

Preparação e caracterização da zeólita MCM-36

Sibele Berenice Castellã Pergher^{1*}, Avelino Corma² e Vicente Fornés²

¹Departamento de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Campus Erechim, Av. Sete de Setembro, 1621, Caixa Postal 743, 99700-000, Erechim, Rio Grande do Sul, Brasil. ²Instituto de Tecnología Química, Universidade Politècnica de Valencia, Avenida. de los Naranjos, s/n, 46022, Valencia, Espana. *Autor para correspondência. email: pergher@uricer.edu.br

RESUMO. Preparação e caracterização da zeólita MCM-36. A zeólita MCM-36 foi preparada com relação molar inicial de Si/Al de 50, e zeólita MCM-22 com relação molar Si/Al de 50 foi preparada para critérios de comparação. Ambas as zeólitas foram caracterizadas por diversas técnicas: Análises Químicas por Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA); Difração de Raios X (DRX); Análises Texturais por Adsorção de N₂ e Ar; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria no Infravermelho (IV). O material MCM-36 é obtido pela pilarização do precursor da zeólita MCM-22 com silício. Foi observado que o processo de pilarização proporcionou um aumento do espaçamento basal de 27,5 para >45Å e da superfície específica de 430 para 810m²/g. O material MCM-36 é constituído por lâminas, com um sistema de poros de canais sinusoidais de 10MR, separadas por pilares que dão lugar à formação de mesoporos adicionais em uma ampla faixa com cerca de 25Å.

Palavras-chave: MCM-22, MCM-36, zeólitas, material pilarizado.

ABSTRACT. Preparation and characterization of MCM-36 zeolite. MCM-36 zeolite was prepared with initial Si/Al molar ratio of 50. The MCM-22 zeolite with Si/Al ratio of 50 was prepared for comparison. Both zeolites were characterized by several techniques: Chemical Analysis by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), X-Ray Diffraction (XRD), Textural Analysis by N₂ and Ar Adsorption, Scanning Electronic Microscopy (SEM) and Infrared Spectrometry (IR). The MCM-36 material is obtained from pillarization of the MCM-22 zeolite precursor material with Si. It was observed that pillarization process provided an increase of basal spacing from 27,5 to > 45 Å and of specific superficial area from 430 to 810m²/g. The MCM-36 material is formed by layers, with a porous system formed by sinusoidal channels of 10MR, separated by pillars that provide a formation of additional mesoporous in a range of 25 Å.

Key word: MCM-22, MCM-36, zeolites; pillared material.

Introdução

As zeólitas são aluminosilicatos cristalinos com uma estrutura formada pela combinação tridimensional de tetraedros TO₄ (T = Si, Al) unidos entre si através de átomos de oxigênio. A fórmula estrutural das zeólitas pode ser expressa como (Breck, 1974): M_{x/n}[(AlO₂)_x (SiO₂)_y] · w H₂O; e que: M = cátion trocável; n = valência do cátion; (x+y) = número total de tetraedros por célula unitária e w = número de moléculas de água.

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares, nos quais se encontram moléculas de água, adsorvatos e cátions compensadores de carga (carga negativa criada pela presença de AlO₄⁻ na estrutura). Os canais e as

cavidades conferem às zeólitas uma estrutura porosa, a qual permite que esses materiais tenham uma superfície interna muito grande, quando comparada com a externa.

Alguns materiais zeolíticos passam por um intermediário laminar durante sua formação, evidenciado pelo seu difratograma de raios X. Picos de difração a baixos ângulos (2θ < 10°), observados em algumas zeólitas recém-sintetizadas ("as-synthesized"), mudam a ângulos mais altos (baixos espaçamentos) durante a calcinação, o que está de acordo com a condensação das lâminas, formando, assim, uma estrutura tridimensional.

Esses precursores zeolíticos laminares são candidatos atrativos para expansão (separação das lâminas) e pilarização (processo no qual são

colocados “pilares” entre as lâminas, mantendo-as separadas) e poderão ter características muito interessantes como lâminas microporosas além de atividade tipo zeolítica, unindo a suas propriedades como adsorventes mesoporosos.

Entre as zeólitas que possuem um precursor laminar, podem ser citadas a ferrierita, a MCM-22 e, provavelmente, a zeólita beta.

A MCM-22 é uma zeólita sintetizada em 1990 pela Mobil (Rubin e Chu, 1990). Leonowicz *et al.* (1994) propuseram dois sistemas de poros independentes para a zeólita MCM-22, ambos acessíveis por aberturas formadas por anéis de dez membros (10MR). Um dos sistemas de poros é definido por canais sinusoidais de 10MR e bidirecionais. O outro consiste em supercavidades com um diâmetro interno livre de 7,1 Å (anel de 12 membros, 12MR) e uma altura interna de 18,2 Å. As supercavidades estão interconectadas através de anéis duplos de 6 membros (D6R) e o acesso às supercavidades ocorre através de aberturas de 10MR. A Figura 1 ilustra esquematicamente a estrutura da MCM-22, na qual podem ser observados os dois sistemas de poros.

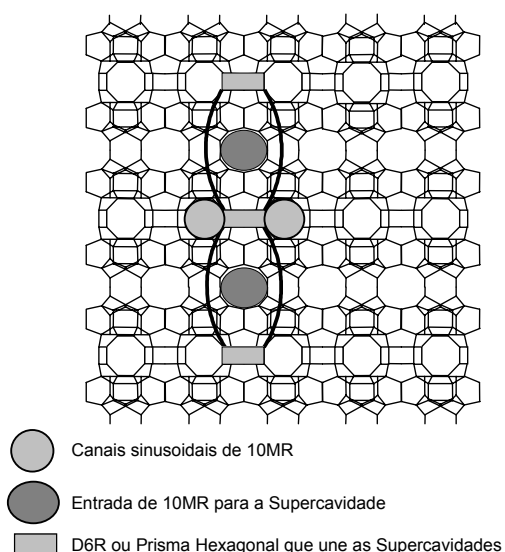


Figura 1. Esquema da estrutura da MCM-22.

Milini *et al.* (1995), demonstraram que o ERB-1 (borosilicato cristalino isoestrutural com a MCM-22) recém sintetizado, possui uma estrutura laminar e que, depois de calcinado, forma uma estrutura tridimensional.

Pesquisadores da Mobil (Kresge *et al.*, 1992) pilarizaram o precursor laminar da MCM-22 e obtiveram a estrutura MCM-36, na qual as cavidades de 18 x 7 Å não estão fechadas, mas sim

separadas em duas metades por pilares. Esse material conta com uma grande área superficial e um grande acesso às cavidades, mantendo o sistema de poros de 10MR.

O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar os materiais MCM-22 e MCM-36, partindo do mesmo precursor zeolítico laminar.

Material e métodos

Partindo do mesmo precursor zeolítico laminar, foram preparados dois materiais diferentes: MCM-22 e MCM-36.

Preparo do precursor zeolítico laminar

O precursor zeolítico laminar foi preparado utilizando-se: hexametilenimina; sílica (Aerosil 200); aluminato de sódio (56% Al_2O_3 , 37% Na_2O); hidróxido de sódio e água purificada (MiliQ) (Rubin e Chu, 1990; Corma *et al.*, 1995a, b; Corma *et al.*, 1995b; Pergher *et al.*, 2003).

Como um exemplo de síntese, temos: 0,234g de aluminato de sódio e 0,816g de NaOH foram dissolvidos em 103,45g de H_2O . A essa solução, foram adicionados 6,358g de hexametilenimina e 7,689g de SiO_2 , sendo a mistura submetida à vigorosa agitação durante 30 minutos. A seguir, o gel foi introduzido em autoclave de aço inoxidável com uma funda interna de teflon de 60mL de capacidade, sendo mantido a 135°C durante 11 dias em rotação a 60 rpm. A composição molar do gel final (calculada pelas quantidades molares dos reagentes adicionados) foi de:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$$

$$\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,10$$

$$\text{Na}/\text{SiO}_2 = 0,18$$

$$\text{R}/\text{SiO}_2 = 0,50$$

$$(\text{R} = \text{Hexametilenimina})$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 44,9$$

Depois de resfriar as autoclaves em água, as amostras foram centrifugadas a 12000 rpm, lavadas com H_2O purificada até que o pH final da água de lavagem fosse $\leq 9,0$ e secas a 60°C.

Esse material foi denominado PM22-50, que significa precursor zeolítico laminar da MCM-22 com relação molar Si/Al = 50.

Preparo do material MCM-22

A calcinação do precursor a 580°C em ar por 3 horas dá lugar à formação da zeólita MCM-22. O programa de temperaturas utilizado está apresentado na Figura 1

Esse material foi denominado M22-50, que significa zeólita MCM-22 com relação molar Si/Al = 50.

Preparo do material MCM-36

O material MCM-36 é obtido pela pilarização do precursor laminar com pilares de Si. Sua preparação consta de 4 etapas:

1. preparação do precursor laminar;
2. tratamento do precursor laminar com um agente de expansão, expansão;
3. tratamento do material expandido com a solução pilarizante, pilarização;
4. calcinação do material sólido obtido.

O processo de pilarização foi realizado em amostras previamente expandidas (Kresge *et al.*, 1992; Eder *et al.*, 1996). Para tal, uma suspensão aquosa do precursor (20% sólidos) foi misturada com soluções de Cetiltrimetilamônio (CTMA) Br⁻, OH⁻ (29% em peso) e Tetrapropilamônio (TPA) Br⁻, OH⁻ (40% em peso), em uma relação em peso de: CTMA (105) : TPA (33) : Precursor (27).

A mistura foi tratada a 80°C em refluxo durante 65 horas. O sólido obtido foi centrifugado, lavado e seco a 60°C (material expandido).

A pilarização foi efetuada por adição de tetraetilortosilicato (TEOS) ao material expandido, em uma relação em peso de 6:1. A mistura foi aquecida a 80°C durante 24 horas em atmosfera de N₂ e o produto obtido foi hidrolisado em H₂O durante 5 horas.

O material assim obtido foi calcinado em mufla a 580°C, com o mesmo programa utilizado para a MCM-22 (Figura 2).

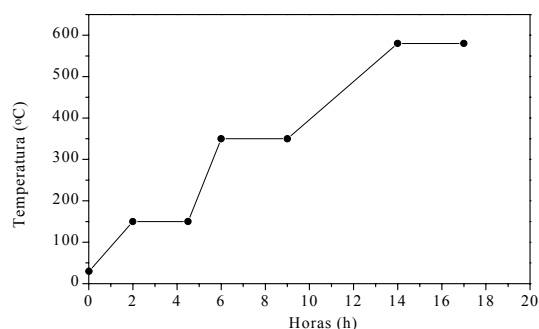


Figura 2. Programa de temperaturas utilizado para a calcinação em mufla do precursor laminar da MCM-22.

Esse material foi denominado M36-50, que significa zeólita MCM-36 com relação molar de partida Si/Al = 50.

O processo de pilarização está representado na Figura 3. O precursor laminar (PM22) possui OH e/ou O⁻ na superfície externa da lâmina com Hexametilenoimina (HMI) neutra e/ou carregada positivamente na região interlaminar e nos canais sinusoidais de 10MR. Se o precursor é trocado com cetiltrimetilamônio (CTMA⁺), a HMI interlaminar

é substituída, obtendo-se o *material expandido*. Por outro lado, se o precursor ou o *material expandido* é calcinado a >540°C, o composto orgânico é eliminado e os grupos hidroxila interlaminares condensam formando H₂O, conectando as lâminas e dando lugar à formação do material MCM-22. Se, ao contrário, o *material expandido* é tratado com tetraetilortosilicato (TEOS), produz-se uma troca parcial com CTMA e a posterior calcinação dá lugar a um *material pilarizado* com as lâminas separadas por pilares de sílica, chamado MCM-36.

Técnicas de caracterização

As técnicas utilizadas para a caracterização dos materiais sólidos preparados foram: Análise Química; Difração de Raios-X; Propriedades Texturais por Adsorção de Nitrogênio e Argônio; Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia no Infravermelho.

Análise Química: a composição química dos sólidos foi determinada por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA). Para as análises, 50mg da amostra sólida foram calcinadas a 950°C (aquecimento durante 6 horas, mantém-se a 950°C durante 3 horas e se resfria até 200°C). Posteriormente, foram adicionados 1mL de HF (48%) e 1mL de HNO₃ (60%) a 40°C em frascos de propileno hermeticamente fechados, durante 24 horas, até completa dissolução. Em seguida, faz-se a diluição com água purificada (miliQ) até um volume de 50mL. O aparato empregado foi um VARIAN SPECTRA A-10plus.

Difração de Raios-X: no caso de materiais laminares, os difratogramas de raios-X permitem determinar a distância interlaminar (d_{001}) e sua variação, devido à troca com moléculas compensadoras de carga. O equipamento utilizado foi um difrattômetro PHILIPS X'PERT PW3719 equipado com um polarizador de grafite, janelas automáticas com superfície total de varredura constante de 14mm, porta-amostras giratório, câmara de temperatura Anton Parr modelo HTK16 e detector proporcional. Utilizou-se a radiação K α do Cobre ($\lambda=1,54184$) e uma potência de excitação de 2kW. A velocidade angular do goniômetro foi de 0,02°/s e o intervalo usual de varredura foi de $2\theta = 1^\circ$ a 40° .

Propriedades Texturais por Adsorção de Nitrogênio e Argônio: nas análises de adsorção podem ser empregados diversos adsorvatos, ainda que os mais utilizados sejam Nitrogênio e Argônio. Por meio dos dados de adsorção/dessorção de N₂ (isotermas de adsorção), pode-se obter informação

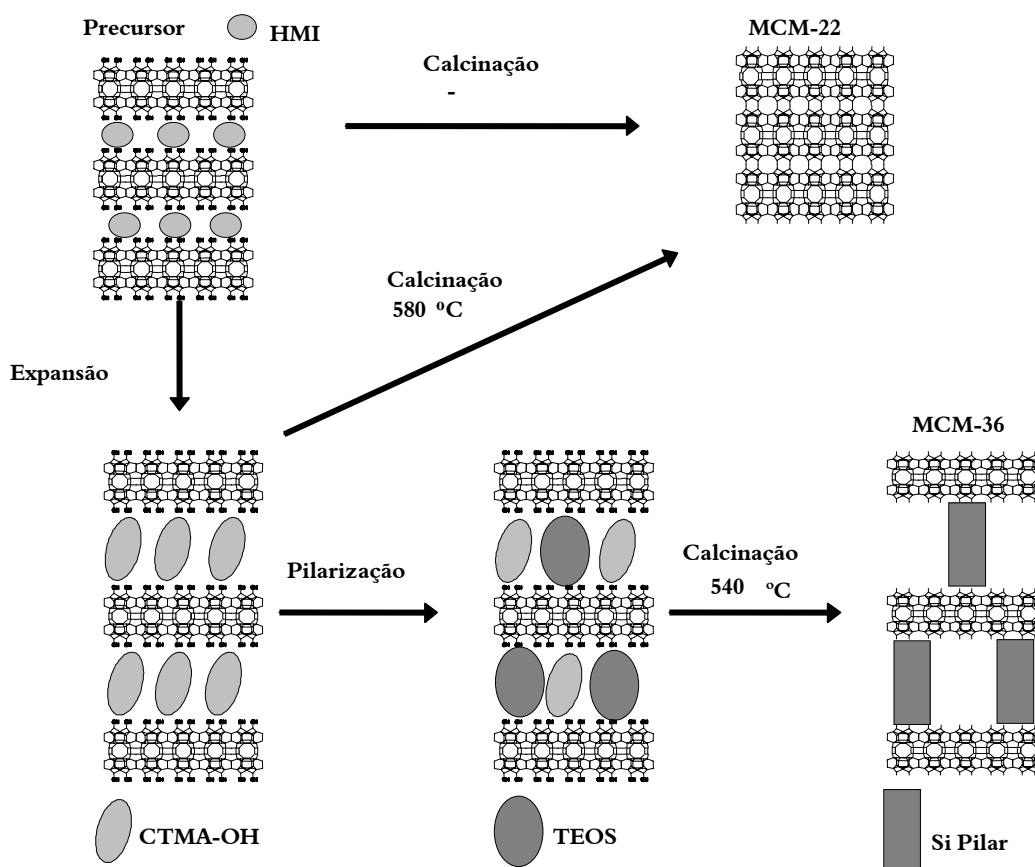


Figura 3. Esquema do processo de pilarização do precursor, formando MCM-36.

sobre a área superficial do material e obter a distribuição de tamanho de poros. Para a obtenção desses dados de adsorção/dessorção, utilizou-se um equipamento MICROMERITICS ASAP 2000. A amostra foi pastilhada e peneirada, utilizando-se a fração entre 0,59mm – 0,84mm. Para as análises foram utilizados 250mg e as amostras foram pré-tratadas a 400°C e a vácuo, durante aproximadamente 16 horas.

Microscopia Eletrônica de Varredura: a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é a técnica mais adequada para o estudo da morfologia e da distribuição de tamanho de partícula nos cristais dos materiais empregados no presente trabalho. O método de preparação das amostras utilizado consiste em pulverizar a amostra sobre uma pequena seção de fita adesiva de dupla face aderida ao porta-amostras. Dessa maneira, assegura-se um fino recobrimento. Como as amostras preparadas neste trabalho não são condutoras, metalizou-se a superfície das mesmas para assegurar suficiente condutividade e evitar que se carregue a superfície das amostras, com conseqüente deterioração da

qualidade da imagem. A metalização realizou-se mediante a técnica de metalização a vácuo, recobrindo as amostras com uma fina camada de ouro. As fotografias foram feitas em um microscópio ISI-DS 130, equipado com um sistema de microanálise por energia dispersiva KEVEX.

Espectroscopia no Infravermelho: a espectroscopia no infravermelho, IR, baseia-se na medida da absorção da radiação infravermelha pela amostra. Quando se adquire o espectro infravermelho de amostras que contêm moléculas básicas adsorvidas (p.e. piridina, NH₃, etc) podem ser obtidas informações sobre a natureza dos seus centros ácidos. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro NICOLET 710 FTIR. Antes da obtenção dos espectros, a amostra (pastilhada e autoconsistente de 10mg/cm²) foi tratada a 400°C e a vácuo, até a total eliminação da H₂O e do material orgânico adsorvido sobre o sólido. A adsorção de piridina realizou-se à pressão de 5 torr, sendo o excesso retirado a vácuo mediante aquecimentos sucessivos a 150°C, 250°C e 350°C, cada um seguido de resfriamento e aquisição do espectro.

Resultados e discussão

Os resultados da análise química e as respectivas relações molares Si/Al encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados da análise química.

Amostra	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	Si/Al
M22-50	1,851	0,244	97,905	45
M36-50	1,139	0,466	98,395	73

A percentagem de SiO₂ é calculada por diferença, tendo em conta que o material sólido somente possui óxidos de Al, Na e Si, através da equação: %SiO₂ = 100 - (%Al₂O₃ + % Na₂O). Observa-se que a relação Si/Al obtida para o material M22-50 está próxima ao valor do gel de síntese. Já para o material M36-50, obtém-se uma relação Si/Al=73, o que indica que ocorreu um aumento na relação Si/Al devido à incorporação de pilares de Si no material. Entretanto, durante o processo de expansão e pilarização pode ocorrer desaluminização. Por essa razão, não se pode calcular, com segurança, a quantidade de silício incorporada.

Na Figura 4 estão representados os difratogramas de raios X dos materiais obtidos a partir do precursor de relação Si/Al=50. Comparando os difratogramas dos materiais PM22-50 e M22-50, pode-se observar que a posição angular de algumas reflexões, tais como as localizadas a $2\theta = 3,3^\circ$ e $6,6^\circ$ (no difratograma da PM22-50) indexadas como (001) e (002) respectivamente, desaparecem durante a calcinação (M22-50). Outras bandas permanecem praticamente inalteradas, tais como as localizadas a $2\theta = 7,21^\circ$; $21,12^\circ$ e $26,11^\circ$ indexadas como (*h*00) e (*h**k*0). Esse comportamento indica mudanças estruturais essencialmente envolvendo o eixo *c* (perpendicular às lâminas), o que confirma que a zeólita MCM22, antes de calcinar, possui estrutura laminar.

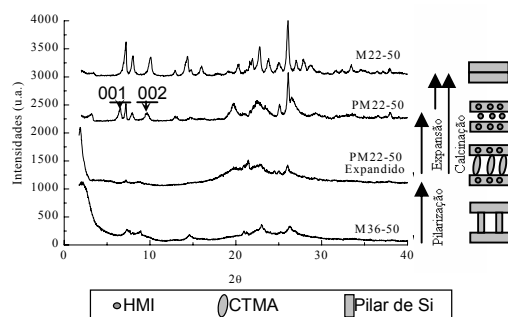


Figura 4. Difratograma de raios X das amostras M22-50, PM22-50, PM22-50 expandido e M36-50.

No difratograma do PM22-50, as posições das bandas 001 e 002 indicam que o espaçamento basal é

$27,5 \pm 0,2\text{\AA}$. Quando se troca HMI por CTMA Br⁻/OH⁻ a 80°C, formando o PM22-50 expandido, este apresenta um espaçamento basal $>45\text{\AA}$. Esse valor corresponde a um aumento $>17,5\text{\AA}$ que está em boa concordância com o tamanho molecular do CTMA ($\sim 18\text{\AA}$), indicando que a troca se realizou. Ambos, PM22-50 e PM22-50 expandido por calcinação, dão lugar à formação de M22-50 (ocorre a eliminação do composto orgânico e os grupos hidroxila interlaminares condensam formando H₂O, conectando as lâminas).

Quando o PM22-50 expandido é tratado com TEOS, para pilarização, o produto final calcinado apresenta um espaçamento basal de $\sim 45\text{\AA}$, indicando que o processo de pilarização efetivamente ocorreu. Isso significa que, considerando que a lâmina tem $\sim 25\text{\AA}$ de espessura (Leonowicz *et al.*, 1994), os pilares formados tem $\sim 20\text{\AA}$ de altura.

Na Figura 5 são comparadas as isotermas de adsorção de N₂ das amostras M36-50 e M22-50. Observa-se que a M36-50 adsorve maiores quantidades de N₂ que a M22-50, refletindo num aumento da superfície específica de $430\text{m}^2/\text{g}$ para $810\text{m}^2/\text{g}$, evidenciando o processo de pilarização.

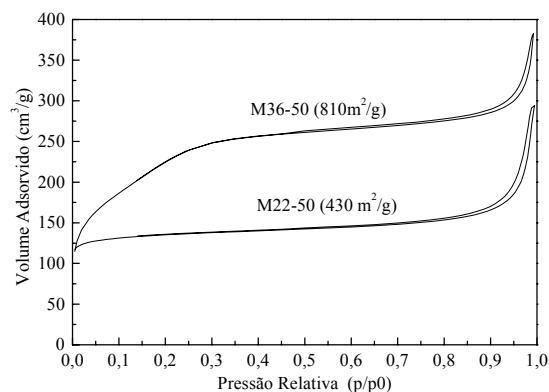


Figura 5. Isotermas de adsorção de N₂ para as amostras M36-50 e M22-50.

De acordo com a equação de Harvath-Kawazoe (Cheng e Yang, 1994), para a determinação da distribuição de tamanho de poros (empregando os dados de adsorção de Ar), a M22-50 possui poros somente na região de 5 - 7 Å (Figura 6), enquanto que a M36-50 contém, também, poros maiores de até 35 Å (mesoporos).

Por meio desses resultados, conclui-se que o processo de pilarização gera uma estrutura muito mais aberta que a da MCM22. O material MCM36 é formado por lâminas, com sistemas de poros de canais sinusoidais de 10MR, separadas por pilares

que dão lugar à formação de mesoporos adicionais em uma ampla faixa com cerca de 25Å.

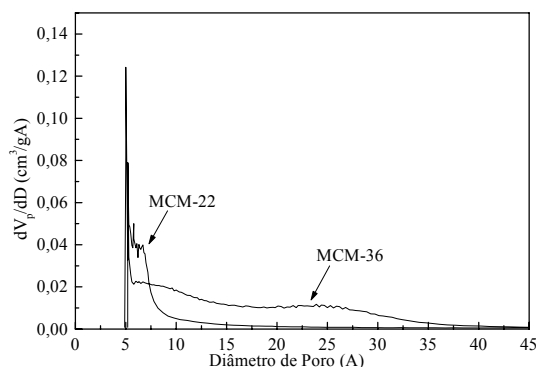


Figura 6. Distribuição de tamanho de poro por Haverth-Kawazow para as amostras M36-50 e M22-50.

As fotografias de microscopia eletrônica de varredura das amostras M22 e M36 são apresentadas na Figura 7. Pode-se observar que a morfologia dos materiais é muito diferente. A M22 possui cristais em forma de “moedas” enquanto que a M36 parece estar constituída de cristais aglomerados, indicando uma destruição parcial e amorfização da amostra.

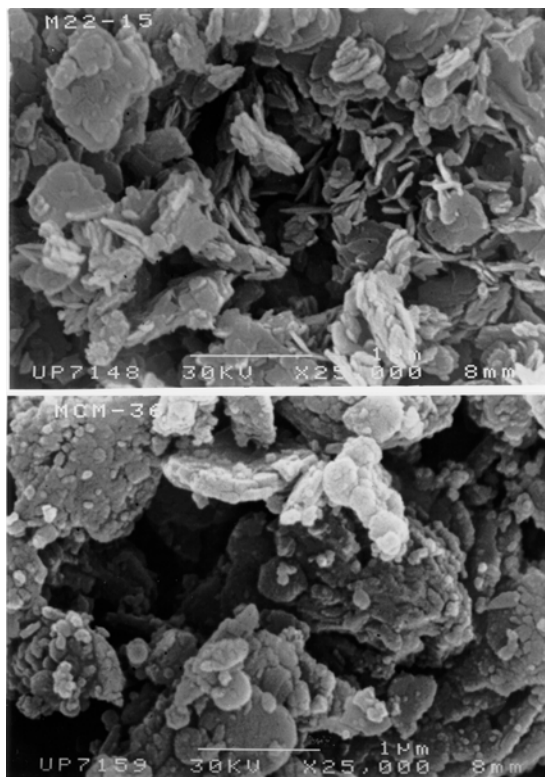


Figura 7. Fotografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras M22 (esquerda) e M36 (direita).

A acidez desses materiais foi avaliada por espectroscopia no infravermelho de amostras com piridina adsorvida. A adsorção de piridina sobre centros ácidos pode ocorrer de duas formas: sobre os centros Brønsted com formação do íon piridínio, ou com a coordenação da piridina pelos centros ácidos de Lewis. Essas duas espécies apresentam duas bandas de absorção características no infravermelho situadas a 1540cm^{-1} (Brønsted) e 1456cm^{-1} (Lewis), permitindo a determinação das concentrações totais de centros Brønsted e Lewis na amostra (Emeis, 1993). A Tabela 2 apresenta as quantidades de piridina adsorvida nos centros Lewis e Brønsted a diferentes temperaturas para as amostras M22-50 e M36-50. Observa-se que o processo de pilarização proporciona um material menos ácido devido a desaluminização e à destruição parcial da estrutura e, provavelmente, por bloqueio de alguns centros ácidos pelos pilares.

Tabela 2. Quantidades de piridina adsorvida ($\mu\text{mol/g}$ de amostra) nos centros ácidos Lewis e Brønsted a diferentes temperaturas para as amostras M22-50 e M36-50. (Emeis, 1993)

	150°C		250°C		350°C	
	Lewis	Brønsted	Lewis	Brønsted	Lewis	Brønsted
M22-50	22	30,5	15,6	25,4	15,0	15,7
M36-50	7,2	7,1	6,0	4,7	5,7	2,4

Conclusão

O material M36-50 é obtido pela pilarização do material PM22-50 (precursor da zeólita MCM-22) com silício. Observa-se que o processo de pilarização proporciona um aumento do espaçamento basal de 27,5 para $>45\text{Å}$ e da superfície específica de 430 para $810\text{m}^2/\text{g}$. Isso indica que o processo de pilarização gera uma estrutura mais aberta do que a do material M22-50. O material M36-50 está constituído por lâminas, com um sistema de poros de canais sinusoidais de 10MR, separadas por pilares que dão lugar à formação de mesoporos adicionais em uma ampla faixa com cerca de 25Å.

Referências

- BRECK, D. *Zeolite molecular sieves*. Structure, Chemistry and Use. New York: J. Wiley, 1974.
- CHENG, L.S.; YANG, R.T. Improved Horvath-Kawazow Equations including spherical pore models for calculating micropore size distribution. *Chem. Eng. Sci.*, Amsterdam, v. 49, p. 2599-2609, 1994.
- CORMA, A. et al. J. Synthesis and characterization of the MCM-22 Zeolite. *Zeolites*, Amsterdam, v. 15, p. 2-8, 1995(a).

- CORMA, A. *et al.* J. Infrared spectroscopy, thermoprogrammed desorption, and nuclear magnetic resonance study of acidity, structure and stability of zeolite MCM-22. *Zeolites*, Amsterdam, v. 15, p. 576-582, 1995 (b).
- EDER, F. *et al.* Sorption of alkenes on novel pillared zeolites comparison between MCM-22 and MCM-36. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, Amsterdam, v. 115, p. 531-535, 1996.
- EMEIS, C.A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *J. Catal.*, Amsterdam, v. 141, p. 347-354, 1993.
- KRESGE, C.T. *et al.* Layered oxide materials and swollen and pillared forms thereof. *Patente Mundial*, WO 92/11934, 1992.
- KRESGE, C.T. *et al.* MCM-36: The first pillared molecular sieve with zeolite properties. in: *catalysis by microporous materials. Stud. Surf. Sci. Catal.*, Amsterdam, v. 94, p. 301-308, 1995.
- LEONOWICZ, M.E. *et al.* M.K. MCM-22: A Molecular Sieve with two independent multidimensional channel systems. *Science*, New York, v. 264, p. 1919-1913, 1994.
- MILINI, R. *et al.* Layered structure of ERB-1 microporous borosilicate precursor and its intercalation properties towards polar molecules. *Microp. Mat.*, Amsterdam, v. 4, p. 221-230, 1995.
- PERGHER, S.B.C. *et al.* Preparación y caracterización de la zeólita MCM-22 y de su precursor laminar. *Química Nova*, São Paulo, v. 26, p. 795-802, 2003.
- RUBIN, M.K.; CHU, P. Composition of synthetic porous crystalline material, its synthesis and use. *U.S. Patente*, n° 4954325, 1990.

Received on February 11, 2003.

Accepted on May 28, 2003.