



SÍNTESE E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE CATALISADORES MICROPOROSO, MESOPOROSOS E MICRO-MESOPOROSOS.

S. W. M. Machado^{1*}; P. A. Oliveira²; F. M. Ribeiro²; S. C. G. S. Silva³; M. J. B. Souza²; A. M. G. Pedrosa¹

1*- Departamento de Química – Universidade Federal de Sergipe
Av. Marechal Rondon, S/N – CEP: 49.100-000 – São Cristovão- SE – Brasil
Telefone: (79) 21056825 – Email: melo.sanny@gmail.com

1- Departamento de Química – Universidade Federal de Sergipe
Av. Marechal Rondon, S/N – CEP: 49.100-000 – São Cristovão- SE – Brasil
Telefone: (79) 21056825

2- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Sergipe
Av. Marechal Rondon, S/N – CEP: 49.100-000 – São Cristovão- SE – Brasil
Telefone: (79) 21056688

3- Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Sergipe
Av. Marechal Rondon, S/N – CEP: 49.100-000 – São Cristovão- SE – Brasil
Telefone: (79) 21056359

RESUMO: As propriedades e potencialidades dos materiais porosos estão em constantes estudos e usos nas mais variadas áreas da ciência. Esses materiais são atribuídos em classes de acordo com o ordenamento dos seus blocos estruturantes. Suas propriedades estão intrinsecamente relacionadas pela sua capacidade de catalisar as reações químicas. Neste trabalho, catalisadores do tipo HAIZSM-12, HAIMCM-41, HAIMCM-48, AISBA-15 (Si/Al= 25, 50, 75) e HAIZSM-12/HAIMCM-41, HAIZSM-12/HAIMCM-48, HAIZSM-12/AISBA-15 foram sintetizados pelo método hidrotérmico, submetidas a processos de calcinação e troca iônica e caracterizados por difratometria de raios-X. No presente trabalho também avaliou-se o potencial catalítico dos catalisadores na pirólise catalítica do ácido oléico em escala de bancada usando a termogravimetria.

PALAVRAS-CHAVE: materiais porosos, catalisadores, pirólise.

ABSTRACT: The properties and potential of porous materials are in constant studies and uses in various areas of science. These materials are attributed to classes according to their structural ordering of blocks. Their properties are intrinsically related by their ability to catalyze chemical reactions. In this study, catalysts of type HAIZSM-12, HAIMCM-41, HAIMCM-48, AISBA-15 (Si/Al 25, 50, 75) and composites HAIZSM-12/HAIMCM-41, HAIZSM-12/HAIMCM-48, HAIZSM-12/AISBA-15 were synthesized by hydrothermal method, subjected to calcination and ion exchange processes and characterized by X-ray diffraction. In this study also were evaluated the catalytic potential of catalysts in the catalytic pyrolysis of oleic acid in micro-scale tests using thermogravimetric (TG).

KEYWORDS: porous materials, catalysts, pyrolysis.

1. INTRODUÇÃO

Os sólidos inorgânicos microporosos e mesoporosos são usados extensivamente em muitos campos. A exploração destes materiais é manifestada em suas estruturas, as quais permitem

que moléculas tenham acesso às áreas superficiais e cavidades internas, conferindo a capacidade de peneiramento molecular, e apresentando propriedades físico-químicas, as quais adequam as atividades e seletividades catalíticas desses sólidos inorgânicos porosos, para oferecer uma melhor

contribuição no campo da indústria e tecnologia (Luna e Schuchardt, 2001; Braga e Morgon, 2007).

Dentre os sólidos inorgânicos microporosos, a descoberta das zeólitas em 1750 pelo mineralogista sueco Cronstedt se inseriu em um contexto de grande destaque. Trata-se de aluminossilicatos cristalinos com uma estrutura formada pela combinação tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al$), unidos através de átomos de oxigênio. Estas estruturas possuem canais e cavidades com dimensões moleculares, nos quais se concentram moléculas de água, adsorbatos e cátions compensadores de cargas (Weitkamp, 2000).

Sabe-se da grande relevância das zeólitas em processos da indústria química, porém seus microporos restringem o uso de moléculas grandes, o que limita sobremaneira a sua área de aplicação. A fim de solucionar esse entrave, pesquisadores da *Mobil Oil Corporation*, em 1992, se empenharam na descoberta da família dos silicatos e aluminossilicatos mesoporosos M41S (Beck et al., 1992; Ramya et al., 2012; Wei et al., 2010). Tais sólidos são caracterizados pela forma de apresentação e organização de seus mesoporos, compreendendo o MCM-41 (fase hexagonal e sistema unidirecional de poros), o MCM-48 (fase cúbica com poros interconectados em sistema tridimensional) e o MCM-50 (fase lamelar, constituída de camadas de sílica na presença de camadas duplas de surfactante na região intragaleria). Ainda na tentativa de descobrir materiais com poros largos, em 1998, Zhao e colaboradores sintetizaram um novo tipo de material mesoporoso com estrutura hexagonal uniforme bidimensional: o SBA-15. Este material mesoporoso mostrou maior estabilidade hidrotérmica e parede dos poros mais espessa em comparação ao mesoporoso MCM-41 que era bastante estudado em diversos processos (Hu et al., 2006).

Conhecendo o amplo potencial da zeólita ZSM-12 e dos sólidos mesoporosos MCM-41, MCM-48 e SBA-15, um intenso interesse tem sido destinado à síntese de materiais porosos hierárquicos, os quais combinam os níveis de porosidade desses materiais microporosos e mesoporosos, originando materiais com propriedades aperfeiçoadas para o uso industrial (Xiaoyun et al., 2013). A síntese desses materiais vem ganhando interesse em diversos segmentos da catálise por combinarem as principais vantagens dos sólidos mesoporosos e microporosos

zeolíticos, isto é, por eles possuírem elevada acidez e mesoporosidade para a conversão de moléculas volumosas (Corma et al., 1998).

O craqueamento catalítico se insere dentre os processos industriais que utilizam esses tipos de sólidos inorgânicos. O objetivo do craqueamento catalítico é transformar hidrocarbonetos de alta massa molecular em hidrocarbonetos leves de baixo peso molecular, utilizando uma menor temperatura de reação ($<450^\circ C$) e baixa relação de catalisador:óleo. Os fragmentos pequenos apresentam alta volatilidade, sendo usados em grande escala como combustíveis (Corma et al., 1994).

Dentro desse contexto os óleos vegetais podem ser pirolisados para produzir combustíveis de hidrocarbonetos ricos em líquidos e por possuírem potencial para substituir uma fração de destilados à base de petróleo e petroquímicos. Vantagens da sua utilização são: pH neutro, não contêm água, são relativamente estáveis, acentuado poder de aquecimento e fornece gás de escape com quase nenhum composto de enxofre e aromáticos policíclicos. Somado a isso, ainda há o fato dos óleos vegetais serem produzidos a partir de plantas e a sua queima conduzir a um dióxido de carbono completamente reciclável (Suarez et al., 2007; Balat e Balat, 2008).

Neste trabalho, foram sintetizados os catalisadores do tipo microporosos zeolíticos ácidos HAIZSM-12, dos mesoporosos HAIMCM-41, HAIMCM-48 e AISBA-15 (25, 50 e 75) e dos compósitos HAIZSM-12/HAIMCM-41, HAIZSM-12/HAIMCM-48, HAIZSM-12/AISBA-15 (25, 50, 75) e avaliou-se o potencial catalítico destes na pirólise catalítica do ácido oleico.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese

Os materiais AIZSM-12, AIMCM-41, AIMCM-48 e AISBA-15 (Si/Al 25, 50, 75) foram sintetizadas através do método hidrotérmico, utilizando-se condições apropriadas para formação de cada estrutura. Após a síntese, os materiais foram calcinados a $450^\circ C$ por 4 horas, para a remoção do direcionador orgânico. O AIZSM-12, AIMCM-41, AIMCM-48 foram submetidos a um processo de troca iônica, onde os cátions sódio (Na^+) compensando as cargas da estrutura são substituídos pelos os íons amônio (NH_4^+)

provenientes de uma solução aquosa de cloreto de amônio (1 mol L^{-1}). Os ensaios de troca iônica foram realizados a temperatura de 70°C por 2 horas. Após três trocas sucessivas, filtração e lavagem, as amostras foram secas em estufa a 100°C por 2 horas. Em seguida foram calcinados a 400°C por 2 horas para obtenção dos materiais ácidos HAIZSM-12, HAIMCM-41 e HAIMCM-48. Posteriormente os compósitos micro-mesoporosos foram obtidos na proporção 50:50 (massa) através da mecanossíntese. Os materiais obtidos foram designados HAIZSM-12/HAIMCM-41, HAIZSM-12/HAIMCM-48, HAIZSM-12/AISBA-15 (25, 50, 75).

2.2. Caracterização

Os difratogramas das amostras foram obtidos por difratometria de raios-X (DRX) em varredura de $2\theta = 0,2$ a 6° para AISBA-15 (Si/Al 25, 50, 75); $1,5$ a 10° HAIMCM-41 e HAIMCM-48; 5 a 55° para HAIZSM-12; e $1,5$ a 55° para os compósitos HAIZSM-12/HAIMCM-41, HAIZSM-12/HAIMCM-48, HAIZSM-12/AISBA-15 (25, 50, 75).

Os ensaios de pirólise catalítica foram realizados em um analisador térmico da Shimadzu, modelo TGA-50H, usando nitrogênio como gás carreador fluindo a (40 mL min^{-1}). As curvas termogravimétricas foram obtidas aquecendo-se as amostras de ácido oleico puro, e a mistura dos catalisadores com ácido oleico na razão de 1:10 em massa de catalisador/ácido oléico. As amostras foram aquecidas da temperatura 30°C até 900°C , com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 mostra os padrões de difração de raios-X das amostras HAIZSM-12, HAIMCM-41, HAIMCM-48, AISBA-15, HAIZSM-12/HAIMCM-41, HAIZSM-12/HAIMCM-48, HAIZSM-12/AISBA-15. Para os catalisadores sintetizados é possível comprovar a formação deles após processos de síntese e confirmar através dos difratogramas as respectivas estruturas estudadas. No difratograma de raios-X da zeólita HAIZSM-12 nota-se que a amostra é formada por um material com estrutura do tipo MTW. As duas reflexões observadas a $2\theta = 7,52^\circ$ e $2\theta = 8,95^\circ$ são indicativas da zeólita ZSM-12. O difratograma do mesoporo HAIMCM-41 foi comparado à padrões de difratogramas existentes na literatura (Zhao et al., 2005). Neste caso foi dada ênfase a se ressaltar a obtenção de quatro picos de difração, alusivos aos planos, cujos índices são (100), (110), (200) e (210). Esses planos segundo a literatura (Beck et al., 1992) são característicos de uma estrutura hexagonal, comum a materiais do tipo MCM-41. Pode-se observar que peneira molecular sintetizada possui um ordenamento de estrutura hexagonal, pois a mesma apresenta os planos (100), (110) e (200). Já no perfil do padrão de difração de raios-X para MCM-48 geralmente são observadas oito reflexões. A primeira de elevada intensidade com índice de Miller em (211), seguido de um pico bem definido de menor intensidade em (220), além de reflexões bem discretas em maior ângulo (2θ de $4-5^\circ$) (Doyle et al., 2005). O difratograma das amostras de AISBA-15 (Si/Al = 25) e AISBA-15 (Si/Al = 50) mostram três picos bem definidos que são indexados às reflexões (100), (110) e (200), indicando a estrutura mesoporosos tridimensional com simetria $P6mm$ (Hu et al., 2006).

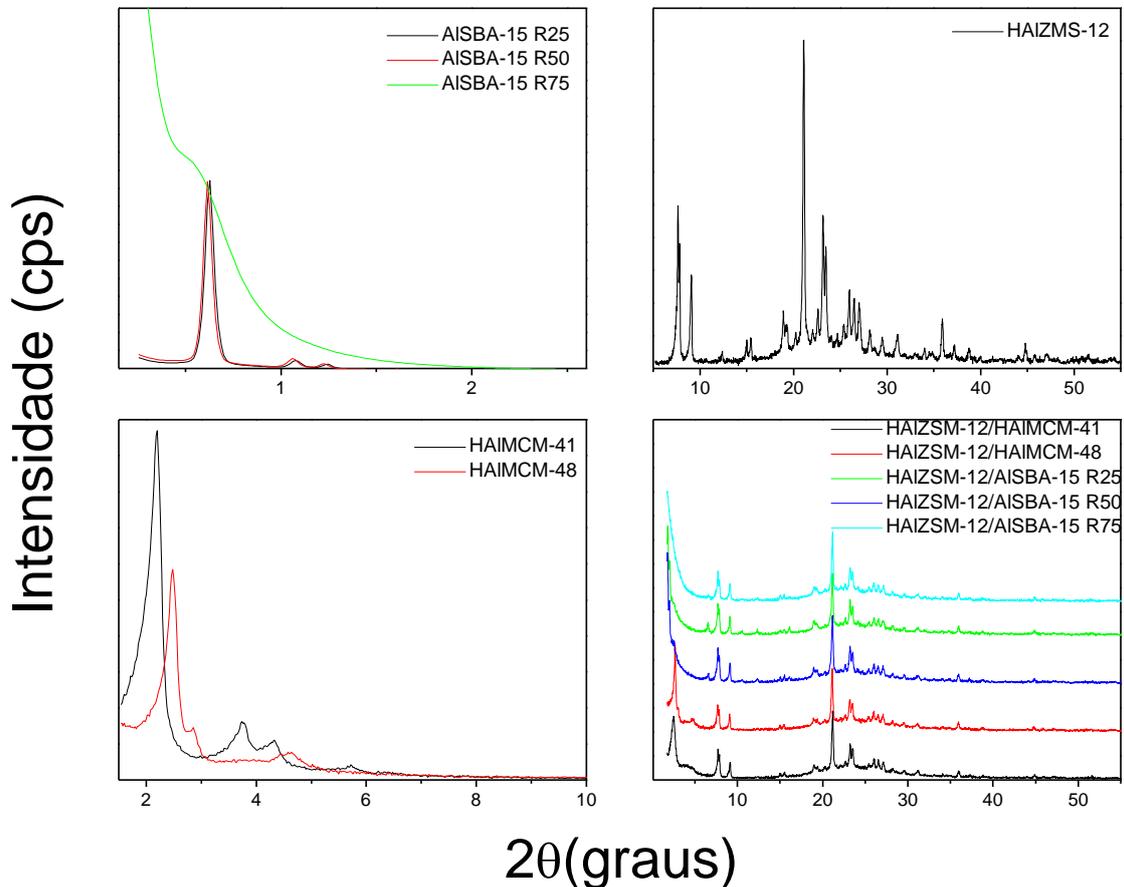


Figura 1. Difratoograma de raios-X dos catalisadores HAZSM-12, HAIMCM-41, HAIMCM-48, AISBA-15 e dos compósitos HAZSM-12/HAIMCM-41, HAZSM-12/HAIMCM-48, HAZSM-12/AISBA-15.

As Figuras 2 a 5 mostram curvas TG e DTG para a pirólise térmica e catalítica do ácido oléico usando os catalisadores microporosos, mesoporosos e micro-mesoporosos.

As curvas TG e DTG do ácido oléico puro (Figuras 2 e 3) e do ácido oléico + os catalisadores (Figuras 4 e 5) mostram perdas de massa comuns às curvas com e sem catalisador. Estas perdas ocorreram na faixa de 200 a 600°C, as quais são atribuídas à decomposição do ácido oléico e volatilização de compostos formados. Para obtenção de fração líquida uma menor temperatura neste intervalo deve ser utilizada.

Analisando as curvas de TG/DTG do ácido oléico puro e do ácido oléico + catalisadores é possível observar o bom desempenho catalítico dos materiais estudados para o processo de pirólise

quando comparado com a pirólise térmica do ácido oléico puro. A presença dos catalisadores no meio reacional resultou numa diminuição da temperatura de início da reação o que está intrinsecamente relacionado aos sistemas de poros e cavidades dos materiais aplicados.

O catalisador considerado mais efetivo foi o catalisador microporoso HAZSM-12 pois a temperatura de decomposição do ácido oléico foi inferior (157°C) quando comparado a temperatura de início da pirólise térmica do ácido oléico (182°C) e às temperaturas de pirólise catalíticas com os outros catalisadores. Dentre os catalisadores mesoporosos e micro-mesoporosos, os que apresentaram melhores desempenho foram o AISBA-15 (R75) e o HZSM-12/HAIMCM41, respectivamente.

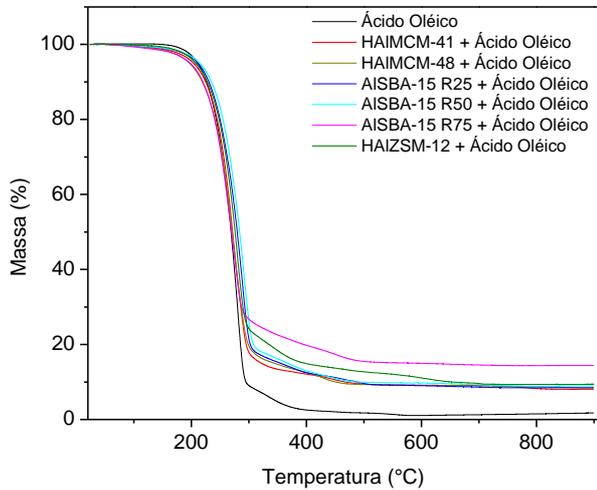


Figura 2. Curvas TG para a pirólise térmica e catalítica do ácido oléico usando catalisadores micro ou mesoporosos.

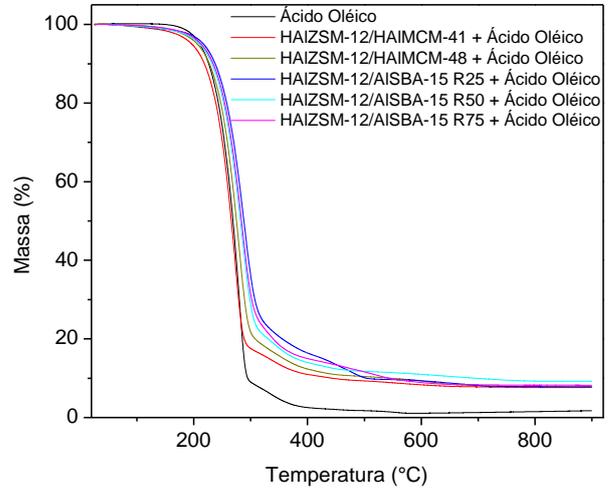


Figura 4. Curvas TG para a pirólise térmica e catalítica do ácido oléico usando catalisadores compósitos micro-mesoporosos.

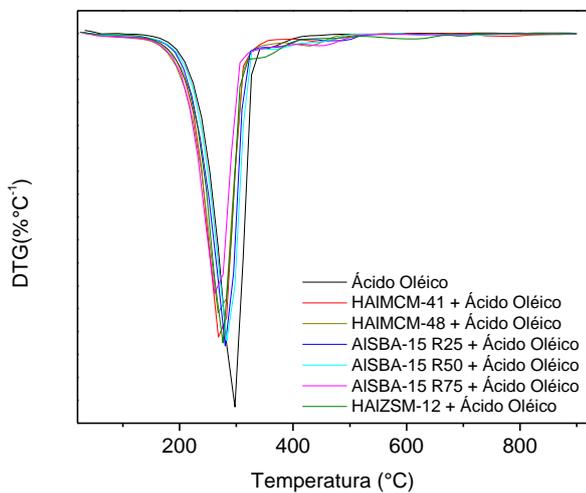


Figura 3. Curvas DTG para a pirólise térmica e catalítica do ácido oléico usando catalisadores micro ou mesoporosos.

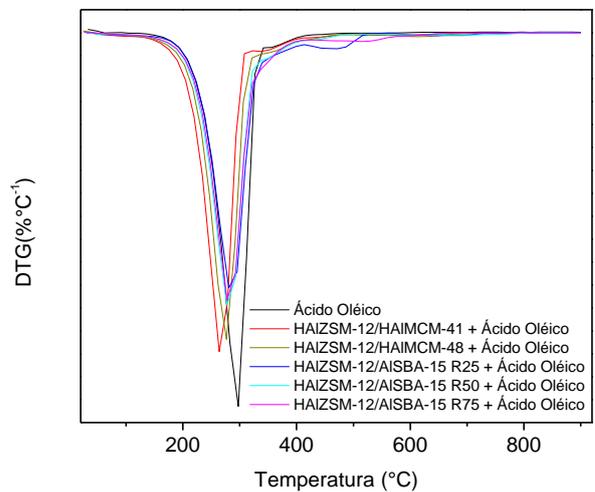


Figura 5. Curvas DTG para a pirólise térmica e catalítica do ácido oléico usando catalisadores compósitos micro-mesoporosos.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho os catalisadores microporosos e mesoporosos do tipo HAIZSM-12, HAIMCM-41, HAIMCM-48, AISBA-15 (Si/Al 25, 50, 75) foram sintetizadas com sucesso pelo método hidrotérmico. Os catalisadores micro-mesoporosos do tipo HAIZSM-12/HAIMCM-41, HAIZSM-12/HAIMCM-48, HAIZSM-12/AISBA-15 (25, 50, 75) também foram obtidos com sucesso pela mecanossíntese. Os difratogramas de raios-X mostraram que os catalisadores ácidos foram obtidos após procedimentos de síntese - calcinação - troca iônica - calcinação. Os difratogramas de raios-X dos compósitos HAIZSM-12/HAIMCM-41, HAIZSM-12/HAIMCM-48, HAIZSM-12/AISBA-15 (25, 50, 75) evidenciaram a formação de catalisadores contendo micro e mesoporosos no sólido.

Os resultados do teste de pirolise utilizando os catalisadores microporosos, mesoporosos e micro-mesoporosos indicaram que todos os catalisadores estudados apresentam atividade catalítica para a reação de pirolise do ácido oléico, já que foi observada uma diminuição na temperatura de início da pirólise do ácido oléico.

Os estudos da pirólise do ácido oleico demonstraram como o comportamento do processo de pirólise catalítica é influenciado pelo tipo catalisador utilizado.

6. REFERÊNCIAS

BALAT, M.; BALAT, H. A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. *Energy Conversion and Manage.*, 49, 2727, 2008.

BECK, J. S.; VARTULI, 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, Y. B.; SCHELENKER, I. L. A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10843, 1992.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Quím. Nova*, 30, 178, 2007.

CORMA, A.; FORNES, V.; PERGHER, S. B.; MAESEN, TH. L. M.; BUGLASS, J. G. Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts. *Nature*, 396, 353, 1998.

CORMA, A.; MIGUEL, P. J.; ORCHILLÉS, A. V. The role of reaction temperature and cracking catalyst characteristics in determining the relative rates of protolytic cracking, chain propagation, and hydrogen transfer. *J. Catal.*, 145, 171-180, 1994.

DOYLE, A.; HODNETT, B. K. Stability of MCM-48 in aqueous solution as a function of pH. *Microporous Mesoporous Mater.*, 63, 53-57, 2003.

HU, W.; LUO, Q.; SU, Y.; CHEN, L.; YUE, Y.; YE, C.; DENG, F. Acid sites in mesoporous Al-SBA-15 material as revealed by solid-state NMR spectroscopy. *Microporous Mesoporous Mater.*, 92, 22-30, 2006.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitos para uso em catálise. *Quím. Nova*, 24, 885-892, 2001.

RAMYA, G.; SUDHAKAR, R.; AMALA INFANT JOICE, J.; RAMAKRISHNAN, R.; SIVAKUMAR, T. Liquid hydrocarbon fuels from jatropha oil through catalytic cracking technology using AlMCM-41/ZSM-5 composite catalysts. *Appl. Catal. A: General*, 433-434, 170-178, 2012.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, *Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica*. *Quím. Nova*, 30, 3, 667-676, 2007.

WEI, J.; LIAO, L.; XIAO, Y.; ZHANG, P.; SHI, Y. Capture of carbon dioxide by amine-impregnated as-synthesized MCM-41. *J. Environ. Sci.*, 22, 1558, 2010.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*, 131, 175, 2000.

XIAOYUN, L.; MINGHUI, S.; JOANNA CLAIRE, R.; LIHUA, C.; BAO-LIAN, S. Synthesis and applications of hierarchically porous catalysts. *Chin. J. Catal.*, 34, 22-47, 2013.

ZHAO, X. S.; LU, M. G. Q.; MILLAR, G. J. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 2075, 2005.

7. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a CAPES pelos auxílios concedidos.