através da síntese hidrotérmica na presença de trietanolamina. Não foi detectada a fase mordenita como impureza, entretanto observa-se quartzo. A zeólita MCM-71 apresentou uma maior acessibilidade quando na forma protônica, sendo possivelmente adequada para o emprego em catálise.

## AGRADECIMENTOS

À URI – Campus Erechim e ao CNPq pelo auxílio financeiro e ao Laboratório de Difração de raios-X – UFRGS pelas análises de DRX.

## REFERÊNCIAS

1. Braga, A. A. C.; Morgon, N. H.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 178.
2. Luna, F. J.; Ulf, S.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 885.
3. Dhingra, S.; *US Pat.* 6,645,462 **2003**.
4. Dhingra, S.; Sherer, E. F.; *WO 03/097531* **2003**.
5. Rigo, R. T.; Luvison, C.; Pergher, S.; *Resumos da 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Águas de Lindóia, Brasil, 2007.
6. Giannetto, G.; Montes, A.; Rodríguez, G.; *Zeólitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*, EdIt: Caracas, 2000.
7. Ernst, S.; Hartmann, M.; Tontisirin, S.; Böhlmann, W.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2005**, *158*, 1287.
8. Hunger, J.; Beta, I. A.; Bolhlig, H.; Ling, C.; Jobic, H.; Hunger, B.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 342.