

## INCORPORAÇÃO DO ÓXIDO DE MAGNÉSIO NA ZEÓLITA MCM-22 UTILIZANDO A TÉCNICA DE IMPREGNAÇÃO POR COMPLEXAÇÃO

A. M. da Silva<sup>1</sup>; V. A. Freire<sup>1</sup>; C. V. Fernandes<sup>1</sup>; F. O. Costa<sup>1</sup>, B. V. de Sousa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Rua Avenida Aprígio Veloso, Campina Grande – PB.  
Laboratório de Caracterização, Catálise e Biocombustíveis – LACCBIO,  
andre.equfcg@gmail.com

### RESUMO

*A zeólita MCM-22 pode ser modificada através da incorporação por óxidos metálicos, durante o processo de impregnação de MgO, o Mg<sup>2+</sup> pode difundir-se livremente ao longo dos canais e sobre a superfície externa da zeólita. Para evitar que os sítios ácidos localizados nos canais da zeólita MCM-22 seja coberto pelo MgO, utilizou-se catalisadores impregnados por complexação. Diante deste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades estruturais e texturais do catalisador MgO/MCM-22. A síntese da zeólita MCM-22 foi realizada através do método hidrotérmico estático e a incorporação do MgO através da impregnação por complexação. Através dos difratogramas de raios-X foram identificados os picos referentes ao MgO. As isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> são todas típicas de materiais microporosos, o tamanho do poro diminui claramente com o aumento da quantidade de MgO e as áreas superficiais e volumes de microporos aumentaram, evidenciando assim a impregnação por complexação.*

Palavras-chave: MCM-22, Magnésio, complexação.

### INTRODUÇÃO

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos que apresentam estrutura de canais e cavidades de dimensões nanométricas<sup>(1)</sup>. Em 1990 pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* sintetizaram e patentearam um novo material zeolítico, denominado zeólita MCM-22<sup>(2)</sup>. Do ponto de vista estrutural a zeólita MCM-22 é

caracterizada por sua porosidade complexa e incomum, devido à presença de dois tipos de poros, médios e grandes <sup>(3)</sup>.

A zeólita MCM-22 possui uma particularidade, que quando recém-sintetizada apresenta uma estrutura constituída por camadas lamelares sendo denominado de precursor MCM-2(P). Suas lamelas possuem sistemas de canais sinusoidais bidimensionais e sua superfície é constituída basicamente por grupos silanóis (Si-OH) <sup>(4)</sup>. Durante a calcinação do precursor da zeólita MCM-22, ocorre a condensação dos grupos silanóis e a eliminação do direcionador estrutural, água e demais adsorvatos, presentes entre as camadas lamelares, formando assim a estrutura tridimensional da MCM-22 <sup>(5)</sup>.

Um fato importante é que apesar da zeólita MCM-22 apresentar dois sistemas de poros sistema de poros eles não se cruzam. Uma molécula reagente difundida nos canais de 10 MR não cruza as cavidades de 12 MR de um mesmo cristal. Ocorrendo o fenômeno de seletividade no qual o produto de uma reação catalítica é uma combinação das seletividades (reagentes, produtos e estado de transição) <sup>(6)</sup>.

As zeólitas podem ser modificadas pela introdução de diferentes elementos na sua estrutura (posição do reticulado) ou na superfície do material (superfície externa ou no interior dos canais/poros). Taltratamento pode moderar ou gerar novas propriedades catalíticas do material final <sup>(7)</sup>, uma das modificações é a impregnação do óxido de magnésio.

Durante o processo de impregnação geral,  $Mg^{2+}$  pode difundir-se livremente ao longo dos canais e sobre a superfície externa das zeólitas. Como resultado, o MgO gerado após a calcinação está disperso sobre a superfície externa da zeólita e nos canais. Isto leva à obstrução parcial dos poros da MCM-22 pelo carregamento de MgO nos canais da zeólita MCM-22. Para evitar que os sítios ácidos localizados nos canais da zeólita MCM-22 seja coberto pelo MgO, impregnou-se por complexação. Durante a impregnação por complexação,  $Mg^{2+}$  está presente como um complexo, fazendo o seu tamanho molecular significativamente maior do que a entrada dos poros da zeólita MCM-22 e restringindo o  $Mg^{2+}$  para a superfície externa da zeólita <sup>(8)</sup>.

Baseado nesse contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar a impregnação do óxido de magnésio por complexação, através das propriedades estruturais e texturais dos materiais sintetizados.

## **METODOLOGIA**

### SÍNTESE DA ZEÓLITA MCM-22

A síntese hidrotérmica convencional estática do precursor MCM-22 foi realizada através de adaptações do método desenvolvido por Marques et al.<sup>(9)</sup>. Inicialmente, o NaOH e o NaAlO<sub>2</sub> foram dissolvidos em H<sub>2</sub>O. A esta solução foi adicionado o direcionador HMI lentamente e após esse procedimento foi adicionada à SiO<sub>2</sub> sob agitação. O gel formado foi envelhecido por 30 minutos sob agitação, à temperatura ambiente. Ao fim do envelhecimento, este gel foi levado a estufa a temperatura de 150 °C por 9 dias. Após decorrido os 9 dias, o material foi lavado com água deionizada até atingir pH = 7 e em seguida seco em estufa a 60 °C por 24 h. O material obtido foi calcinado em forno de mufla em duas etapas, a primeira a 250 °C por uma hora com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min e depois a 550 °C por cinco horas a 10 °C/min.

### IMPREGNAÇÃO DO ÓXIDO DE MAGNÉSIO POR COMPLEXAÇÃO

A zeólita MCM-22 foi impregnada com óxido de magnésio de acordo com a metodologia adaptada de Bing Xue et al.<sup>(8)</sup>. Colocou-se no balão do rotoevaporador a solução de nitrato de magnésio, a zeólita MCM-22 e a solução de acetilacetona, agente complexante. Ajustou-se a temperatura para 60 °C e atingindo esta temperatura, o sistema permaneceu sob agitação durante uma hora. Após esse tempo o material foi levado à estufa para secagem a 80 °C durante 24 horas. O material foi calcinado em atmosfera de ar da temperatura ambiente até 550 °C a uma rampa de aquecimento de 2 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 5 horas.

### CARACTERIZAÇÕES

#### Difração de Raios-X (DRX)

Foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios X sobre uma amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado foi XRD 6000 da marca Shimadzu, com radiação K do cobre,

tensão de 40 K, 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 1,5 a 50°.

### Adsorção Física de N<sub>2</sub>

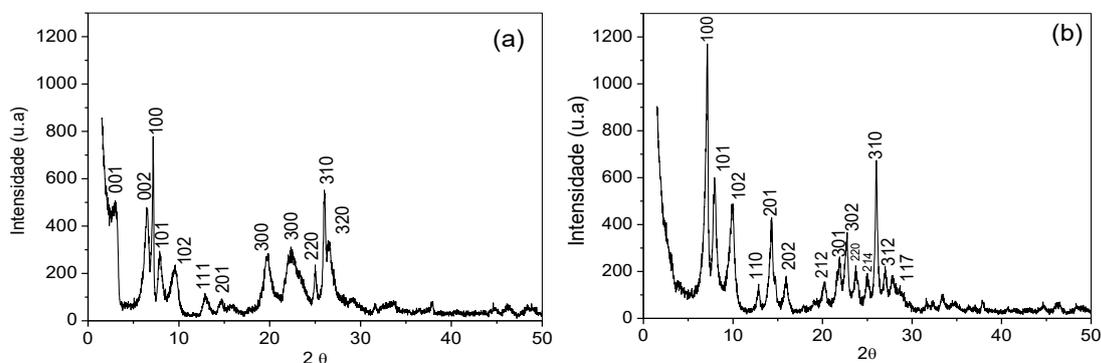
As análises foram realizadas através do equipamento ASAP 2020. A técnica de BET possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais se extrai informações como a área superficial, volume poroso e distribuição do tamanho de poros.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DO PRECURSOR E DA ZEÓLITA MCM-22

Os resultados obtidos foram comprovados através dos difratogramas de raios-x apresentados na Figura 1.

**Figura 1.** Difratograma de raios-x do precursor MCM-22 (P) e da zeólita MCM-22.



A partir da avaliação dos picos pertencente ao precursor da MCM-22, Figura 1 a, confirmou a presença de uma estrutura lamelar formada por canais sinusoidais intercalados por moléculas do direcionador orgânico HMI que são característicos da topologia **MWW** <sup>(10)</sup>. Tal fato é comprovado através da formação dos picos indexados no plano **(001)** e **(002)**, típico do material precursor.

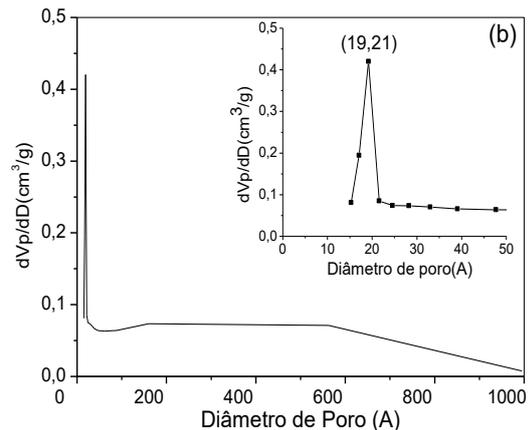
De acordo com o difratograma visualizado na Figura 1 b é possível verificar um alargamento na distância interplanar basal dos picos de difração,

como também uma elevação da intensidade entre os picos  $2\theta = 7^\circ\text{--}25^\circ$  e  $2\theta = 25^\circ\text{--}29^\circ$ . É possível perceber que após a calcinação ocorre o aparecimento dos picos  $2\theta = 23^\circ\text{--}26^\circ$  e  $2\theta = 27^\circ$  e  $28^\circ$ . Confirmando a presença de uma estrutura pura e cristalina com os padrões característicos da MCM-22. Os picos indexados no plano (h 0 0) e (h k 0) permanecem praticamente inalterados, os picos (0 0 1) e (0 0 2) no precursor desapareceram durante o processo de ativação e se sobrepõem formando o pico (1 0 0) <sup>(11)</sup>.

### ADSORÇÃO FÍSICA DE N<sub>2</sub> DA ZEÓLITA MCM-22

A Figura 2 mostra a isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> e o gráfico de distribuição de diâmetro de poros da zeólita MCM-22.

**Figura 2.** Isotherma de adsorção e gráfico de distribuição de diâmetro de poros da MCM-22.

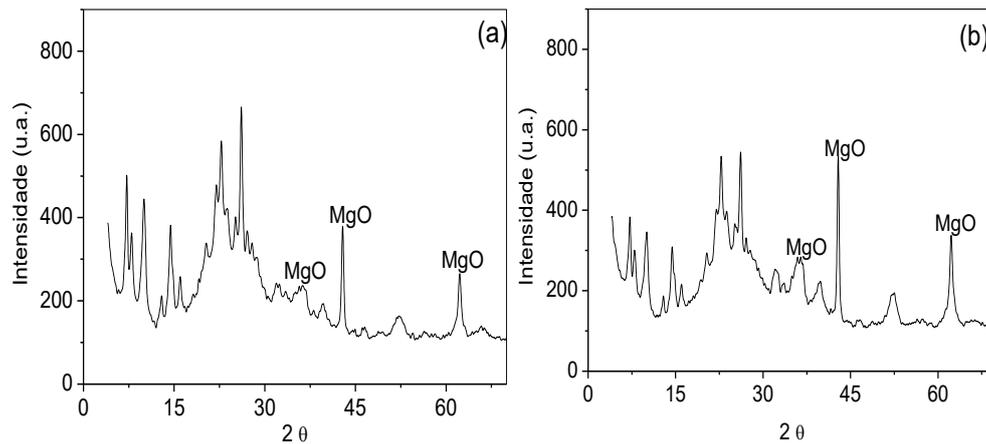


As isotermas são do tipo 1, relativos a materiais microporosos, apresentam um loop de histerese do tipo H4 normalmente encontrada em sólidos que consistem em agregados ou aglomerados <sup>(12)</sup>. Característica de sólidos microporosos, que está de acordo com a natureza dos materiais zeolíticos, como é o caso da MCM-22. A Figura 2b exibe o gráfico de distribuição de poros que apresenta uma distribuição de poros uniformes, podemos observar a presença de um pico na região de 15 - 20 Å, pico típico da topologia microporosa.

## DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS IMPREGNADAS COM NITRATO DE MAGNÉSIO

Os resultados obtidos dos diferentes percentuais de impregnação do metal na zeólita MCM-22 são observados através da Figura 3.

**Figura 3.** Difratogramas de raios x com (a) 15% de MgO e (b) 20% de MgO.

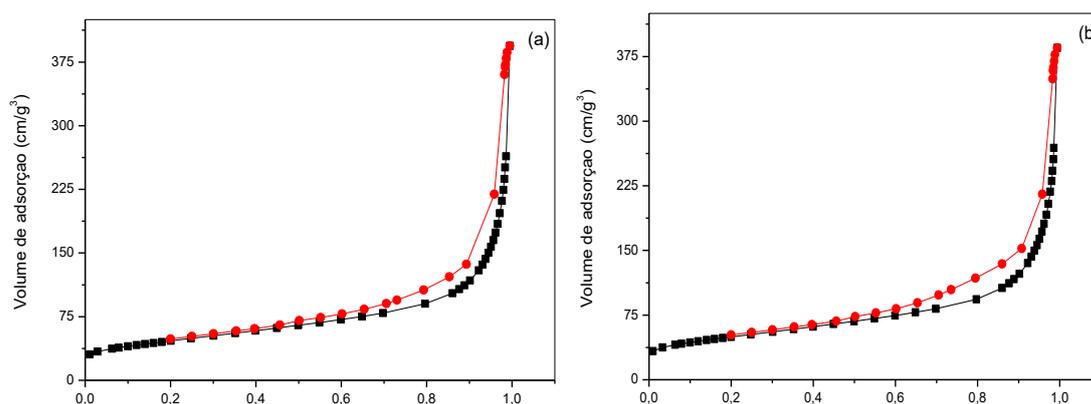


Através dos difratogramas de raios-X foram identificadas às espécies de óxidos de magnésio cristalinos formados da decomposição do sal (nitrato de magnésio) sobre a zeólita MCM-22 obtidos após o processo de calcinação das amostras impregnadas com o sal precursor. Verifica-se nos difratogramas que os picos característicos do óxido de magnésio apresentados estão entre  $2\theta = 30$  e  $65^\circ$  para todas as amostras, indexados nos planos (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0), esses picos foram identificados para ambos os percentuais de MgO, os picos para o material com maior percentual de óxido foram mais intensos, tal fato provavelmente, está relacionado a uma maior dispersão de MgO na superfície externa da zeólita. Os picos referentes foram identificados com o auxílio da carta cristalográfica JCPDS padrão de No. 00-004-0829.

## ADSORÇÃO FÍSICA DE N<sub>2</sub> DAS AMOSTRAS IMPREGNADAS COM NITRATO DE MAGNÉSIO

A Figura 4 mostra as isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> para os materiais do tipo MgO/MCM-22.

**Figura 4.** Isotermas de adsorção com (a) 15% de MgO e (b) 20% de MgO.



Os materiais impregnados com óxido de magnésio apresentaram isotermas do tipo 1 relativos a materiais microporosos com *loop* de histerese do tipo H4 <sup>(12)</sup>. As isotermas de adsorção/dessorção apresentam três regiões que podem ser distinguidas assim: a primeira, obtida a baixas a pressões relativas ( $P/P_0 < 0,2$ ) corresponde à adsorção de N<sub>2</sub> na monocamada; a segunda inflexão dada entre  $P/P_0 = 0,3$  a  $0,9$ , ocorre a condensação capilar característico de materiais mesoporosos <sup>(13)</sup>. A terceira região entre  $P/P_0 = 0,9$  a  $1,0$  ocorre a absorção de N<sub>2</sub> na região de multicamadas na superfície externa dos cristalitos <sup>(14)</sup>.

Na Tabela 1 são apresentados os valores texturais da zeólita MCM-22, além dos materiais do tipo MgO/MCM-22, com os seguintes teores de MgO (15% e 20%), obtidos através do método do BET.

**Tabela 1-** Parâmetros texturais dos materiais do tipo MgO/MCM-22.

<b>Amostras</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>S<sub>micro</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>S<sub>ext</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>p</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>V<sub>micro</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>D<sub>p</sub> (Å)</b>
MCM-22	492	425	67	0,378	0,226	15,33
MgO/MCM-22-15%	165,95	22,79	143,16	0,347	0,010	83,65
MgO/MCM-22-20%	176,19	33,85	142,34	0,357	0,015	80,97

Os resultados observados na Tabela 1 confirmaram que com o maior teor de óxido de magnésio houve o aumento da área de microporos e uma diminuição da área externa, evidenciando assim que com o menor teor de óxido impregnado resultou na complexação incompleta de Mg<sup>2+</sup> e levou uma pequena quantidade de Mg<sup>2+</sup> livre para os canais da zeólita MCM-22 durante o

processo de impregnação por complexação. E ao promover a difusão desses  $Mg^{2+}$  para os canais da MCM-22 provocou o aumento do tamanho de poro da MCM-22.

## CONCLUSÕES

A partir dos difratogramas foi possível observar a existência da estrutura do precursor MCM-22(P) e da zeólita MCM-22, típica de uma estrutura pura e cristalina. E de acordo com a análise textural comprovou-se uma isoterma típica de materiais microporosos. Os difratogramas obtidos para os materiais impregnados mostraram a presença de picos que indicam a formação de espécies de óxido de magnésio, observou-se que com o aumento do teor de MgO suportado na zeólita os picos referentes ao óxido foram mais evidenciados, confirmado a eficiência do processo de impregnação por complexação. Assim como, as análises texturais evidenciaram que com o aumento do teor de óxido houve uma redução da área externa e aumento do volume de microporos, confirmando que o  $Mg^{2+}$  permaneceu na superfície externa em forma de complexo.

## REFERÊNCIAS

- 1 - HE, Y.J, NIVARTHY, G.S, EDER, F, SESHAN, K, LERCHER, J.A. **Synthesis, characterization and catalytic activity of the pillared molecular sieve MCM-36.** Microporous and Mesoporous Materials, v.25, p.207-224, 1998.
- 2 - RUBIN, M. K., CHU, P., **Composition of Synthetic Porous Crystalline Material, Its Synthesis and Use.** U.S. Patent 4, 959, 325, 1990.
- 3 - 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.
- 4 - DIAZ, U, FORMÉS, CORMA A. **On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeólitas.** Microporous and Mesoporous Materials, v.90, p. 73-80, 2006.

- 5 - LEONOWICZ, ME, LAWTON, J.A, LAWTON, S.L RUBIN, M.K. **MCM-22: A Molecular Sieve with Two Independent Multidimensional Channel Systems.**Science, v.264 p. 910, 1994.
- 6 - LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. **Modificação de zeólitas para uso em catálise.**Química Nova, v.24, p. 885-892, 2001.
- 7 - GURDAK, A. W.; TREJDA, M.; KRYSZAK, D. ZIOLEK, M. **Comparative study of MCM-22 and MCM-56 modified with molybdenum – Impact of the metal on acidic and oxidative properties of zeolites.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 197, p. 185-193, 2014.
- 8 - XUE, B.; LI, H.; XU, J.; LIU, P.; ZHANG, Y.; LI, Y. **A novel method to prepare shape-selective catalysts by complexation-impregnation.**Catalysis Communications, v. 29, p. 153-157, 2012.
- 9 - MARQUES, A. L.S, MONTEIRO, J.L.F, PASTORE, H.O. **Static Crystalization of zeolites MCM-22 na MCM-49.** Microporous and Mesoporous Materials, v.32, p.131-145, 1999.
- 10 - LEITE, R. C. N.; et al.**Estudo do efeito da redução do direcionador estrutural HMI na síntese estática da zeólita MCM-22.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v 8.1, p. 20-29, 2013.
- 11 - PERGHER, S. B. C.; FORNÉS, A. C. V. **Preparación y caracterización de la zeólita mcm-22 y de su precursor laminar.** Química Nova, v. 26, p. 795-802, 2003.
- 12 -LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. **Surface area and pore texture of catalysts.** Catalysis Today, v. 41, p. 207-219, 1998.
- 13 - SUVANTO, S.; HUKKAMAKI, J.; PAKKEAMAKI, T. T.; PAKKANEN, T. A. **High-Cobalt-Loaded MCM-41 via Gas-Phase Method.**Langmuir, v. 16, p. 4109-4115, 2000.
- 14 - CARRIÇO, Camila Santana. **Desidratação de glicerol a acroleína, em fase gasosa, sobre catalisadores derivados do precursor lamelar de estrutura MWW.** 2013, 108f. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal da Bahia UFB, Salvador, 2013.

**INCORPORATION OF MAGNESIUM OXIDE IN MCM-22 ZEOLITE USING  
THE COMPLEXATION-IMPREGNATION METHOD**

## ABSTRACT

MCM-22 zeolite can be modified by incorporation of metal oxides during the impregnation process of MgO, when Mg<sup>2+</sup> ion can diffuse freely along the channels and on the external surface of the zeolite. In order to prevent that the acid sites located on the MCM-22 zeolite channels be covered by the MgO, impregnated catalysts by complexation were used. Given this context, this study aimed to evaluate the structural and textural properties of the MgO/MCM-22 catalyst. The synthesis of MCM-22 zeolite was performed using the static hydrothermal method of incorporation of MgO by complexation-impregnation method. Through X-ray diffraction, the peaks related to MgO were identified. The N<sub>2</sub> adsorption isotherms are all typical of microporous materials, the pore size clearly decreases with increasing amounts of MgO and surface areas and micropore volumes increased, evidencing the complexation-impregnation.

**Keywords:** MCM-22, magnesium, complexation.