

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM COMPOSTO ZEOLÍTICO ZSM-5/MOR UTILIZANDO O LÍQUIDO IÔNICO TMI.Cl COMO DIRECIONADOR DE ESTRUTURA

Synthesis and Characterization of a Zeolite ZSM -5 / MOR Composite Using the TMI.Cl Ionic Liquid as Structure Director

Bernardo Araldi da Silva<sup>1</sup>; Marcelo Luis Mignoni<sup>1</sup>; Pedro Henrick Finger<sup>2</sup>; Christian Wittee Lopes<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI Erechim, Erechim/RS. E-mail: bernardoaraldi@hotmail.com

<sup>2</sup> Universidade Federal de São Carlos. São Carlos/SP

<sup>3</sup> Universitat Politècnica de València. Campus de Vera – Valência, Espanha

Data do recebimento: 17/05/2016 - Data do aceite: 24/06/2016

**RESUMO:** Este trabalho teve por objetivo a obtenção de um sólido cristalino denominado zeólita na presença de um líquido iônico como direcionador de estrutura. Esses líquidos iônicos possuem diferentes propriedades que tornam sua aplicação uma constante evolução no emprego como solvente em diversas reações industriais. Portanto, realizou-se a síntese do líquido iônico trimetoxisililpropil-3-metilimidazólio (TMI.Cl), utilizando rotas clássicas de literatura. Os sólidos obtidos em diferentes reações foram caracterizados pela técnica de Difração de raios X (DRX), Análise textural de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> (B.E.T) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Analisando os dados obtidos das análises e comparando com os padrões fornecidos pela Associação Internacional de Zeólitas (IZA), verificou-se o sucesso do estudo, pois foi possível evidenciar que dentre as amostras sintetizadas obteve-se as estruturas zeolíticas do tipo ZSM-5 e do tipo MOR (Mordenite).

**Palavras-chave:** Síntese de Zeólitas. Líquidos iônicos. Direcionador de estrutura.

**ABSTRACT:** The aim of this study was to obtain a crystalline solid called zeolite in the presence of an ionic liquid as a structure director. These ionic liquids have different properties which make their application a constant evolution when used as a solvent in many industrial reactions. Therefore, the

synthesis of the trimetoxisililpropil-3-methylimidazolium ionic liquid (TMI.Cl) was carried out using the classic literature routes. The solids obtained in different reactions were characterized by the X-Ray Diffraction Technique (XRD), Textural Analysis of adsorption/desorption of N<sub>2</sub> (B.E.T), and Scanning Electron Microscopy (SEM). Analyzing the data obtained from the analysis and comparing to the standards provided by the International Zeolite Association (IZA), the success of the study was evidenced, since it became clear that among the synthesized samples, structures of zeolites ZSM-5 type and MOR (Modernite) type were obtained.

**Keywords:** Synthesis of Zeolites. Ionic liquids. Driver structure.

## Introdução

O estudo de síntese e caracterização de materiais cristalinos que apresentam porosidade, diferentes estruturas tridimensionais e que podem ser obtidos de diferentes maneiras vem ganhando destaque nos últimos tempos. Entre esses materiais destacam-se as zeólitas, muito utilizadas em diferentes áreas da química, com ênfase na área de catálise, pois são importantes catalisadores em diversos processos industriais, tais como: refino do petróleo, petroquímica, controle ambiental, formulação de detergente, entre outros. (GRECCO e RANGEL, 2012).

O emprego desse tipo de material na área de catálise está diretamente ligado às suas propriedades físicas e químicas e ao seu sistema de poros, os quais possuem uma alta acidez e basicidade superficial, além da capacidade de troca iônica (CORMA, 1997).

Uma maneira de obtenção destes materiais é a síntese no qual um composto orgânico é utilizado para auxiliar na formação do material desejado. Estes compostos orgânicos são conhecidos como agentes direcionadores de estrutura. Entre estes, uma classe que está ganhando muita atenção são os líquidos iônicos (DUPONT, 2000).

Os líquidos iônicos (LI's) são sais fundidos a temperatura ambiente, possuem uma baixa pressão de vapor, o que faz com que

esses materiais tenham uma alta estabilidade térmica, e são utilizados como solvente em diversos processos industriais (NETO e SPENCER, 2012). Os LI's também são utilizados como agentes direcionadores de estrutura na síntese de diferentes materiais inorgânicos, como, por exemplo na síntese de zeólitas puramente silícicas onde os autores utilizaram o LI brometo de 1-etil-3-metilimidazólio e o brometo de 1-butil-3-metilimidazólio como agentes direcionadores de estrutura (YUAN et al., 2015).

A obtenção do material MCM-41 também foi realizada com o emprego de diferentes LI's sendo eles o ([C<sub>16</sub>MIm]Cl e o [C<sub>16</sub>MPy]Cl) como agentes direcionadores de estrutura (SACHSE *et al*, 2015). Dentro desse contexto, pode-se destacar, também, a utilização do LI cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, o qual foi utilizado como agente direcionador de estrutura na síntese de um material zeolítico do tipo Ti-O<sub>2</sub>-TON (LOPES, 2015). A utilização de um LI como agente direcionador de estrutura (1-butyl-3-methylimidazolium bromide ([BMIm]Br) na síntese da zeólita do tipo Mordenite também é reportado na literatura (MA, 2016).

Contudo, neste trabalho, o objetivo foi avaliar o líquido iônico cloreto de 1-(trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio (TMI.Cl) como agente direcionador de estrutura na síntese de materiais zeolíticos do tipo ZSM-5/MOR.

## Material e Métodos

A síntese do líquido iônico TMI.Cl foi realizada, seguindo rota clássica de literatura (CASSOL, 2012). Posteriormente, a síntese dos materiais zeolíticos deu-se da seguinte maneira.

Síntese de zeólita utilizando a sílica Ludox 40 e uma relação Si/Al igual a 20.

Para a realização dessa etapa do trabalho, seguiu-se o procedimento descrito por (MIGNONI, 2012), com modificações. Ao invés da sílica aerosil, fez-se o uso da sílica Ludox 40 como fonte de silício e uma relação Si/Al igual a 20. A adição dos reagentes e suas quantidades procederam da seguinte maneira: Inicialmente, o hidróxido de sódio (NaOH 2,44 g, 61 mmol) foi solubilizado em água (50g,  $2.2 \times 10^3$  mmol) onde, posteriormente, adicionou-se o aluminato de sódio ( $\text{NaAlO}_2$ , 0,98g, 10 mmol) obtendo-se a solução A.

Após, preparou-se a solução B, onde adicionou-se, inicialmente, a sílica Ludox 40 (15 g, 250 mmol) e, logo após, o líquido iônico, TMI.Cl, (4,0g). Para a realização dessa etapa do trabalho, seguiu-se o procedimento descrito por (BLANES, 2013), com modificações. Ao invés da sílica aerosil, fez-se o uso da sílica Diaflow + Ludox 40 como fontes de silício e uma relação Si/Al igual a 20. A adição dos reagentes e suas quantidades procederam da seguinte maneira: Inicialmente, o hidróxido de sódio (NaOH 2,44 g, 61 mmol) foi solubilizado em água (50g,  $2.2 \times 10^3$  mmol) onde, posteriormente, adicionou-se o aluminato de sódio ( $\text{NaAlO}_2$ , 0,98g, 10 mmol) obtendo-se a solução A.

Após, preparou-se a solução B, onde adicionou-se, inicialmente, a sílica Ludox 40 (15 g, 250 mmol) e, logo após, o líquido iônico, TMI.Cl, (4,0g  $1,4 \times 10^{-5}$  mmol). A etapa posterior de síntese consistiu na adição da solução A na solução B, juntamente com (50g,  $2.2 \times 10^3$  mmol) de água, obtendo-se

a solução C, com um pH igual a 12. Esta solução C ficou sob agitação mecânica por 30 minutos, obtendo-se o gel de síntese. O gel então foi adicionado em autoclaves de aço/inox revestidas internamente de teflon, as quais foram, posteriormente, levadas a estufa onde permaneceram por 1,3 e 6 dias, sob agitação em uma temperatura de 180°C. Os sólidos obtidos decorrido o tempo de síntese, foram lavados até pH 9. Os sólidos então foram secos em estufa até peso constante a 105 °C.

A etapa posterior de síntese consistiu na adição da solução A na solução B, juntamente com (50g,  $2.2 \times 10^3$  mmol) de água, obtendo-se a solução C, com um pH igual a 12. Esta solução C ficou sob agitação mecânica por 30 minutos, obtendo-se o gel de síntese. O gel então foi adicionado em autoclaves de aço/inox revestidas internamente de teflon, as quais foram, posteriormente, levadas à estufa onde permaneceram por 1,3 e 6 dias, sob agitação em uma temperatura de 180°C. Os sólidos obtidos decorrido o tempo de síntese, foram lavados até pH 9. Os sólidos, então, foram secos em estufa até peso constante a 105 °C.

Síntese de zeólita utilizando a sílica Diaflow e uma relação Si/Al igual a 20.

Para a realização dessa etapa do trabalho, seguiu-se o procedimento descrito por (MIGNONI, 2012), com modificações. Ao invés da sílica aerosil, fez-se o uso da sílica Diaflow como fonte de silício e uma relação Si/Al igual a 20. A adição dos reagentes e suas quantidades procederam da seguinte maneira: Inicialmente, o hidróxido de sódio (NaOH 2,44 g, 61 mmol) foi solubilizado em água (50g,  $2.2 \times 10^3$  mmol) onde, posteriormente, adicionou-se o aluminato de sódio ( $\text{NaAlO}_2$ , 0,39g, 4,75 mmol) obtendo-se a solução A.

Após, preparou-se a solução B, onde adicionou-se, inicialmente, a sílica Diaflow (15 g, 250 mmol) e logo após o líquido iô-

nico, TMI.Cl, (4,0g,  $1,4 \times 10^{-5}$  mmol). Para a realização dessa etapa do trabalho, seguiu-se o procedimento descrito por (BLANES, 2013), com modificações. Ao invés da sílica aerosil, fez-se o uso da sílica Diaflow + Ludox 40 como fontes de silício e uma relação Si/Al igual a 20. A adição dos reagentes e suas quantidades procederam da seguinte maneira: Inicialmente, o hidróxido de sódio (NaOH 2,44 g, 61 mmol) foi solubilizado em água (50g,  $2,2 \times 10^3$  mmol) onde, posteriormente, adicionou-se o aluminato de sódio ( $\text{NaAlO}_2$ , 0,98g, 10 mmol) obtendo-se a solução A.

Após, preparou-se a solução B, onde adicionou-se, inicialmente, a sílica Ludox 40 (15 g, 250 mmol) e, logo após, o líquido iônico, TMI.Cl, (4,0g,  $1,4 \times 10^{-5}$  mmol). A etapa posterior de síntese consistiu na adição da solução A na solução B, juntamente com (50 g,  $2,2 \times 10^3$  mmol) de água, obtendo-se a solução C, com um pH igual a 12. Esta solução C ficou sob agitação mecânica por 30 minutos, obtendo-se o gel de síntese. O gel então foi adicionado em autoclaves de aço/inox revestidas internamente de teflon, as quais foram, posteriormente, levadas à estufa onde permaneceram por 1,3 e 6 dias, sob agitação em uma temperatura de 180°C. Os sólidos obtidos decorrido o tempo de síntese, foram lavados até pH 9. Os sólidos então foram secos em estufa até peso constante a 105 °C.

A etapa posterior de síntese consistiu na adição da solução A na solução B, juntamente com (50 g,  $2,2 \times 10^3$  mmol) de água, obtendo-se a solução C, com um pH igual a 12. Esta solução C ficou sob agitação mecânica por 30 minutos, obtendo-se o gel de síntese. O gel então foi adicionado em autoclaves de aço/inox revestidas internamente de teflon, as quais foram posteriormente levadas à estufa onde permaneceram por 1,3 e 6 dias, sob agitação em uma temperatura de 180 °C. Os sólidos obtidos decorrido o tempo de síntese, foram lavados até pH 9. Os sólidos

então foram secos em estufa até peso constante a 105 °C.

Síntese de zeólita utilizando Sílica Diaflow e LUDOX 40 e uma relação Si/Al igual a 20.

Para a realização dessa etapa do trabalho, seguiu-se o procedimento descrito por (BLANES *et al*, 2013), com modificações. Ao invés da sílica aerosil, fez-se o uso da sílica Diaflow + Ludox 40 como fontes de silício e uma relação Si/Al igual a 20. A adição dos reagentes e suas quantidades procederam da seguinte maneira: Inicialmente, o hidróxido de sódio (NaOH 2,44 g, 61 mmol) foi solubilizado em água (50g,  $2,2 \times 10^3$  mmol) onde, posteriormente, adicionou-se o aluminato de sódio ( $\text{NaAlO}_2$ ; 0,98g; 10 mmol) obtendo-se a solução A.

Após, preparou-se a solução B, onde adicionou-se, inicialmente, a sílica Ludox 40 (15 g, 250 mmol) e, logo após, o líquido iônico, TMI.Cl, (4,0g;  $1,4 \times 10^{-5}$  mmol). A etapa posterior de síntese consistiu na adição da solução A na solução B, juntamente com (50g,  $2,2 \times 10^3$  mmol) de água, obtendo-se a solução C, com um pH igual a 12. Esta solução C ficou sob agitação mecânica por 30 minutos, obtendo-se o gel de síntese. O gel então foi adicionado em autoclaves de aço/inox revestidas internamente de teflon, as quais foram, posteriormente, levadas à estufa onde permaneceram por 1,3 e 6 dias, sob agitação em uma temperatura de 180°C. Os sólidos obtidos decorrido o tempo de síntese, foram lavados até pH 9. Os sólidos então foram secos em estufa até peso constante a 105 °C.

## Caracterização dos materiais

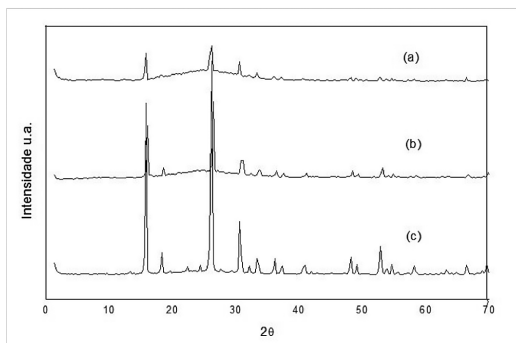
Os sólidos obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), utilizando o equipamento rigaku, modelo miniflex II; análise textural de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ ; utilizando o equipamento marca Quanta-

chorme, modelo NOVA 2200e; determinação da área superficial específica, utilizando o método BET, e porosidade pelo método BJH. A morfologia do material foi verificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizadas em um aparelho Hitachi TM3000 TableTop Microscope.

## Resultados e Discussão

Os sólidos resultantes da reação utilizando a sílica Ludox 40 e uma relação Si/Al igual a 20 foram analisados por difração de raios X, sendo os difratogramas apresentados na Figura 5.

**Figura 1** - Difratogramas de raios X (a) Ludox 40, Si/Al=20, 1 dia. (b) Ludox 40, Si/Al=20, 3 dias. (c) Ludox 40, Si/Al=20, 6 dias.



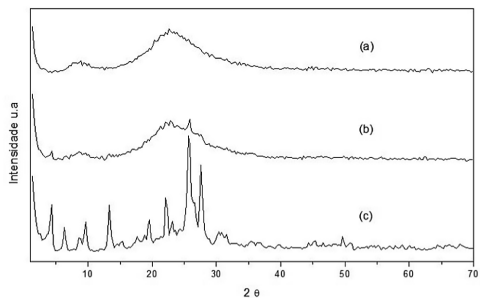
Observando-se a Figura 1, é possível verificar que os sólidos analisados, apresentam picos que caracterizam materiais cristalinos. Comparando estes picos com dados de literatura (BAERLOCHER et al., 2007) comprova-se que os mesmos são referentes à zeólita do tipo Analcime. É importante ressaltar que, conforme o aumento da cinética aplicada (1,3 e 6 dias), o material foi tornando-se mais cristalino.

Para os sólidos obtidos na reação utilizando a sílica Diaflow e uma relação Si/Al igual a 20, os difratogramas de raios X estão apresentados na Figura 2.

Na Figura 2, é possível verificar que os sólidos obtidos nos diferentes tempos de síntese

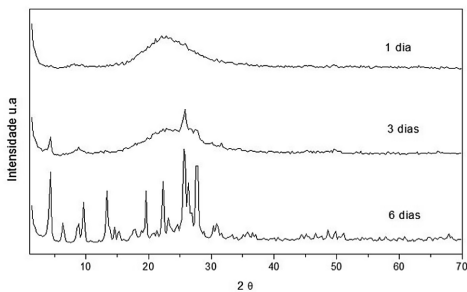
apresentaram fases distintas. Analisando a amostra (a) é possível observar que a mesma é totalmente amorfa, apresentando o halo característico compreendido entre 20-30° (2θ). Para as demais amostras (b) e (c), a análise de DRX aponta para um material semicristalino. Isto é observado devido a presença do halo e também pela presença de picos que indicam uma certa cristalinidade. Comparando com a literatura é possível observar que os picos obtidos, são referentes as fases zeolíticas ZSM-5/MOR (BAERLOCHER et al., 2007).

**Figura 2** - Difratogramas de raios X das amostras (a) Diaflow, Si/Al=50, 1 dia. (b) Diaflow, Si/Al=50, 3 dias. (c) Diaflow, Si/Al=50, 6 dias.



Os DRX dos materiais obtidos na síntese utilizando a Sílica Diaflow juntamente com a sílica LUDOX 40 e uma relação Si/Al igual a 20 estão descritos na Figura 3.

**Figura 3** - Difratogramas de raios X das amostras (a) Diaflow e Ludox 40, Si/Al=20, 6 dias. (b) Diaflow e Ludox 40, Si/Al=20, 3 dias. (c) Diaflow e Ludox 40, Si/Al=20, 1 dia.

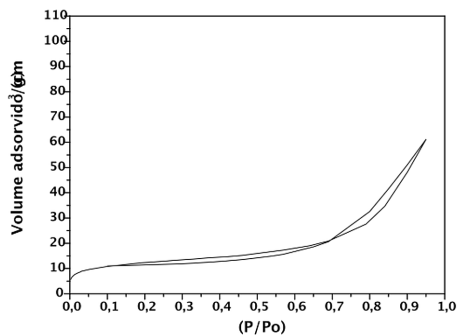


Na Figura 3, é possível observar que os sólidos obtidos não apresentaram cristalinidade.

dade nos tempos de 1 e 3 dias. Porém, ao se analisar o sólido obtido em 6 dias pode-se verificar que trata-se de um material cristalino. Este resultado quando comparado com trabalhos descritos em literatura (BAERLOCHER et al, 2007) certificou-se que foi obtido uma mistura de fases cristalinas, e ainda, que estas fazem correspondem às zeólitas do tipo ZSM-5 e MOR.

As zeólitas ZSM-5/MOR sintetizadas nas reações 2 e 3 foram caracterizadas pela análise textural de adsorção/dessorção de  $N_2$ . Para a amostra da reação 1, zeólita Analcime, não foi possível obter-se uma análise confiável devido o tamanho de porosidade apresentada pela zeólita, este fato também foi verificado por outros autores de literatura clássica (KUBUM e PRECH, 2015). A isoterma de adsorção/dessorção de  $N_2$  para a amostra ZSM-5/MOR está apresentada na Figura 4.

**Figura 4** - Gráfico de análise textural de  $N_2$  para a amostra Diaflow D6.

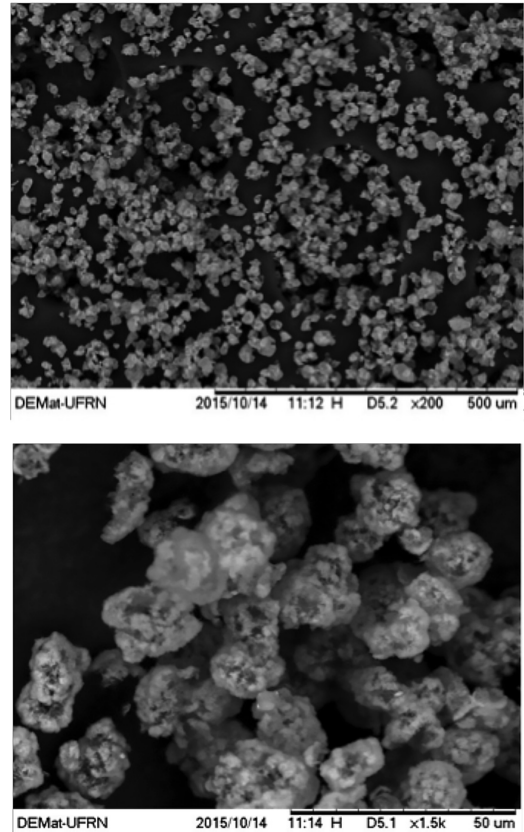


Utilizando o método B.E.T foi possível verificar que a amostra Diaflow D6 apresenta uma área superficial específica de  $43 \text{ m}^2/\text{g}$  e através do método BJH verificou-se que a mesma apresenta um volume de poros igual a  $9,86 \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ . Pressão relativa

Analisando a Figura 4, pode-se verificar que a zeólita obtida ZSM-5/MOR apresentou uma isoterma do tipo II, e uma histerese do tipo H3, classificação dada pela (IUPAC, 1985; RUTHERFORD et al., 1997).

A amostra Diaflow D6 foi analisada por MEV e o sua morfologia está apresentada na Figura 5.

**Figura 5** - Microscopia Eletrônica de Varredura do sólido contendo Diaflow como fonte de Silica.



Pode-se observar na Figura 5 que a amostra analisada não possui um arranjo morfológico definido apresentando tamanho de aglomerados em torno de  $25 \mu\text{m}$ .

## Considerações Finais

Neste estudo foi possível concluir que o LI TMI.Cl pode ser utilizado como agente direcionador de estrutura para a obtenção das zeólitas Analcime e ZSM-5/MOR devido à comprovação dos excelentes resultados obtidos. As condições de síntese como agi-

tação, temperatura e relação Si/Al são de fundamental importância para a obtenção de uma ou outra fase. Contudo, abre-se uma enorme vertente de possibilidades nas quais

novas metodologias de síntese de materiais zeolíticos, além de outros tipos de matérias podem ser obtidos utilizando o LI empregado neste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

À FAPERGS e ao CNPq pelo apoio financeiro.

À UFRN pelas análises de MEV.

À URI-ERECHIM pelo apoio e infraestrutura.

## REFERÊNCIAS

- BAERLOCHER, Ch.; McCUSKER, L.B.; OLSON, D.H.; **Atlas of zeolite framework types**. Sixth revised edition, 2007.
- BLANES, M.M.J., SZYJA, M.B., ROMERO-SARRIA, F. et al. Multiple zeolite structures from one Ionic liquid template. **CEJ**, v.17, n. 6, p. 3-5, 2013.
- CASSOL, C. C. **Remoção de dibenzotiofeno de n-octano com sílicas híbridas derivadas do fragmento imidazólio**. Tese de Doutorado. Instituto de química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil, 2012.
- CORMA, A.; From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. **Chem. Rev.**, v. 95, n. 6, p. 559, 1997.
- DUPONT, J.; CONSORTI, C.S.; SPENCER, J. Room Temperature Molten Salts: Neoteric “Green” Solvents for Chemical Reactions and Processes. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.11, n. 4, p. 337-344, 2000.
- GRECCO, S.T.F.; RANGEL, M.C.; Zeólitas Hierarquicamente Estruturadas. **Quim.Nova**, v. 200, n. 1, p. 1, 2012.
- KUBUM, M.; PRECH, J.; Transformation of analcime into IMF structure during the synthesis of IMF zeolite. **Microporous and mesoporous materials**, v. 206, p. 121-126, 2015.
- LOPES, W.C.; FINGER, H.P.; MIGNONI, L.M. *et al.* TiO<sub>2</sub>-TON zeolites synthesis using an ionic liquid as a structure-directing agent. **Microporous and mesoporous materials**, v. 213, p. 78-84, 2015.
- MA, Z.; J. XIE; ZHANG, J. et al. Mordenite zeolite with ultrahigh SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio directly synthesized from ionic liquid-assisted dry-gel-conversion. **Microporous and mesoporous materials**, v. 224, p. 17-25, 2016.
- MIGNONI, M.L. **Zeólitas obtidas com líquidos iônicos como direcionadores de estrutura: síntese e reatividade**. Tese de doutorado. Instituto de Química, 31. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil, 2012.
- NETO, B.A.D.; SPENCER, J. The Impressive Chemistry Applications and Features of Ionic Liquids: Properties, Catalysis & Catalyst and Trends. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 23, n. 6, p. 987-1007, 2012.

RUTHERFORD, W.D.; CHIOU, T.C.; EBERZ, D.D. Effects of exchanged cation on the microporosity of montmorillonite. **Clay and Clay minerals**, v. 45, n. 4, p. 534-543, 1997.

SACHSE, A.; WUTTKE, C.; DIAZ, U. et al. Mesoporous Y zeolite through ionic liquid based surfactant templating. **Microporous and mesoporous materials**, v. 217, p. 81-86, 2015.

YUAN, D.; HE, D.; XU, S. et al. Imidazolium-based ionic liquids as novel organic SDA synthesize high-silica Y zeolite. **Microporous and mesoporous materials**, v. 204, p. 1-7, 2015.

ZHENG, J.; ZHANG, X.; WANG, Y. et al. Synthesis and characterization of zeolitic composite ZSM-5/MOR with multi modal pores. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 175, p. 253-256, 2008.