



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Estudo do efeito de micro-ondas na síntese da zeólita
MCM-22**

Wanessa Karla Gomes Severo

Campina Grande - PB

2013

Wanessa Karla Gomes Severo

**Estudo do efeito de micro-ondas na síntese da zeólita
MCM-22**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Universidade
Federal de Campina Grande, como
requisito parcial à obtenção do título
de Mestre em Engenharia Química,
área de concentração em Catálise
Heterogênea.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Bianca Viana de Sousa

Campina Grande - PB

2013



S725e Severo, Wanessa Karla Gomes.
Estudo do efeito de micro-ondas na síntese de zeólita
MCM-22 / Wanessa Karla Gomes Severo. - Campina Grande,
2013.
81 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências
e Tecnologia, 2013.

Referências.
"Orientação : Prof^ª. Dr^ª. Bianca Viana de Sousa".

1. MCM-22. 2. Síntese. 3. Micro-ondas. 4. Cristalização.
5. Dissertação - Engenharia Química. I. Sousa, Bianca Viana
de. II. Universidade Federal de Campina Grande - Campina
Grande (PB). III. Título

CDU 661.183.6(043)

Wanessa Karla Gomes Severo

Estudo do efeito de micro-ondas na síntese da zeólita
MCM-22

Dissertação defendida e aprovada em: 07 / 05 / 2013

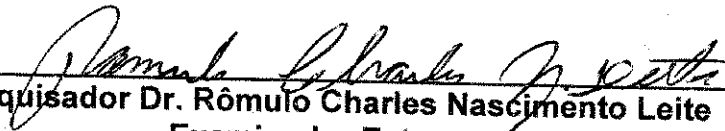
EXAMINADORES



Prof.^a Dr.^a Bianca Viana de Sousa
Orientadora



Prof. Dr. Romildo Pereira Brito
Examinador Interno



Pesquisador Dr. Rômulo Charles Nascimento Leite
Examinador Externo

Campina Grande - PB

2013

Dedico este trabalho a Deus, como diz a canção: "Tudo é do Pai, toda honra e toda glória; é d'Ele a vitória alcançada em minha vida" e a minha mãe, pois "o amor de mãe é o combustível que capacita um ser humano comum a fazer o impossível".

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser essencial em minha vida, pela sua presença constante sem que eu precise pedir, autor de meu destino, socorro presente na hora da angústia.

Aos meus pais Lucia e Nequinho, por sempre estarem dispostos a me ensinar sobre a vida e por serem meu porto seguro nos momentos mais difíceis, sem que, para isso, exigissem nada em troca. Pai, pelo seu silêncio e pela sua moral, que fazem dos seus filhos exemplos de educação e respeito, ações raras nos dias de hoje; pelas inúmeras vezes que fizeste o papel de mãe. Mãe, palavras não seriam o bastante para agradecer a nossa amizade, os seus cuidados, os seus ensinamentos, a sua força em todos os momentos difíceis que está passando, me mostrando a cada dia o quanto é precioso tê-la ao meu lado. Não sei o que faria sem o seu sorriso e a sua presença confortante; você é o meu abrigo.

Aos meus irmãos Milena e Vinícius, pela companhia, ajuda, carinho, puxões de orelha, incentivo e amizade; as nossas diferenças são apenas trocas de aprendizado. Amo vocês!

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Bianca Viana de Sousa, pelos ensinamentos científicos e presença em todas as etapas do trabalho. Sua competência e profissionalismo me encorajaram a seguir em frente quando as adversidades da vida tentaram me sufocar e desistir de mais um sonho.

Aos meus colegas de mestrado e Petianos por todos os momentos compartilhados, em especial a Deivid, Carlos Eduardo, José Otávio, Jonas, Everton, Mitsuhia e Janaína por todos os momentos vividos com vocês, pela paciência em ter que me escutar todos os dias, pelo apoio, incentivo, torcida, conselhos, alegrias compartilhadas, conquistas alcançadas e acima de tudo, pela ajuda concedida.

A minha amiga Isabela Alves, já que iniciamos essa pesquisa juntas e compartilhamos muitas dúvidas; pelos auxílios nos experimentos, pelas discussões científicas, pelo companheirismo não só na vida acadêmica, como também, na vida pessoal; deixamos de ser colegas para nos tornarmos amigas. Obrigada!

Ao meu amigo Jocielys Rodrigues que apesar do pouco tempo de amizade, se dispôs muitas vezes a compartilhar seu conhecimento.

Aos laboratórios de caracterizações (UAEMa, CETENE e CERTBIO) pela colaboração e contribuição nas análises, sem as quais este trabalho não seria possível.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande pela oportunidade de realizar o mestrado nesta instituição.

A todos os professores do curso de Engenharia Química que contribuíram direta e indiretamente para minha formação ética e profissional. A Prof^a. Dr^a. Líbia de Sousa Conrado, agradeço em especial, pelo apreço e estímulo, que sempre me encorajou com palavras de força e incentivo.

A todos os funcionários desta Universidade, em especial aos do Departamento de Engenharia Química, especialmente a Eranildo e Maricé, por seus serviços prestados com bom humor e alegria.

Aos avaliadores Prof^o. Dr. Romildo Pereira Brito e ao Pesquisador Dr. Rômulo Charles Nascimento Leite pela honra e presteza de participarem das bancas e pela certeza das suas valiosas contribuições para melhoria desta dissertação.

Ao CAPES pela concessão da bolsa, possibilitando a dedicação ao curso e desenvolvimento deste trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa, que torceram e oraram por mim.

RESUMO

Atualmente, um dos problemas encontrados pelos pesquisadores para obtenção de peneiras moleculares, micro e mesoporosas, utilizadas como catalisadores, suportes catalíticos e/ou aditivos na indústria petroquímica é o longo tempo de formação destas estruturas. Um dos métodos de otimização do processo de síntese destes materiais é o processo hidrotermal de micro-ondas. O rápido aquecimento promove uma transferência de calor que causa uma dissolução rápida do gel e acelera a nucleação homogênea na mistura da síntese, e com isso a cristalização é obtida com menor tempo de síntese. Este trabalho tem como objetivo, encontrar novas rotas de síntese mais rápidas e econômicas utilizando o processo hidrotermal de micro-ondas. A zeólita MCM-22 foi preparada utilizando-se os métodos convencional hidrotérmico estático e o micro-ondas em diferentes tempos de reação. Através dos difratogramas das amostras preparadas pelo método convencional aliado ao micro-ondas, confirmou-se a obtenção da zeólita MCM-22 com 6 dias de síntese. Por meio dos resultados de adsorção física de N₂, verifica-se que as zeólitas MCM-22 6 dias pelo método convencional aliado ao micro-ondas por 1,5 e 2,0 h, apresentaram características texturais típicas, com isotermas do tipo I e histerese H4. Os espectros FTIR mostraram que o direcionador foi removido confirmando a formação da zeólita MCM-22. A micrografia obtida para a amostra de 10 dias pelo método convencional, tida como nosso padrão, apresentou morfologia esférica com depressão na região central.

Palavras-Chaves: MCM-22; síntese; micro-ondas; cristalização.

ABSTRACT

Currently, one of the problems found by researchers to obtain molecular sieves, micro-and mesoporous, used as catalysts, catalyst supports and / or additives in the petrochemical industry is the long time of formation of these structures. One of the methods of optimization of the synthesis of these materials is the process of hydrothermal microwave. The heating promotes a rapid transfer of heat causes a rapid dissolution of the gel and accelerates the homogeneous nucleation in the synthesis mixture, and thus the crystallization is obtained with shorter synthesis. This work aims at finding new synthesis routes faster and economical process using the hydrothermal microwave. Zeolite MCM-22 was prepared using conventional hydrothermal methods static and microwave at different reaction times. Through the XRD patterns of the samples prepared by the conventional method combined with microwave, confirmed the acquisition of zeolite MCM-22 with 6 days of synthesis. Through the results of N₂ adsorption, it is found that zeolite MCM-22 6 days per a conventional method combined with microwave for 1.5 to 2.0 hours, showed textural characteristics typical isotherm with type I and H4 hysteresis. FTIR spectra showed that the driver has been removed confirming the formation of zeolite MCM-22. The SEM carried out for 10 days the sample by the conventional method, considered as our standard, showed spherical morphology depression in the central region.

Key Words: MCM-22; synthesis; microwave; crystallization.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|------------------|---|----|
| Figura 1 | Estrutura da zeólita a partir de ligações tetraédricas..... | 17 |
| Figura 2 | Princípio de funcionamento de micro-ondas (rotação de dipolos)..... | 24 |
| Figura 3 | Visão em perspectiva dos canais sinusodais da MCM-22 a nível $z = \frac{1}{2}$ | 27 |
| Figura 4 | Supercavidades cilíndricas da MCM-22..... | 28 |
| Figura 5 | Representação esquemática estrutural da zeólita MCM-22..... | 29 |
| Figura 6 | Representação esquemática estrutural da síntese hidrotérmica estática convencional do precursor MCM-22 (P)..... | 33 |
| Figura 7 | Representação esquemática estrutural da síntese do precursor da MCM-22 (P) com aquecimento no micro-ondas..... | 34 |
| Figura 8 | Difratograma do precursor MCM-22 (P) 6 dias pelo método convencional..... | 41 |
| Figura 9 | Difratograma do precursor MCM-22 (P) 7 dias pelo método convencional..... | 43 |
| Figura 10 | Difratogramas do precursor MCM-22 (P) e da zeólita MCM-22 8 dias pelo método convencional..... | 45 |
| Figura 11 | Difratogramas do precursor MCM-22 (P) e da zeólita MCM-22 9 dias pelo método convencional..... | 47 |
| Figura 12 | Difratogramas do precursor MCM-22 (P) e da zeólita MCM-22 10 dias pelo método convencional..... | 48 |
| Figura 13 | Micrografia da zeólita MCM-22 obtida após 10 dias de síntese..... | 50 |
| Figura 14 | Espectro (FTIR) da zeólita MCM-22 10 dias de cristalização pelo método hidrotérmico convencional..... | 50 |
| Figura 15 | Difratogramas do precursor MCM-22 (P) e das zeólitas MCM-22 obtidas após 6 dias em estufa e em intervalos de 1,0 h, 1,5 h e 2,0 h no micro-ondas..... | 53 |
| Figura 16 | Difratogramas do precursor MCM-22 (P) obtido após 7 dias em estufa e em intervalos de 0,5 h, 1,0 h, 1,5 h e 2,0 h no micro-ondas..... | 57 |
| Figura 17 | Difratogramas do precursor MCM-22 (P) obtido após 8 dias em estufa e em intervalos de 0,5 h, 1,0 h, 1,5 h e 2,0 h no micro-ondas..... | 60 |
| Figura 18 | Difratogramas do precursor MCM-22 (P) obtido após 9 dias em estufa e em intervalos de 0,5 h e 1,0 h no micro-ondas..... | 63 |
| Figura 19 | Espectros (FTIR) das zeólitas MCM-22 6 dias em estufa e em intervalos de 1,0 h, 1,5 h e 2,0 h no micro-ondas..... | 64 |
| Figura 20 | Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 das zeólitas MCM-22 6 dias em estufa e em intervalos de 1,5 h e 2,0 h no micro-ondas..... | 66 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|------------------|--|----|
| Tabela 1 | Parâmetros cristalográficos do precursor MCM-22 (P) 7 dias comparados com os resultados de LAWTON et al, 1996..... | 43 |
| Tabela 2 | Parâmetros cristalográficos do precursor MCM-22 (P) e da zeólita MCM-22 8 dias comparados com os resultados de LAWTON et al, 1996..... | 45 |
| Tabela 3 | Parâmetros cristalográficos do precursor da MCM-22 (P) e da zeólita MCM-22 9 dias comparados com os resultados de LAWTON et al, 1996..... | 47 |
| Tabela 4 | Parâmetros cristalográficos do precursor MCM-22 (P) e da zeólita MCM-22 10 dias comparados com os resultados de LAWTON et al, 1996..... | 48 |
| Tabela 5 | Parâmetros de cela para MCM-22 (literatura) e MCM-22 (10 dias)..... | 49 |
| Tabela 6 | Bandas de infravermelho atribuídas à estrutura da MCM-22..... | 51 |
| Tabela 7 | Parâmetros cristalográficos do precursor MCM-22 (P) comparados com os resultados de LAWTON et al, 1996 – 6 dias em estufa e em intervalos de 1,0 h, 1,5 h e 2,0 h no micro-ondas..... | 54 |
| Tabela 8 | Parâmetros cristalográficos da zeólita MCM-22 comparados com os resultados de LAWTON et al, 1996 – 6 dias em estufa e em intervalos de 1,0 h, 1,5 h e 2,0 h no micro-ondas..... | 55 |
| Tabela 9 | Parâmetros de cela para MCM-22 (literatura) e MCM-22 (6 dias)..... | 56 |
| Tabela 10 | Parâmetros cristalográficos do precursor MCM-22 (P) comparados com os resultados de LAWTON et al, 1996 – 7 dias em estufa e em intervalos de 0,5 h, 1,0 h, 1,5 h e 2,0 h no micro-ondas..... | 58 |
| Tabela 11 | Parâmetros cristalográficos do precursor MCM-22 (P) comparados com os resultados de LAWTON et al, 1996 – 8 dias em estufa e em intervalos de 0,5 h, 1,0 h, 1,5 h e 2,0 h no micro-ondas..... | 61 |
| Tabela 12 | Parâmetros cristalográficos do precursor MCM-22 (P) comparados com os resultados de LAWTON et al, 1996 – 9 dias em estufa e em intervalos de 0,5 h e 1,0 h no micro-ondas..... | 63 |
| Tabela 13 | Análise textural das zeólitas MCM-22 6 dias pelo método convencional com auxílio do micro-ondas por 1,5 h e 2,0 h..... | 67 |

LISTA DE SIGLAS

BET – Brunauer, Emmett and Teller

CERTBIO - Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais

CETENE - Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

DRX – Difração de Raios X

DTA – Análise Térmica Diferencial

HMI - Hexametilenoimina

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

IV - Infravermelho

IZA – International Zeolite Association

MCM - 22 – Matriz de Composição da Mobil nº 22

MCM - 22 (P) – Precursor da Matriz de Composição da Mobil nº 22

MCM - 41 – Matriz de Composição da Móbil nº41

MEV – Micrografia Eletrônica de Varredura

MWW – Mobil Twenty Two

TG – Análise Termogravimétrica

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

SUMÁRIO

| | | |
|---------|---|----|
| 1. | Introdução..... | 12 |
| 1.1 | Objetivos..... | 15 |
| 1.1.1 | Objetivo Geral..... | 15 |
| 1.1.2 | Objetivos Específicos..... | 15 |
| 2. | Fundamentação Teórica..... | 17 |
| 2.1 | Zeólitas..... | 17 |
| 2.1.1 | Síntese de zeólitas..... | 19 |
| 2.1.2 | Fatores que influenciam na síntese de zeólitas..... | 19 |
| 2.1.2.1 | Efeito de semente na cristalização de zeólitas..... | 19 |
| 2.1.2.2 | Tempo e temperatura..... | 20 |
| 2.1.2.3 | Agitação..... | 20 |
| 2.1.2.4 | O pH na cristalização de zeólitas..... | 21 |
| 2.1.2.5 | Cátions inorgânicos..... | 21 |
| 2.1.2.6 | Direcionador de estruturas..... | 21 |
| 2.1.2.7 | Concentração de hidroxilas..... | 22 |
| 2.1.2.8 | Água..... | 22 |
| 2.2 | Processo de micro-ondas..... | 23 |
| 2.3 | Zeólita MCM-22..... | 26 |
| 2.3.1 | Estrutura zeolítica MCM-22..... | 27 |
| 3. | Materiais e Métodos..... | 32 |
| 3.1 | Síntese da zeólita MCM-22 através do método hidrotérmico estático..... | 32 |
| 3.1.1 | Reagentes utilizados..... | 32 |
| 3.1.2 | Síntese hidrotérmica convencional estática..... | 32 |
| 3.1.3 | Síntese da zeólita MCM-22 utilizando o aquecimento por micro-ondas..... | 34 |
| 3.2 | Ativação do precursor MCM-22 através do processo de calcinação..... | 35 |
| 3.3 | Técnicas de caracterização do catalisador..... | 35 |
| 3.3.1 | Difração de raios X..... | 35 |
| 3.3.2 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 37 |
| 3.3.3 | Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)..... | 38 |
| 3.3.4 | Área Específica Total (BET)..... | 39 |
| 4. | Resultados e Discussão..... | 41 |
| 4.1 | Síntese hidrotérmica estática da zeólita MCM-22..... | 41 |
| 4.1.1 | Difração de raios X..... | 41 |
| 4.1.2 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 49 |
| 4.1.3 | Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)..... | 50 |
| 4.2 | Síntese hidrotermal de micro-ondas..... | 52 |
| 4.2.1 | Difração de raios X..... | 52 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.2.2 | Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)..... | 64 |
| 4.2.3 | Área Específica Total (BET)..... | 65 |
| 5. | Conclusão..... | 70 |
| 6. | Sugestões..... | 71 |
| 7. | Referências..... | 72 |

CAPÍTULO

1

Introdução

1. Introdução

A síntese de novos materiais tem sido uma área de pesquisa de grande atividade e de constante expansão no meio científico. O objetivo principal é a obtenção de materiais para uma aplicação específica. A diversidade de estruturas permite focalizar suas aplicações para produção de insumos e produtos importantes para a petroquímica e química fina. O potencial das peneiras moleculares micro e mesoporosas é muito grande, e, apesar das dificuldades que se contrapõem à sua aplicação, podem encontrar seu lugar no cenário da catálise heterogênea, gerando várias e inéditas aplicações (MASCARENHAS; OLIVEIRA E PASTORE, 2001).

As zeólitas envolvem um grande número de minerais naturais e sintéticos com características estruturais comuns (GIANNETTO, 1990), sendo definidas como aluminossilicatos cristalinos hidratados, constituído basicamente de unidades tetraédricas TO_4 (onde $T = Si$ ou Al), que se encadeiam formando estruturas tridimensionais (BRECK, 1974). A rede de aluminossilicato leva a formação de uma estrutura porosa bem definida, composta de canais e/ou cavidades, permitindo o acesso ao interior do espaço intrareteicular (GREENWOOD e EAMSHAW, 1989).

Os materiais porosos têm sido estudados com consideradas aplicações técnicas como catalisadores e suportes de catalisadores. De acordo com as definições da IUPAC os materiais porosos são divididos em três classes: microporosa (tamanho de poro $< 2nm$), mesoporosa ($2 - 50nm$) e macroporosa ($> 50nm$) (TAGUCHI e SCHUCH, 2005). As zeólitas são os materiais microporosos mais extensivamente investigados e os materiais mesoporosos da família de M41S podem ser considerados como a classe mais proeminente dos sólidos mesoporosos desde sua descoberta em 1992 (LU e SCHÜTH, 2005).

Muitos estudos, desde os primeiros relatos sobre a síntese das zeólitas, têm sido dedicados à verificação da relação entre as condições de síntese e as fases resultantes. Inicialmente era muito difícil controlar completamente o

material final, fazendo-se necessárias algumas modificações das condições iniciais da síntese: composição do gel, temperatura e tempo de síntese (YAMAMOTO *et al.*, 2002).

Em 1990 pesquisadores da Mobil Oil Corporation desenvolveram e patentearam um novo material zeolítico (RUBIN e CHU, 1990; JUNG *et al.*, 2007; MIHÁLYL *et al.*, 2008), denominada zeólita MCM-22 (MWW, código IZA) (ALBUQUERQUE, 2006; KUMAR *et al.*, 2007; JUNG *et al.*, 2007).

A MCM-22 é uma das estruturas zeolíticas mais interessantes sintetizadas até o presente momento (AGUILAR *et al.*, 2008), cuja porosidade complexa e incomum é devido à presença de dois tipos de poros, médios e grandes. Outra característica interessante da MCM-22 é que se cristaliza primeiramente como um precursor lamelar, denominado MCM-22 (P), que quando submetido ao processo de calcinação sofre a desidroxilação entre as folhas em camadas, para gerar a estrutura assim chamada de MWW (BERLIER *et al.*, 2005).

A pesquisa sobre a zeólita MCM-22 vem sendo mais comum nos últimos tempos, uma vez que é interessante a descoberta de novos métodos que possibilitem a otimização do tempo de síntese, que é muito elevado (em torno de 7 dias) e da pureza com que é obtida (PINHO e SILVA, 2009).

Vários trabalhos, publicados na literatura, vêm relatando a síntese de zeólitas por meio do método hidrotérmico assistido por micro-ondas (WU; REN; WANG, 2008). O uso da radiação de micro-ondas na síntese das zeólitas oferece vantagens em relação à síntese convencional, incluindo: uma maior taxa de aquecimento, devido ao aquecimento volumétrico, resultando na nucleação homogênea, rápida dissolução do precipitado de géis, e, eventualmente, um menor tempo de cristalização (CUNDY, 1998). Além disso, é um aquecimento limpo e um sistema econômico (FINI e BRECCIA, 1999).

Devido a essas e outras características da zeólita MCM-22, torna-se importante o estudo desta síntese, principalmente buscando rotas mais

econômicas, onde este trabalho buscará como desafio, implementar e unir estes avanços a fim de tornar-se viável no âmbito industrial.

1.1 Objetivos

Objetivo Geral

Desenvolver a zeólita do tipo MCM-22, através dos métodos hidrotérmico convencional estático e por micro-ondas, com rotas alternativas, visando minimizar o tempo de síntese e conseqüentemente, o consumo de energia.

Objetivos Específicos

- Sintetizar a zeólita MCM-22 utilizando o método convencional hidrotérmico estático;
- Sintetizar a zeólita MCM-22 utilizando o método hidrotermal do micro-ondas, otimizando as condições de temperatura e tempo de síntese;
- Caracterizar os precursores da MCM-22 por meio das técnicas de Difração de Raios X (DRX) e de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Calcinar o precursor da MCM-22 através do processo de calcinação para obtenção da zeólita MCM-22;
- Caracterizar após calcinação a suposta zeólita MCM-22 por meio das técnicas de Difração de Raios X (DRX), de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Infra Vermelho (IV).

CAPÍTULO

2

Fundamentação Teórica

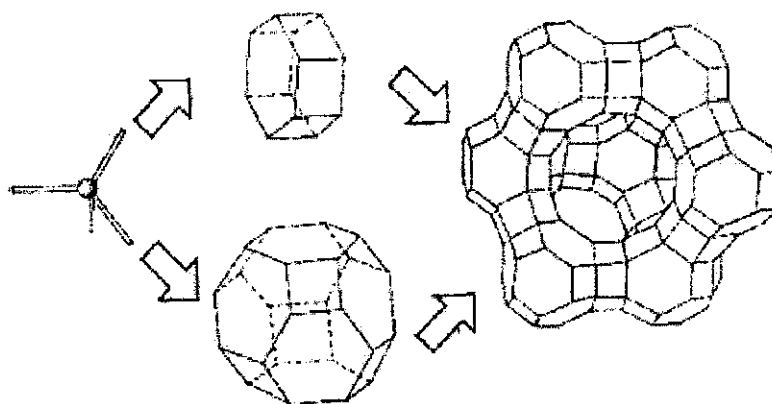
2. Fundamentação Teórica

2.1 Zeólitas

Zeólita foi um termo utilizado para designar uma família de minerais naturais que apresentavam propriedades de troca iônica e dessorção reversível de água (GIANNETTO, 1990). A denominação do termo genérico “zeólita” se deu ao verificar que, sob aquecimento, ela parecia ebulir e ferver ao mesmo tempo com elevada liberação de vapor de água. A origem da palavra deriva do grego: zeo (ebulir) e lithos (pedra) (SEGOVIA, 1993). Muitas zeólitas ocorrem em depósitos sedimentares, em várias áreas da superfície terrestre, havendo ainda, a probabilidade de encontrá-las na superfície lunar (GOULD, 1971).

As zeólitas são silicatos cristalinos e aluminossilicatos hidratados cristalinos microporosos, compondo-se de rede tridimensional com canais e cavidades de dimensões moleculares, de tetraedros TO_4 (T = átomo tetraédrico, ao exemplo do Si e Al), ligados entre si por átomos de oxigênio, cada um deles comum a dois tetraedros vizinhos (MONTEIRO, 1995; DAVIS *et al.*, 1998; CORMA *et al.*, 2003; AUERBACH *et al.*, 2005), como mostra a Figura 1.

Figura 1 - Estrutura da zeólita a partir de ligações tetraédricas.



Fonte – Freitas, (1994)

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectados ou não de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais (GIANNETTO *et al.*, 2000). Esta estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma superfície interna muito maior que a externa e permite a transferência de matéria entre o espaço intracristalino e o meio que o rodeia, limitada não somente pelo diâmetro dos poros (seletividade física), mas também pelas propriedades físico-químicas do material (seletividade química) (GIANNETTO, 1990). Este processo é seletivo e depende da estrutura particular da zeólita e do tamanho das moléculas, assim podendo ser usadas como peneiras moleculares (MACHADO, 2012).

A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais. Zeólitas possuem: alta área superficial e capacidade de adsorção; propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada; tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria; e uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

As zeólitas podem ser classificadas, de acordo com o número de átomos de oxigênio que formam as janelas ou poros pelos quais as moléculas acessam o espaço intracristalino, como zeólitas de poros extragrandes (> 9 Å), de poros grandes (6 - 9 Å), de poros médios (5 - 6 Å) e de poros pequenos (3 - 5 Å) dependendo do acesso ser possível através de janelas de 18, 12, 10 ou 8 átomos de oxigênio, respectivamente (GIANNETTO, 1990).

2.1.1 Síntese de zeólitas

A síntese de uma zeólita se dá através da preparação de uma mistura reacional, a qual deve conter elementos necessários para a nucleação e posterior crescimento do material (OCCELI e ROBSON, 1989).

Para a obtenção de materiais cristalinos, a precipitação ocorre em duas etapas: a nucleação e o crescimento (cristalização). A nucleação é a etapa do amadurecimento da mistura reacional (gel de síntese) à temperatura ambiente durante certo período de tempo. A formação do gel se dá através da presença de um cátion compensador de carga (geralmente, metais alcalinos ou alcalinos terrosos), uma fonte de alumínio, uma fonte de silício e a água (GIANNETTO, 1990). Há interação entre os íons da solução e as moléculas, formando-se clusters, grupos ou cachos, dando início à formação de um cristal (MARQUES, 2000).

A nucleação é um evento discreto que pode ser definido como uma fase de transição por meio da qual um volume crítico de uma rede semiorganizada é transformada em uma estrutura suficientemente bem organizada para formar um centro viável de crescimento, a partir do qual a rede cristalina irá se formar. Já o crescimento é um processo físico-químico onde na interface sólida da solução crescem os núcleos cristalinos, mas a taxa de crescimento depende da cinética. A velocidade de crescimento dos germes durante o processo de nucleação depende da concentração do soluto e da temperatura, mas é lenta no início, crescendo exponencialmente ao atingir a concentração supersaturada (adaptado Wikipedia).

2.1.2 Fatores que influenciam na síntese de zeólitas

2.1.2.1 Efeito de semente na cristalização de zeólitas

Uma forma de acelerar a cristalização é adicionar ao gel de síntese um pouco de zeólita cristalina (semente). Assim, a zeólita passa a crescer ao redor do material já cristalino adicionado. Este artifício é comum em síntese

de zeólitas de cristais diferentes. Além de facilitar e aumentar a pureza da zeólita, determina o tamanho dos cristais e o seu estado de agregação (DETONI e PERGHER, 2006).

2.1.2.2 Tempo e temperatura

O tempo de cristalização ótimo pode ser de algumas horas (zeólita do tipo A) até várias semanas (zeólita beta), mas normalmente uma receita de síntese pode ser aperfeiçoada para produzir zeólitas altamente cristalinas num tempo relativamente menor. O tempo também é importante em sistemas onde uma fase é metaestável em relação à outra. Seguindo os princípios gerais das reações químicas, a cristalização de zeólitas também é termicamente ativada, nas suas diferentes etapas: nucleação, crescimento cristalino e terminação (DETONI e PERGHER, 2006).

As fontes de AlO_2 e SiO_2 , água e outros componentes são misturados em proporções definidas e submetidas a temperaturas elevadas. De modo prático, as zeólitas, frequentemente, não são formadas acima de $350\text{ }^\circ\text{C}$ em sistemas hidrotérmicos, embora deva ser registrado que tenham sido relatadas sínteses a altas temperaturas da analcima ($366\text{ }^\circ\text{C}$), clinoptilolita ($370\text{ }^\circ\text{C}$), ferrierita ($375\text{ }^\circ\text{C}$) e mordenita ($430\text{ }^\circ\text{C}$). Altas temperaturas geralmente rendem espécies de fase mais condensada (DETONI e PERGHER, 2006).

O aumento da temperatura diminui a taxa de crescimento dos cristais, e conseqüentemente o tamanho dos cristais aumenta (DETONI e PERGHER, 2006).

2.1.2.3 Agitação

A agitação é responsável pela homogeneização da mistura reacional. A agitação ou mistura durante cristalização de uma zeólita pode aumentar a "colisão de criação" de núcleos (colisão produtiva) de um produto desejável, como no caso da zeólita do tipo A, ou a cristalização indesejável de uma

fase de impureza como a gmelinita em uma síntese de faujasita. Aumentando a agitação, favorece-se a mistura e formação de pequenos cristais, pois aumenta-se assim a concentração na interface (DETONI e PERGHER, 2006).

2.1.2.4 O pH na cristalização de zeólitas

É necessário um elevado pH, para garantir que as soluções de aluminatos sejam compostas quase que exclusivamente por $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Os íons OH^- incrementam fortemente os efeitos mineralizadores da água, dissolvendo a alumina e a sílica formando ânions aluminatos e silicatos (DETONI e PERGHER, 2006).

2.1.2.5 Cátions Inorgânicos

Os cátions inorgânicos presentes são de suma importância no que diz respeito à estrutura obtida. Estes cátions podem influenciar a cristalinidade, morfologia do cristal e o rendimento de uma determinada fase. O papel que os cátions inorgânicos têm nas sínteses de zeólitas podem ser observados como direcionar estruturas, contrabalançarem a carga da rede zeolítica, morfologia e pureza do cristal (DETONI e PERGHER, 2006).

2.1.2.6 Direcionador de estruturas

Um direcionador de estrutura deverá induzir a cristalização de uma estrutura zeolítica específica que não poderia ser formada em sua ausência. Ele controla, por um efeito de modelo, a construção da estrutura, aumenta os limites do espaço de futuros microporos e contribui através de ligações que são criadas, para a estabilidade do material e torna sua cristalização termodinamicamente possível (DETONI e PERGHER, 2006).

2.1.2.7 Concentração de Hidroxilas

O teor de hidroxilas do sistema influencia fortemente o grau de polimerização dos ânions presentes numa mistura reacional, assim como a taxa com que estas espécies se interconvertem por hidrólise. Um resumo do papel que os íons hidróxido têm na cristalização das estruturas da zeólita pode ser descrito como:

- Função como direcionador de estrutura através do controle do grau de polimerização de silicatos em solução;
- Modifica o tempo de nucleação pela influência no transporte de silicato da fase sólida para a solução;
- Aumenta o crescimento cristalino influenciando o transporte entre a fase de solução e o cristal crescente;
- Controla a pureza da fase influenciando a taxa de transporte da espécie silicato de uma fase cristalina para outra.

Contudo em uma cristalização sem semente, a concentração de hidroxilas acelera o crescimento cristalino e diminui o período de indução, pois o íon hidróxido, juntamente com a água, transporta as espécies de aluminato e silicato entre as fases amorfa e cristalina, resultando na diminuição do tempo de formação dos cristais (DETONI e PERGHER, 2006).

2.1.2.8 Água

A água por diminuir a viscosidade do meio reacional aumenta a mobilidade das espécies e a dissolução dos componentes sólidos, além de quebrar as ligações Si-O-Si. O teor de água aumenta o transporte dos componentes, e conseqüentemente a homogeneidade da mistura reacional. Pode-se dizer que o teor de água na mistura reacional desempenha importante papel no direcionamento da estrutura de certas zeólitas (DETONI e PERGHER, 2006).

2.2 Processo do Micro-ondas

As micro-ondas estão no espectro eletromagnético, entre as ondas infravermelhas e as ondas de rádio. Possuem comprimentos de onda entre 0,01 e 1,0 m e operam numa gama de frequência entre 0,3 e 30 GHz. As faixas típicas para aplicações industriais são 915 ± 15 e 2450 ± 50 MHz. Todas as experiências químicas relatadas em micro-ondas são atualmente realizadas a 2450 MHz, pois próximo a esta frequência, a absorção de energia de micro-ondas por água líquida é máxima (LI e YANG, 2008).

O uso de aquecimento por micro-ondas foi profundamente estudado a fim de encontrar rotas de síntese mais rápidas e econômicas. Um progresso significativo foi alcançado nos últimos anos sobre a síntese de membranas zeolíticas em micro-ondas. Em muitos casos, provou-se reduzir notavelmente o tempo de síntese (LI e YANG, 2008).

O trabalho pioneiro sobre a síntese de zeólitas em micro-ondas pode ser encontrado no ano de 1988 por pesquisadores da Mobil (SMITH e ARSENAULT, 1996; THOSTENSON e CHOU, 1999) e o primeiro artigo, foi publicado em 1993 por Jansen e colaboradores, relatando um menor tempo de síntese assistida por micro-ondas quando comparado ao aquecimento convencional da cristalização do tipo Y e zeólito ZSM-5.

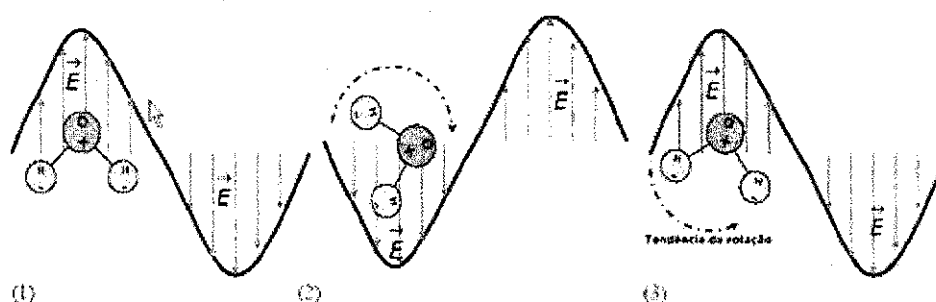
A utilização de micro-ondas tem-se mostrado uma solução para alguns dos problemas enfrentados nos processos de aquecimento convencional. Enquanto este é feito com condução de energia da superfície do material para o seu interior, as micro-ondas possuem uma habilidade de penetração muito alta e geram calor uniformemente através da massa de materiais eletricamente não condutores. Portanto, neste caso, o material que está sendo aquecido tem gradiente de calor menos acentuado e temperatura mais uniforme através de todo material (HWNAG *et al.*, 2005).

No aquecimento por micro-ondas uma importante característica é a absorção direta da energia pelo material a ser aquecido, sendo necessário a utilização de recipientes transparentes às micro-ondas. O contrário ocorre no aquecimento convencional (chapa aquecedora, chama e fornos

convencionais), onde a energia é transferida para a solução através de correntes de convecção, condução e radiação de calor da superfície do material (OGHBAEI e MIRZAEI, 2010).

A interação de materiais dielétricos com micro-ondas (ver Figura 2) conduz ao que é geralmente descrito como aquecimento dielétrico devido a uma polarização líquida da substância. Existem vários mecanismos responsáveis: eletrônico, iônico, molecular (dipolo) e interfacial de polarização (carga espacial), ou seja, na presença de um campo oscilante, moléculas dipolares tentam orientar-se ou estar em fase com o campo, no entanto, seu movimento é limitado por forças (interação inter-partículas e resistência elétrica), que restringem o seu movimento e geram calor (LI e YANG, 2008).

Figura 2 - Princípio de funcionamento de micro-ondas (rotação de dipolos).



No instante (1) a molécula da água está alinhada com o campo elétrico da onda; no instante (2) o campo inverte seu sentido e a molécula tende a girar; no instante (3) a onda muda de sentido novamente e a molécula tende a acompanhar o campo. O processo se repete $2,45 \cdot 10^9$ vezes por segundo, acompanhando a frequência da onda.

Fonte – Portal da Refrigeração

Comparado com o método hidrotérmico, a energia de micro-ondas pode aquecer as amostras rápida e uniformemente, resultando em uma nucleação homogênea e encurtando o tempo de cristalização (ZUBOWA *et al*, 2007).

A aplicação de aquecimento por micro-ondas na síntese de zeólitos tem recebido muita atenção. A vantagem mais importante dessa irradiação, é

que as misturas podem ser aquecidas rapidamente até a temperatura desejada e, conseqüentemente, com uma melhor transferência de calor há uma rápida dissolução do gel com abundante nucleação obtendo uma elevada taxa de cristalização (WU; REN; WANG, 2008).

A introdução de energia de micro-ondas numa reação química pode conduzir a taxas de aquecimento muito mais elevadas. Essa energia é introduzida sem contato direto entre a fonte de energia e a reação química. Além disso, devido à natureza do aquecimento por micro-ondas, a dinâmica dos reagentes no líquido, incluindo água e meios dielétricos pode alterar o mecanismo de reação e oferecem novos meios de controle de fase. A possibilidade da utilização de energia de micro-ondas para a cristalização de materiais, tais como as zeólitas, foi sugerido a partir da observação de Roussy e Chenot. De acordo com a patente, as zeólitas cristalinas podem ser sintetizadas através da utilização de energia de micro-ondas, com a ajuda de um agente de transferência de calor, que é solidário com a energia de micro-ondas. O tempo de síntese curto em aquecimento por micro-ondas é explicado por dois mecanismos diferentes, ou seja, o calor rápido irradiado até a amostra e uma melhor transferência de calor, que resulta no aquecimento rápido e suficiente da mistura de síntese (LI e YANG, 2008).

A energia dos fótons de micro-ondas (~ 1 J/mol) é bastante pequena para quebrar bandas químicas típicas (geralmente > 300 J/mol); até mesmo a energia de ligação do hidrogênio, que é de várias dezenas de Joules por mol. Por isso, as numerosas observações experimentais sobre o melhoramento da taxa de reação em micro-ondas, em especial as reações do estado sólido, não podem ser interpretadas apenas por efeitos térmicos de forno, como também, por efeitos não térmicos, também chamado "efeito específico de micro-ondas". De acordo com a explicação de Booske *et al.*, "térmico" se refere a interações que resultam num aumento do movimento aleatório das partículas (átomos, moléculas, íons ou elétrons) em que as estatísticas da energia cinética de tais flutuações são representadas por uma única distribuição de equilíbrio termodinâmico (ou seja, de Maxwell-Boltzmann, de Bose-Einstein ou Fermi-Dirac). "Efeitos não térmicos" referem-se a efeitos de interações, resultando em um desequilíbrio nas

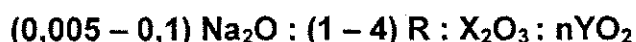
distribuições de energia de flutuação. Kappe, no entanto, concluiu que todas as especulações sobre os efeitos especiais e não térmico em sistemas de aquecimento de micro-ondas não têm base quando se leva em conta as temperaturas elevadas causadas por super aquecimento ou efeitos de concentração. Portanto, esse tema ainda é um assunto controverso e aberto a interpretação (LI e YANG, 2008).

Na síntese de materiais porosos, tem sido relatado que o método de síntese por micro-ondas pode proporcionar em comparação ao método por aquecimento convencional, uma redução do tempo de síntese; além disso, é um meio eficaz para controlar a distribuição do tamanho da partícula, a seletividade da fase e a morfologia macroscópica. No caso de membranas zeolíticas, a síntese por micro-ondas também conduz à características de membranas diferentes das sintetizadas por aquecimento convencional (WU; REN; WANG, 2008).

2.3 Zeólita MCM-22

A zeólita MCM-22 (código IZA: **MWW**) foi sintetizada pela primeira vez em 1990, nos laboratórios da Mobil Oil Corporation, utilizando hexametilenoimina (HMI) como agente direcionador de estrutura (RUBIN e CHU, 1990).

De acordo com Rubin e Chu, (1990); Lai e Kay, (2007) o material foi preparado por tratamento hidrotérmico dos géis de síntese com composição molar geral:



onde X é tipicamente Al, podendo ser também boro (B), ferro (Fe) ou gálio (Ga); Y é tipicamente silício (Si) ou ainda germânio (Ge); R é a hexametilenoimina, ainda que outras aminas cíclicas e heterocíclicas também pareçam capazes de orientar a formação da MCM-22.

Algumas características desse material, como valores elevados da estabilidade térmica (superior a 925 °C) e da área superficial (superior a 400

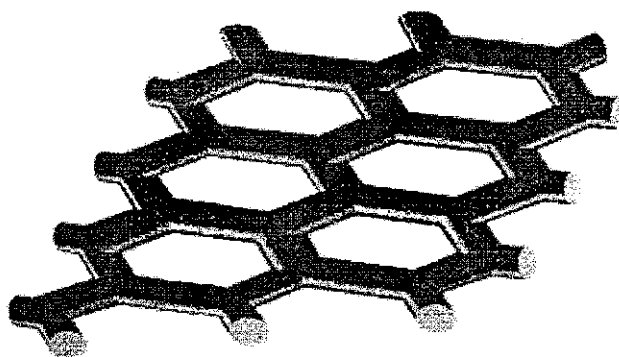
m²/g), assim como uma alta capacidade adsorptiva (~15% em peso total) para a água e pequenas moléculas orgânicas, o tornam muito interessante para a catálise (RUBIN e CHU, 1990).

2.3.1 Estrutura zeolítica MCM-22

Do ponto de vista estrutural a MCM-22 é caracterizada por uma porosidade complexa, devido à presença de poros médios e grandes (BERLIER *et al*, 2005).

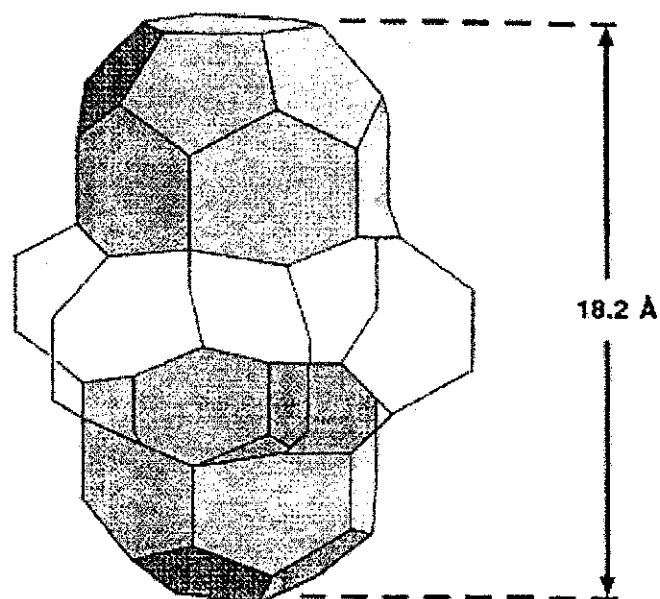
Sua estrutura interna (MWW, código IZA) é composta por dois sistemas de poros independentes (LAWTON *et al*, 1998; AIELLO *et al*, 2000). Um definido por canais sinusoidais bidimensionais acessíveis por anéis de 10 membros (0,40 x 0,59 nm), mostrado na Figura 3. O outro, tridimensional, consiste em grandes supercavidades cilíndricas com um diâmetro interno livre de 0,71 nm que é circunscrito por anéis de 12 membros. A altura dessas supercavidades atinge 1,82 nm, onde seus enormes vácuos intracristalinos são acessíveis apenas por aberturas de 10 membros (0,40 x 0,54 nm) (CEJKA *et al*, 2002), mostrado na Figura 4. Além disso, pequenas cavidades (0,64 × 0,69 nm), denominadas "cups" (bolsos ou copos) externos de 12 membros estão localizadas ao longo de cada canal sinusoidal (MELONI *et al*, 2001), desempenhando uma função significativa em determinados processos catalíticos (LAWTON *et al*, 1998).

Figura 3 - Visão em perspectiva dos canais sinusoidais da MCM-22 a nível $z = 1/2$



Fonte: Lawton (1996)

Figura 4 - Supercavidades cilíndricas da MCM-22



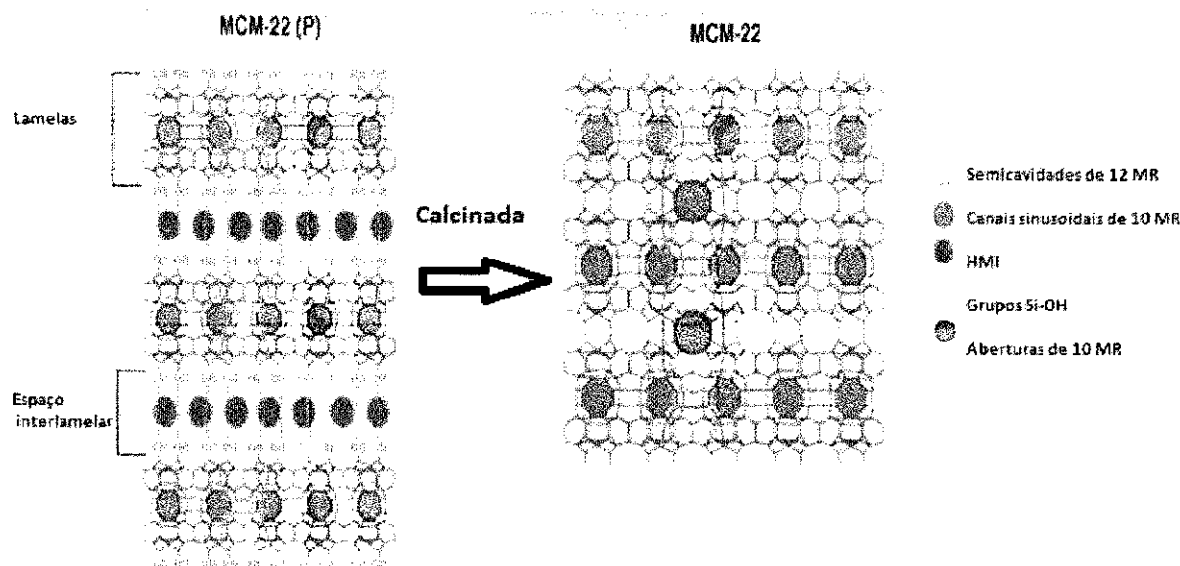
Fonte: Lawton (1996).

Embora suas regiões porosas intracristalinas sejam acessíveis apenas por aberturas de 10 membros, a MCM-22 apresenta uma seletividade catalítica de forma intermediária entre zeólitas de 10 e 12 membros, resultando na contribuição dos sítios ácidos localizados na superfície externa para a realização de reações catalíticas (DU *et al*, 2000). Esta dupla porosidade pode conferir a MCM-22 um comportamento particular na desativação, onde as supercavidades são afetadas diretamente pela deposição do coque, enquanto o sistema de canais sinusoidais parece ser menos afetado pela desativação. A acidez pode também apresentar um papel importante no comportamento catalítico desta zeólita (MELONI *et al*, 2001).

Estudos sobre a zeólita MCM-22 mostram que sua estrutura só se completa após calcinação. Quando recém preparada apresenta uma estrutura constituída por camadas lamelares (espessura de 2,5 nm) ordenadas perpendicularmente ao eixo central *c* e intercaladas por moléculas do direcionador estrutural, a hexametilenoimina (HMI), originando o material precursor, denominado MCM-22 (P) (Figura 5) (DÍAZ *et al.*, 2006; KOLLÁR *et al.*, 2007; CHOI *et al.*, 2008; MIHÁLYI *et al.*, 2008). A superfície

externa destas lamelas é formada por grupos silanóis (SiOH) (HE *et al.*, 1998).

Figura 5 - Representação esquemática estrutural da zeólita MCM-22.



Fonte: Adaptado de Díaz *et al.*, (2006)

Muito interesse tem sido despertado nas aplicações em processos industriais usando as zeólitas, devido à sua estrutura cristalina e seus diâmetros de poros estreito. Estas características permitem a separação contínua de misturas com base em diferenças no tamanho e forma molecular (por exemplo, isômeros, misturas azeotrópicas) e também com base em diferentes propriedades de adsorção (ALGIERI *et al.*, 2009).

A MCM-22 pode ser utilizada numa ampla variedade de processos de conversões químicas. A patente menciona 16 exemplos de processos de conversões químicas catalisados especificamente por esta zeólita, ou pela combinação dela com outras substâncias cataliticamente ativas. Bons exemplos destas reações são a alquilação do benzeno com cadeias longas de hidrocarbonetos, como por exemplo o C₁₄ para obter aromáticos de cadeia alquil longa, os quais podem ser depois sulfonados para obtenção de detergentes sintéticos. Outras aplicações são a alquilação com olefinas gasosas como etileno para obter etilbenzeno, que é o intermediário do monômero do estireno, a alquilação do fenol com olefinas ou alcoóis e de isoparafinas com olefinas (GARCIA, 2008).

Também se pode usar esta zeólita em reações de isomerização de hidrocarbonetos de cadeia curta como 1-buteno e 1-penteno para a obtenção do isobuteno e isopenteno, produtos de partida para obtenção do MTBE (metil-tbutil-éter) ou TMA (t-amil-metil-éter), utilizados para incrementar a octanagem da gasolina (GARCIA, 2008)

CAPÍTULO

3

Materiais e Métodos

3. Materiais e Métodos

No desenvolvimento deste trabalho, amostras da zeólita MCM-22 foram sintetizadas com a mesma razão molar ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$), através de dois métodos: o método hidrotérmico convencional estático e o método utilizando o aquecimento por micro-ondas. O tempo e a temperatura foram variados para o entendimento da influência destes na cristalização desta zeólita.

3.1 Síntese da Zeólita MCM-22 através do método hidrotérmico estático

3.1.1 Reagentes Utilizados

- Silica (Aerosil-200)
- Hexametilenoimina (HMI)
- Hidróxido de sódio (NaOH-97%, Merck)
- Aluminato de sódio (50-56% Al_2O_3 , máximo 0,05% Fe_2O_3 , 40-45% Na_2O , Riedel-deHaën)
- Água deionizada

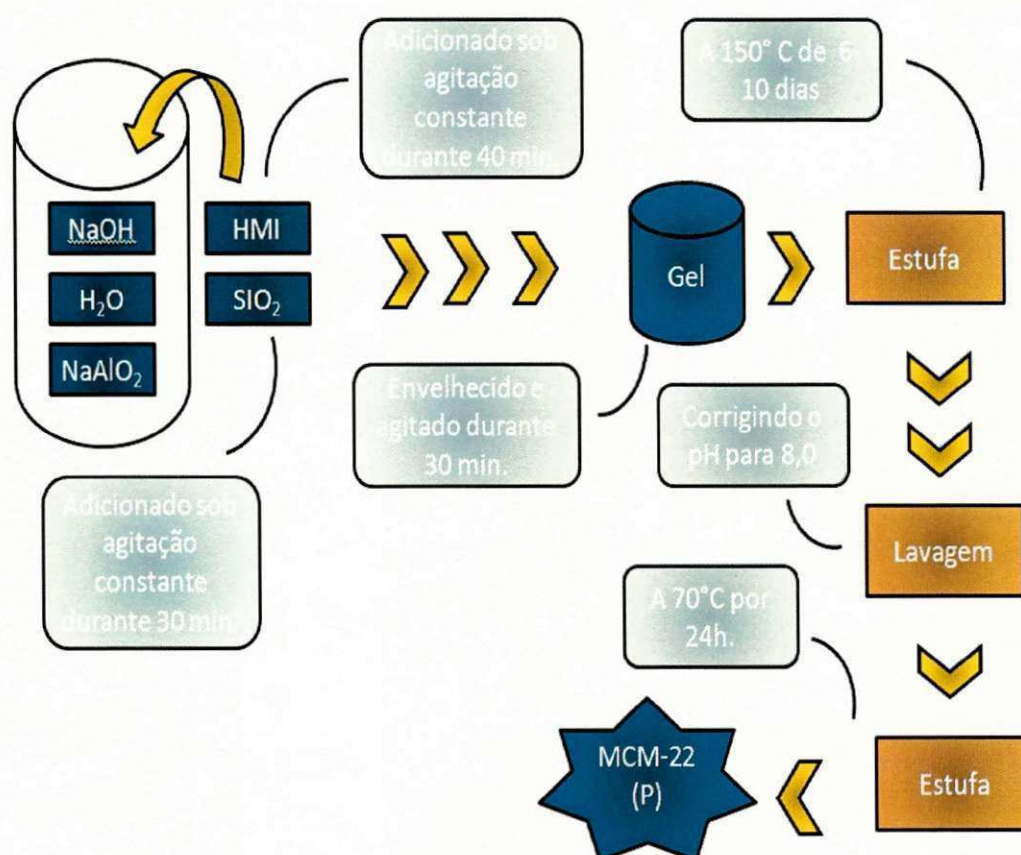
3.1.2 Síntese hidrotérmica convencional estática

A síntese hidrotérmica convencional estática do precursor MCM-22 foi realizada através de adaptações do método desenvolvido por MARQUES *et al.*, 1999. Inicialmente, o NaOH e NaAlO_2 foram dissolvidos em H_2O . A esta solução foram adicionados o direcionador HMI, gota a gota, durante 40 minutos e a SiO_2 sob vigorosa agitação, durante 30 minutos. O gel formado foi envelhecido por 30 minutos sob agitação, à temperatura ambiente. Ao fim do envelhecimento, este gel foi introduzido dentro de autoclaves de aço inoxidável em cadinhos de teflon e levado à estufa pré-aquecida a 150 °C, dando início ao tratamento hidrotérmico estático durante o período de 6-10 dias. Concluído o tratamento hidrotérmico estático, as autoclaves foram resfriadas em água corrente e o material seguiu para a lavagem,

centrifugando-o até atingir $\text{pH} \leq 8$. O produto foi transferido para uma placa de Petri e levado à estufa numa temperatura de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h. Durante a secagem, eliminou-se os solventes e resíduos, transformando os géis em xerogéis (sólido formado a partir de um gel com o encolhimento por secagem). Depois de seco, o material foi classificado em peneiras de 200 mesh.

A Figura 6 mostra o esquema utilizado para a síntese da MCM-22 utilizando o método convencional estático.

Figura 6. Representação esquemática estrutural da síntese hidrotérmica estática convencional do precursor da MCM-22.



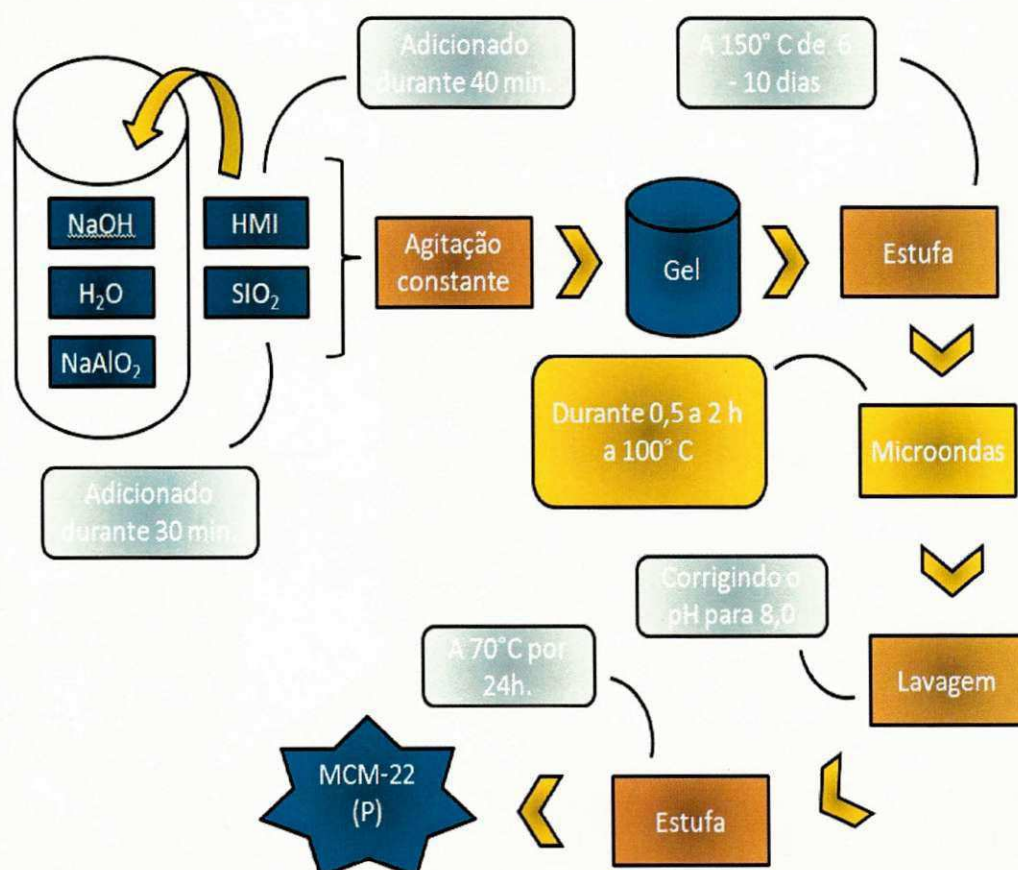
Fonte: Dados de Pesquisa.

3.1.3 Síntese da zeólita MCM-22 utilizando o aquecimento no micro-ondas

Para obtenção do precursor MCM-22, o procedimento descrito no item (3.1.2) foi adotado. Após o tratamento hidrotérmico estático realizado com 6, 7, 8 e 9 dias na estufa a 150 °C, iniciou-se com a amostra de 6 dias, o aquecimento por micro-ondas, utilizando os tempos de 0,5 h, 1,0 h, 1,5 h e 2,0 h e temperatura de 100 °C. Esta conduta foi realizada com todas as amostras (6, 7, 8 e 9 dias). Retirado do micro-ondas, deu-se continuidade ao procedimento, lavando, secando, peneirando e caracterizando.

A Figura 7 mostra o esquema utilizado para a síntese do precursor da MCM-22 com aquecimento no micro-ondas.

Figura 7. Representação esquemática estrutural da síntese do precursor da MCM-22 (P) com aquecimento no micro-ondas.



Fonte: Dados de Pesquisa.

3.2 Ativação do precursor MCM-22 através do processo de Calcinação

Durante a calcinação com ou sem gás, há decomposição dos hidróxidos, carbonatos para formar os óxidos ou reação química, transformando um composto em outros compostos. Os efeitos do processo de calcinação são significativos nas mudanças texturais e morfológicas, afetando a área superficial (cai com o aumento da temperatura de calcinação devido à sinterização, ou seja, aglomeração dos cristais), o volume de poros e a estrutura (MACHADO, 2012).

Os precursores MCM-22 (P) obtidos pelos métodos utilizados nesta pesquisa, foram calcinados a 550 °C por 6 horas na mufla, sem fluxo de ar, para remoção da água e da matéria orgânica que constitui o direcionador orgânico HMI. O material foi ativado em três etapas seguidas: inicialmente, aqueceu-se o material até 250 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min permanecendo nesta temperatura pelo período de 1 hora. Em seguida, a temperatura foi elevada para 550 °C, na mesma taxa de aquecimento, permanecendo por mais cinco horas. Após a calcinação, ou seja, após a condensação dos grupos OH das folhas, obteve-se a estrutura MCM-22 tridimensional.

3.3 Técnicas de Caracterização do Catalisador

3.3.1 Difração de Raios X

Os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de grandeza de 10^{-10} m, 1 Angstrom (Å) ou 0,1 nanômetro (nm). Essa é a mesma ordem de grandeza das ligações entre os átomos nos materiais líquidos ou sólidos. Assim, a matéria condensada serve como uma espécie de rede de difração para os raios X.

Na área de caracterização de catalisadores, a aplicação da difração exige atenção especial. Muitos catalisadores são formados por pequenas

partículas de fase ativa suportadas em um sólido poroso. Essas estruturas têm ordenamento espacial bem limitado. Nesses casos, o aspecto do padrão de difração é bem difuso, o que dificulta bastante sua interpretação. A aplicação da difração de raios X para caracterizar catalisadores pode ir desde a simples identificação das fases por comparação com um banco de dados de padrões de referência até a simulação e o refinamento de nanoestruturas. Por esse motivo, é imprescindível conhecer os fundamentos da difração que contribuem para o entendimento das estruturas de catalisadores.

Os valores dos espaçamentos interplanares (d_{hkl}) puderam ser obtidos utilizando a Lei de Bragg descrita na equação 1:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

Onde:

Comprimento de onda (λ) = 1,5418 Å;

d_{hkl} : distância entre o índice de planos (hkl);

hkl: índice de Miller;

Os parâmetros de rede **a**, **b** e **c** foram determinados aplicando-se a Equação 2 (PADILHA, 1997), sabendo-se que a cela unitária da zeólita MCM-22 pertence ao sistema cristalino hexagonal (LAWTON *et al.*, 1996, HE *et al.*, 1998; MASCARENHAS, 2000), em que os parâmetros $a = b \neq c$.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{hk}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

A técnica de difração de raios X a baixos ângulos foi utilizada devido à grande distância interplanar, típica de materiais mesoporosos. Esta técnica é adequada para identificar as fases, determinar o parâmetro de arranjo hexagonal e quantificar o grau de organização dos materiais sintetizados. O método DRX é descrito pela relação entre a radiação utilizada com um comprimento de onda λ e o material composto de átomos com distribuição própria, cujos cristais planos com distância d formam uma rede de difração

produzindo interferências máximas de ordem n para os ângulos de Bragg θ , que satisfazem Lei de Bragg: $n\lambda = 2d(hkl)\sin\theta$.

Esse método consiste na incidência de raios X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte, empregando-se um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000 com $\text{Cu K}\alpha$, um tamanho de passo de 0,020, 2θ e tempo de contagem por passo de 1.000 s ao longo de um intervalo de $1,5^\circ$ a 10° . Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais pertencente à Unidade Acadêmica de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, localizado em Campina Grande/PB.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise micro estrutural realizada através de MEV é utilizada para verificar a morfologia e o tamanho dos cristais. Os precursores e as zeólitas MCM-22 foram examinados em um microscópio eletrônico de varredura PHILIPS XL30FEG (Fonte Field Emission), com um espectrofotômetro de energia dispersiva acoplada.

O método utilizado na preparação das amostras, consiste em pulverizá-las sobre uma pequena seção de fita adesiva dupla face aderida ao porta amostra, assegurando um fino recobrimento. Como as amostras não são condutoras, metalizou-se a superfície das mesmas, a vácuo, com uma fina camada de ouro, para assegurar condutividade. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, localizado em Campina Grande - PB.

3.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Os métodos espectroscópicos apresentam-se como uma ferramenta importante para elucidação da estrutura molecular e nas determinações qualitativas e quantitativas de compostos orgânicos e inorgânicos. Dentre eles, destaca-se a espectroscopia na região do infravermelho que se baseia nas transições entre dois níveis vibracionais da molécula no estado eletrônico fundamental, normalmente observados como um espectro de absorção.

Para absorver uma radiação na região do infravermelho, a molécula deve sofrer uma mudança em seu momento dipolo como consequência de seus movimentos vibracionais e rotacionais. Nestas condições, o campo elétrico alternante da radiação interage com a molécula e causa mudanças na amplitude de um de seus movimentos. Em uma molécula ou ligação polar, a vibração provoca uma flutuação em seu momento dipolo, produzindo um campo que pode interagir com o campo elétrico associado à radiação eletromagnética, gerando absorção de energia que é observada na forma de bandas quando se registra o espectro de infravermelho.

A interpretação dos resultados envolve a identificação do grupo funcional ao qual a amostra pertence, e a análise detalhada da região de impressão digital, que fornece informações características do composto analisado. A literatura registra uma série de tabelas contendo as vibrações características dos diversos grupos funcionais, que possibilitam uma investigação detalhada para a identificação do composto.

As análises foram realizadas pelo método do pó utilizando um espectrofotômetro de infravermelho AVATAR TM 360 ESP FT-IR, com comprimentos de onda na faixa de 2000 a 650 cm^{-1} , com incrementos de 500 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} no CERTBIO.

3.3.4 Área Específica Total (BET)

Medidas de adsorção física de um gás inerte sobre a superfície interna de um sólido podem fornecer informações valiosas sobre a natureza do sistema de poros. Experimentalmente, mede-se a quantidade de gás adsorvido por uma amostra do sólido enquanto se varia a pressão parcial do gás mantendo o sistema a temperatura constante. O gráfico obtido é chamado de isoterma. O ponto de equilíbrio da adsorção física é rapidamente alcançado e reversível, sendo possível remover o gás pelo simples abaixamento da pressão. Nas análises de adsorção podem ser empregados diversos adsorbatos, sendo mais utilizados o nitrogênio e o argônio. Por meio de dados de adsorção/dessorção de N_2 , foram determinadas áreas específicas, volume e diâmetro dos poros das amostras calcinadas.

As análises texturais foram realizadas utilizando adsorção física de nitrogênio a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ em um equipamento MICROMERITICS, ASAP 2020. A área específica e o volume de poros foram determinados pelo método BET e a distribuição do volume de poros foi obtida pelo método t-plot, realizadas no CETENE.

CAPÍTULO

4

Resultados e Discussão

4. Resultados e Discussão

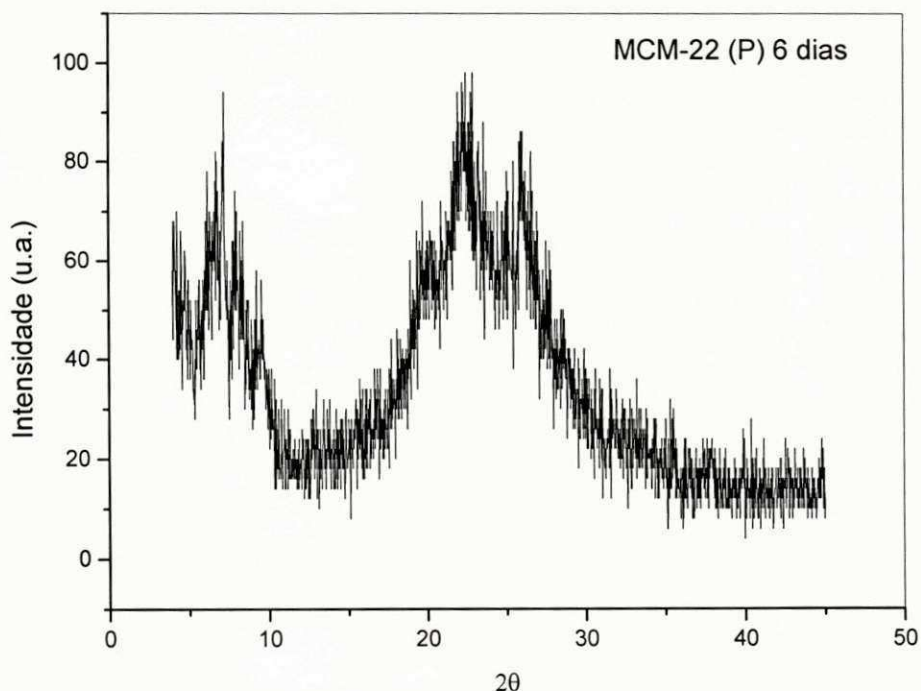
Neste item serão apresentados os resultados preliminares obtidos do estudo que vem sendo realizado sobre o efeito do micro-ondas na formação da zeólita MCM-22.

4.1 Síntese hidrotérmica estática da zeólita MCM-22

4.1.1 Difração de raios X

A difração de raios X foi utilizada para avaliar a cristalização da zeólita MCM-22. Os difratogramas que serão apresentados nas Figuras 8, 9, 10, 11 e 12, referem-se às amostras obtidas pelo método convencional com 6, 7, 8, 9 e 10 dias, respectivamente.

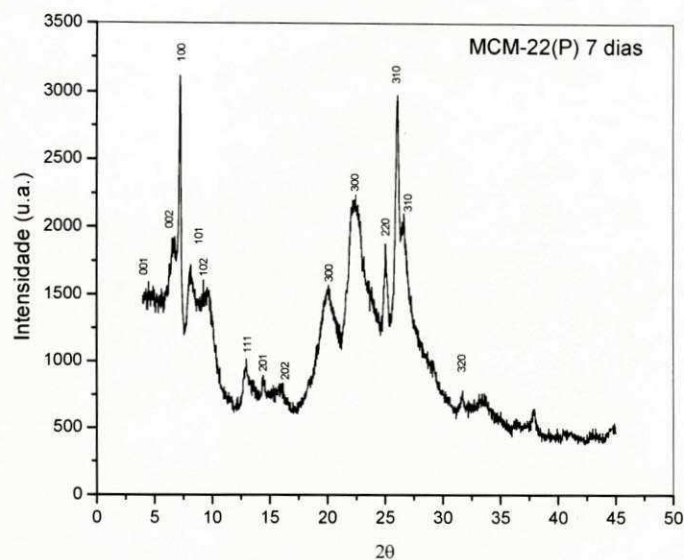
Figura 8. Difratograma do precursor MCM-22 (P) 6 dias pelo método convencional



Fonte: Dados da Pesquisa

Percebeu-se, através da Figura 8, o início da cristalização do precursor da MCM-22, mostrando a necessidade de um tempo e/ou temperatura maior para a sua formação. A partir de 7 dias de síntese estática, verifica-se que foram formados todos os picos característicos da estrutura precursora, porém, nas amostras sintetizadas com 7 e 8 dias, a estrutura apresentou uma má formação entre $2\theta = 20$ a 30° . Este fato pode ser atribuído à baixa dissolução das espécies de Si^{4+} e Al^{3+} no meio, impedindo a polimerização completa da rede. Através da Tabela 1, verifica-se que os dados do precursor de 7 dias, apresentaram-se deslocados em relação ao da literatura (LAWTON *et al*, 1996), mostrando que os materiais ainda são pouco cristalinos, podendo-se buscar uma melhor similaridade.

Figura 9. Difratoograma do precursor MCM-22 (P) 7 dias pelo método convencional



Fonte: Dados da Pesquisa

Tabela 1. Parâmetros cristalográficos do precursor MCM-22 (P) 7 dias comparados com os resultados de LAWTON *et al*, 1996.

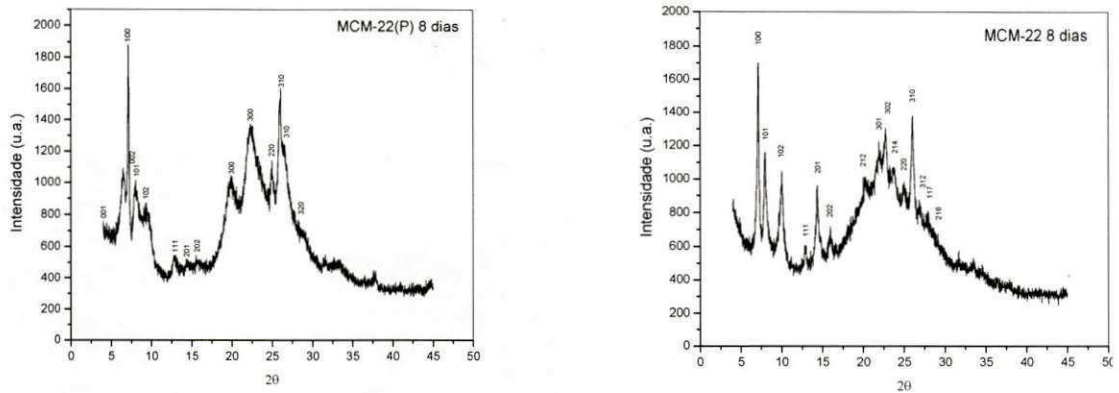
| hkl | Precursor (Lawton) | | Precursor - 7 dias | |
|-----|--------------------|-------|--------------------|-------|
| | 2θ | D (Å) | 2θ | D (Å) |
| 001 | 3,10 | 28,50 | 3,95 | 22,37 |
| 002 | 6,53 | 13,53 | 6,71 | 13,17 |
| 100 | 7,14 | 12,38 | 7,22 | 12,24 |
| 101 | 7,94 | 11,13 | 8,13 | 10,87 |
| 102 | 9,67 | 9,14 | 9,28 | 9,53 |
| 111 | 12,85 | 6,89 | 13,01 | 6,80 |
| 201 | 14,70 | 6,02 | 14,35 | 6,17 |
| 202 | 15,85 | 5,59 | 15,95 | 5,56 |
| 300 | 19,85 | 4,47 | 20,17 | 4,40 |
| 300 | 22,53 | 3,95 | 22,48 | 3,95 |
| 220 | 24,98 | 3,57 | 25,08 | 3,55 |
| 310 | 25,98 | 3,43 | 26,08 | 3,42 |
| 310 | 26,56 | 3,36 | 26,68 | 3,34 |
| 320 | 29,15 | 3,06 | 31,67 | 2,82 |

Fonte: Lawton *et al*(1996) e dados da Pesquisa

As Figuras 10, 11 e 12, apresentam respectivamente, os difratogramas dos precursores e da zeólita MCM-22 obtidas com 8, 9 e 10 dias. Os dados das posições angulares (2θ) e distâncias interplanares ($d(\text{Å})$) do precursor e da zeólita MCM-22 obtidos neste trabalho e os da literatura (LAWTON *et al.*, 1996), são mostrados nas Tabelas 2, 3 e 4, respectivamente.

É possível observar nas Figuras 10, 11 e 12, os picos indexados como (001) e (002) que são característicos da topologia MWW (CORMA *et al.*, 1999; PERGHER; CORMA; FORNÉS, 2003). Os mesmos estão localizados no material precursor em: $2\theta = 3,14$ e $6,53$. De acordo com Pergher, Corma e Fornés (2003), a calcinação dos precursores MCM-22 (P), resultou no desaparecimento desses picos, que se sobrepõem em um único pico no material calcinado na direção (100) originando as zeólitas.

Figura 10. Difratogramas do precursor MCM-22 (P) e da zeólita MCM-22 8 dias pelo método convencional



Fonte: Dados da Pesquisa.

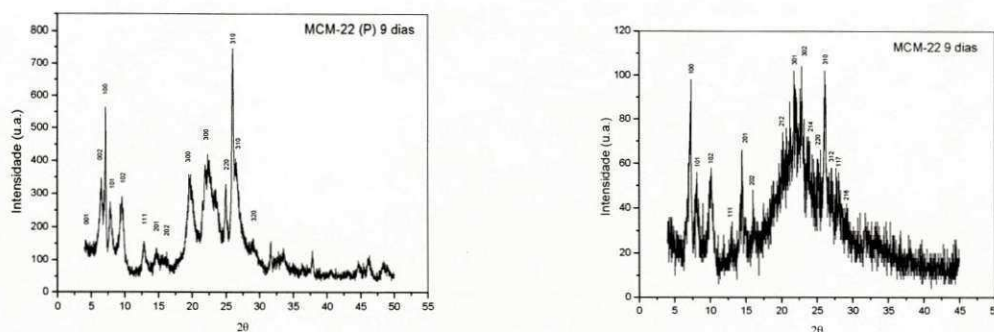
Tabela 2. Parâmetros cristalográficos do precursor MCM-22 (P) 8 dias e da zeólita MCM-22 comparados com os resultados de LAWTON *et al*, 1996.

| hkl | Precursor (Lawton) | | Precursor - 8 dias | | Zeólita (Lawton) | | Zeólita - 8 dias | |
|-----|--------------------|-------|--------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|
| | 2θ | D (Å) | 2θ | D (Å) | 2θ | D (Å) | 2θ | D (Å) |
| 001 | 3,10 | 28,50 | 3,97 | 22,20 | - | - | - | - |
| 002 | 6,53 | 13,53 | 6,55 | 13,23 | - | - | - | - |
| 100 | 7,14 | 12,38 | 7,13 | 12,45 | 7,17 | 12,34 | 7,19 | 12,29 |
| 101 | 7,94 | 11,13 | 8,06 | 10,82 | 8,03 | 11,02 | 8,06 | 10,97 |
| 102 | 9,67 | 9,14 | 9,42 | 9,12 | 9,94 | 8,90 | 10,00 | 8,84 |
| 111 | 12,85 | 6,89 | 12,77 | 6,83 | 12,89 | 6,87 | 12,84 | 6,89 |
| 201 | 14,70 | 6,02 | 14,35 | 5,97 | 14,77 | 6,00 | 14,42 | 6,14 |
| 202 | 15,85 | 5,59 | 15,57 | 5,83 | 15,98 | 5,55 | 15,95 | 5,56 |
| 212 | - | - | - | - | 20,28 | 4,38 | 20,30 | 4,37 |
| 300 | 19,85 | 4,47 | 19,92 | 4,43 | - | - | - | - |
| 300 | 22,53 | 3,95 | 22,37 | 3,93 | - | - | - | - |
| 301 | - | - | - | - | 21,92 | 4,06 | 22,01 | 4,04 |
| 302 | - | - | - | - | 22,71 | 3,92 | 22,79 | 3,90 |
| 214 | - | - | - | - | 23,76 | 3,75 | 23,73 | 3,75 |
| 220 | 24,98 | 3,57 | 24,94 | P3,72 | 25,01 | 3,56 | 25,01 | 3,56 |
| 310 | 25,98 | 3,43 | 26,08 | 3,41 | 26,03 | 3,42 | 26,07 | 3,42 |
| 310 | 26,56 | 3,36 | 26,43 | 3,34 | - | - | - | - |
| 312 | - | - | - | - | 26,98 | 3,30 | 26,88 | 3,32 |
| 117 | - | - | - | - | 27,82 | 3,21 | 28,00 | 3,19 |

Os precursores MCM-22 (P) e a zeólita MCM-22, com 8 dias de tratamento hidrotérmico, apresentam uma difração de raios X com parte cristalina e parte amorfa que corresponde à baixa organização dos cristais na fase gel. Através da Tabela 2, é possível se observar o acompanhamento de tal indício de cristalização.

Os difratogramas da Figura 11 e os parâmetros cristalográficos obtidos, expostos na Tabela 3, mostram que é possível obter a estrutura da MCM-22 com o método hidrotérmico estático no período de 9 dias, com materiais altamente cristalinos, pois os parâmetros se assemelham; no entanto, buscou-se aperfeiçoar a cristalinidade do material, conduzindo a síntese hidrotérmica estática no período de 10 dias.

Figura 11. Difratogramas do precursor MCM-22 (P) e da zeólita MCM – 22 9 dias pelo método convencional



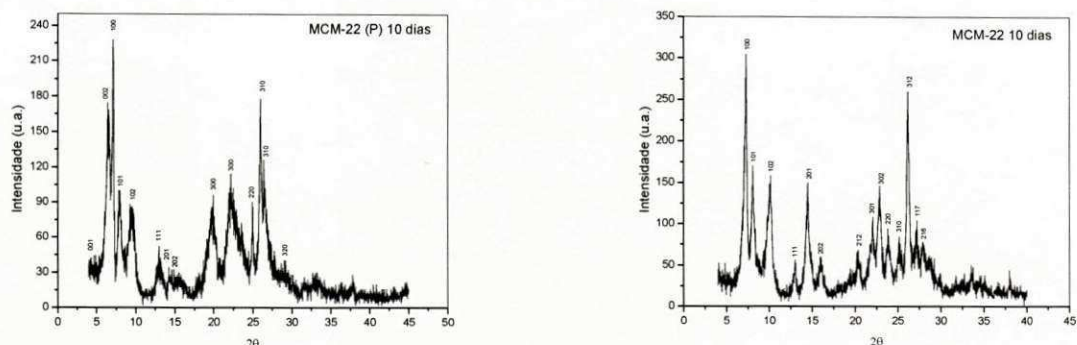
Fonte: Dados da Pesquisa

Tabela 3. Parâmetros cristalográficos do precursor MCM-22 (P) 9 dias e da zeólita MCM-22 comparados com os resultados de LAWTON *et al*, 1996.

| hkl | Precursor (Lawton) | | Precursor - 9 dias | | Zeólita (Lawton) | | Zeólita - 9 dias | |
|-----|--------------------|-------|--------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|
| | 2θ | D (Å) | 2θ | D (Å) | 2θ | D (Å) | 2θ | D (Å) |
| 001 | 3,10 | 28,50 | 4,06 | 28,76 | - | - | - | - |
| 002 | 6,53 | 13,53 | 6,58 | 13,43 | - | - | - | - |
| 100 | 7,14 | 12,38 | 7,29 | 12,13 | 7,17 | 12,34 | 7,35 | 12,03 |
| 101 | 7,94 | 11,13 | 8,12 | 10,89 | 8,03 | 11,02 | 8,13 | 10,87 |
| 102 | 9,67 | 9,14 | 9,78 | 9,04 | 9,94 | 8,90 | 10,09 | 8,77 |
| 111 | 12,85 | 6,89 | 12,96 | 6,83 | 12,89 | 6,87 | 13,04 | 6,79 |
| 201 | 14,70 | 6,02 | 14,68 | 6,03 | 14,77 | 6,00 | 14,48 | 6,12 |
| 202 | 15,85 | 5,59 | 16,29 | 5,44 | 15,98 | 5,55 | 15,98 | 5,55 |
| 212 | - | - | - | - | 20,28 | 4,38 | 21,14 | 4,20 |
| 300 | 19,85 | 4,47 | 19,46 | 4,56 | - | - | - | - |
| 300 | 22,53 | 3,95 | 22,22 | 4,00 | - | - | - | - |
| 301 | - | - | - | - | 21,92 | 4,06 | 21,73 | 4,09 |
| 302 | - | - | - | - | 22,71 | 3,92 | 22,91 | 3,89 |
| 214 | - | - | - | - | 23,76 | 3,75 | 23,24 | 3,83 |
| 220 | 24,98 | 3,57 | 25,00 | 3,56 | 25,01 | 3,56 | 25,52 | 3,49 |
| 310 | 25,98 | 3,43 | 26,10 | 3,41 | 26,03 | 3,42 | 26,11 | 3,41 |
| 310 | 26,56 | 3,36 | 26,20 | 3,40 | - | - | - | - |
| 312 | - | - | - | - | 26,98 | 3,30 | 27,03 | 3,30 |
| 117 | - | - | - | - | 27,82 | 3,21 | 28,02 | 3,18 |
| 216 | - | - | - | - | 28,65 | 3,12 | 29,05 | 3,07 |
| 320 | 29,15 | 3,06 | 29,14 | 3,06 | - | - | - | - |

Fonte: Lawton *et al* (1996) e dados da pesquisa.

Figura 12. Difratogramas do precursor MCM-22 (P) e da zeólita MCM – 22 10 dias pelo método convencional



Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 4. Parâmetros cristalográficos do precursor MCM-22 (P) 10 dias e da zeólita MCM-22 comparados com os resultados de LAWTON *et al*, 1996.

| hkl | Precursor (Lawton) | | Precursor - 10 dias | | Zeólita (Lawton) | | Zeólita - 10 dias | |
|-----|--------------------|-------|---------------------|-------|------------------|-------|-------------------|-------|
| | 2θ | D (Å) | 2θ | D (Å) | 2θ | D (Å) | 2θ | D (Å) |
| 001 | 3,10 | 28,50 | 3,14 | 28,14 | - | - | - | - |
| 002 | 6,53 | 13,53 | 6,53 | 13,54 | - | - | - | - |
| 100 | 7,14 | 12,38 | 7,14 | 12,38 | 7,17 | 12,34 | 7,42 | 11,91 |
| 101 | 7,94 | 11,13 | 8,10 | 10,92 | 8,03 | 11,02 | 8,09 | 10,93 |
| 102 | 9,67 | 9,14 | 9,75 | 9,07 | 9,94 | 8,90 | 10,17 | 8,70 |
| 111 | 12,85 | 6,89 | 12,84 | 6,89 | 12,89 | 6,87 | 13,03 | 6,79 |
| 201 | 14,70 | 6,02 | 14,74 | 6,00 | 14,77 | 6,00 | 14,51 | 6,10 |
| 202 | 15,85 | 5,59 | 15,85 | 5,59 | 15,98 | 5,55 | 16,07 | 5,51 |
| 212 | - | - | - | - | 20,28 | 4,38 | 20,37 | 4,36 |
| 300 | 19,85 | 4,47 | 20,38 | 4,28 | - | - | - | - |
| 300 | 22,53 | 3,95 | 21,86 | 4,06 | - | - | - | - |
| 301 | - | - | - | - | 21,92 | 4,06 | 22,13 | 4,02 |
| 302 | - | - | - | - | 22,71 | 3,92 | 22,87 | 3,89 |
| 214 | - | - | - | - | 23,76 | 3,75 | 23,80 | 3,74 |
| 220 | 24,98 | 3,57 | 24,39 | 3,65 | 25,01 | 3,56 | 25,18 | 3,54 |
| 310 | 25,98 | 3,43 | 26,08 | 3,42 | 26,03 | 3,42 | 26,19 | 3,40 |
| 310 | 26,56 | 3,36 | 26,54 | 3,36 | - | - | - | - |
| 312 | - | - | - | - | 26,98 | 3,30 | 27,25 | 3,27 |
| 117 | - | - | - | - | 27,82 | 3,21 | 28,13 | 3,17 |
| 216 | - | - | - | - | 28,65 | 3,12 | 28,77 | 3,10 |
| 320 | 29,15 | 3,06 | 29,25 | 3,05 | - | - | - | - |

Fonte: Lawton *et al* (1996) e dados da pesquisa

Tanto o precursor, MCM-22 (P), quanto a amostra calcinada, zeólita MCM-22, com tratamento hidrotérmico de 10 dias (Figura 12) foram as que apresentaram uma maior similaridade com a amostra da literatura (LAWTON

et al., 1996), uma vez que os dados se aproximaram ou mesmo se igualaram, como pode ser observado na Tabela 4. Houve formação nítida de todos os picos, sendo considerados característicos de materiais altamente puros e cristalinos.

Foram calculados os parâmetros de célula unitária para a MCM-22 10 dias e comparados com os valores encontrados na literatura. Estes estão listados na Tabela 5. Observou-se que os mesmos apresentam valores bem próximos, e satisfatórios.

Tabela 5. Parâmetros de cela para MCM-22 (literatura Database of Zeolite Structure) e MCM-22 (10 dias)

| Parâmetros de cela | a | b | c |
|---------------------|----------|----------|----------|
| MCM-22 (Literatura) | 14,208 Å | 14,208 Å | 24,945 Å |
| MCM-22 (10 dias) | 14,007 Å | 14,007 Å | 24,958 Å |

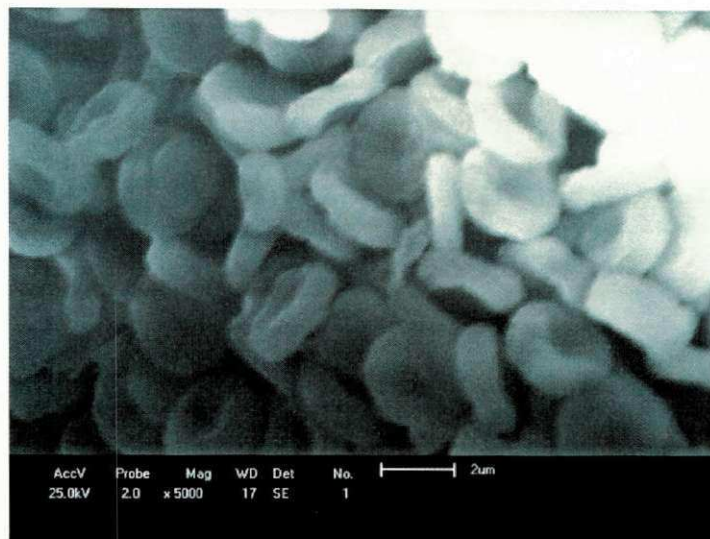
Fonte: Dados da Pesquisa.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A síntese estática resulta na formação de cristais relativamente grandes (KOLLÁR *et al.*, 2007), semelhantes a discos, que tendem a permanecer empilhados na forma de partículas maiores, esféricas ou cilíndricas (CORMA *et al.*, 1995; HE *et al.*, 1998; GÜRAY *et al.*, 1999; MARQUES *et al.*, 1999; CHENG *et al.*, 2001; WU *et al.*, 2009), resultando em uma depressão na região central (WU *et al.*, 2008).

A Figura 13 mostra a micrografia da zeólita MCM-22 obtida pelo método convencional 10 dias. Foi possível perceber que esta apresentou uma morfologia cujas partículas finas crescem na forma de estruturas esféricas uniformes, medindo 1,5 μm , com uma depressão na região central.

Figura 13. Micrografia da zeólita MCM-22 obtido após 10 dias de síntese.
Escala: $2\mu - 0,9\text{ cm}$.

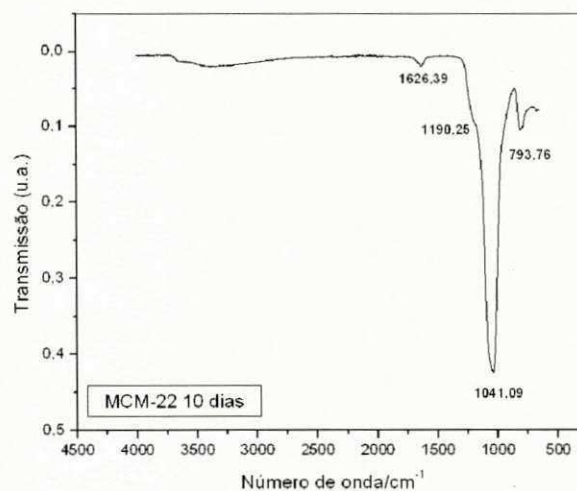


Fonte: Dados da Pesquisa.

4.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

O espectro referente à amostra calcinada MCM-22 com 10 dias de cristalização sob o método hidrotérmico convencional estático, encontra-se representado na Figura 14. Devido a uma limitação apresentada pelo equipamento, as bandas características para tal zeólita MCM-22 entre 650 e 400 cm^{-1} , não poderão ser observadas.

Figura 14. Espectro (FTIR) da zeólita MCM-22 10 dias de cristalização pelo método hidrotérmico convencional



Fonte: Dados da Pesquisa.

As localizações dos picos de vibração estão de acordo com os padrões de infravermelho relatados em GARCIA, 2008. O espectro na região do infravermelho da zeólita MCM-22 apresenta as bandas que estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6. Bandas de infravermelho atribuídas à estrutura da MCM-22.

| Amostras | Estiramento Assimétrico | | Estiramento Simétrico | | Anel Duplo | Ligações T - O |
|-------------------------------------|-------------------------|---------|-----------------------|---------|-----------------|----------------|
| | Externo | Interno | Externo | Interno | | |
| SiO ₂ /Al ₂ O | | | | | 658/595/550/500 | 450 |
| 30 | 1245 | 1092 | 790/810 | 740 | | |

Fonte: GARCIA, 2008.

As vibrações intrínsecas dos tetraedros TO₄ não são sensíveis a modificações na estrutura, e fornecem as chamadas bandas internas, ou bandas intratetraedros, em 1100, 800 e 450 cm⁻¹. No entanto, os tetraedros adjacentes na estrutura excitam-se mutuamente com frequências específicas, dependendo da topologia estrutural, fornecendo as bandas externas, ou bandas intertetraedros que, por sua vez, são úteis no estudo das estruturas (GARCIA, 2008).

É possível verificar na Figura 14, as bandas relativas aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações T – O em aproximadamente 793 cm⁻¹, 1041 e 1190 cm⁻¹. Em aproximadamente 1630 cm⁻¹, a banda é atribuída à deformação da ligação de água.

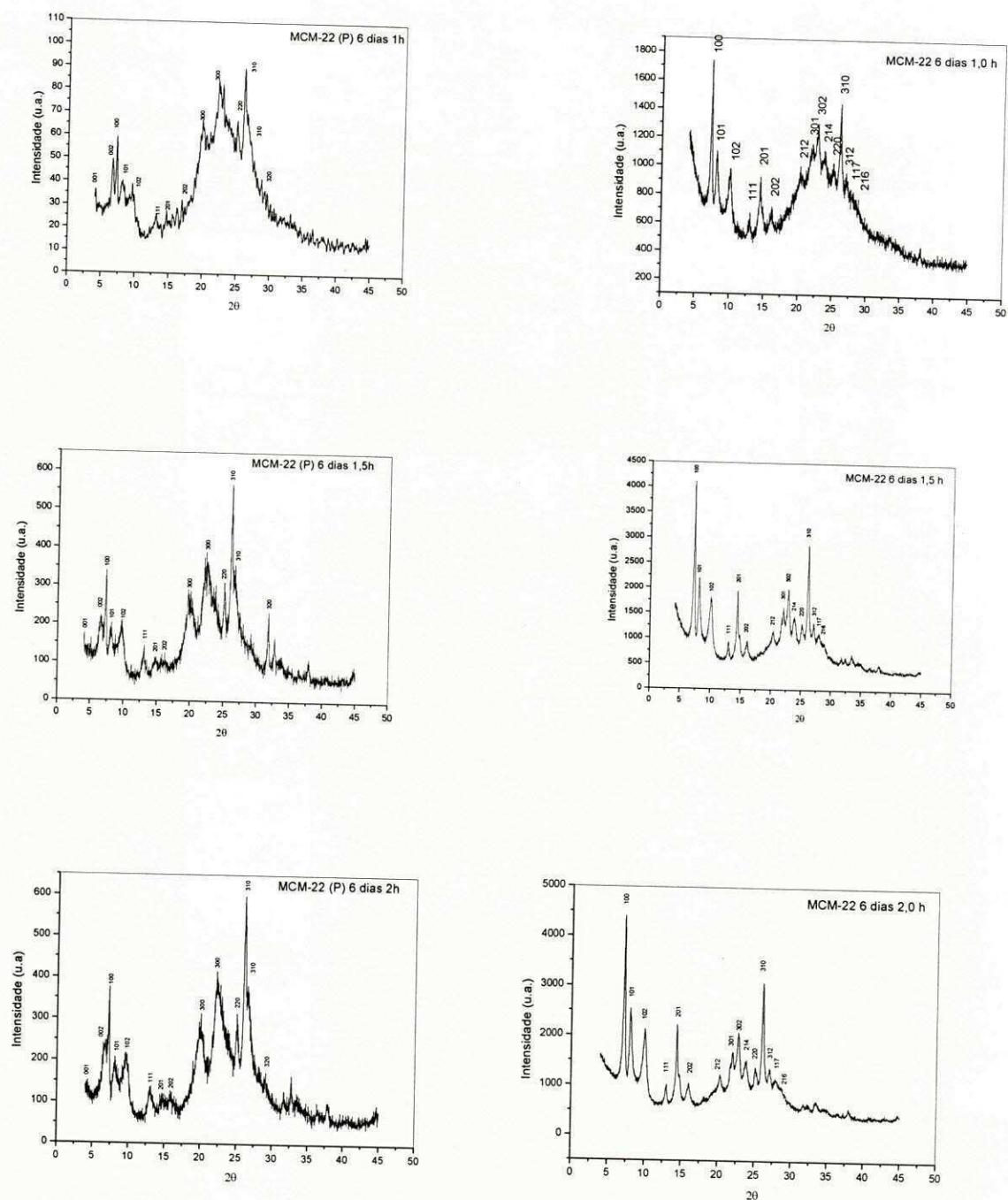
Observa-se a perda dos picos entre 1700 e 3600 relativo ao direcionador orgânico após o processo de calcinação. Portanto, a completa perda do direcionador fica evidente através do espectro da Figura 14.

4.2 Síntese hidrotermal de micro-ondas

4.2.1 Difração de raios X

Os difratogramas que serão apresentados da Figura 15 a 18, referem-se às amostras precursoras MCM-22 (P) e às zeólitas MCM-22. Também, serão apresentadas, as Tabelas de 7 a 12, indicando as posições angulares (2θ) e as distâncias interplanares d (Å) dos materiais obtidos na pesquisa comparados com a literatura (LAWTON *et al*, 1996).

Figura 15. Difratogramas da MCM-22 (P) e das zeólitas MCM-22 obtidas após 6 dias em estufa e em intervalos de 1,0 h, 1,5 h e 2,0 h no micro-ondas.



Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 7. Parâmetros cristalográficos do precursor MCM-22 (P) comparados com os resultados de LAWTON *et al*, 1996 – 6 dias 1,0 h, 1,5 h e 2,0 h.

| hkl | Precursor (Lawton) | | Precursor - 6 dias 1,0h | | Precursor - 6 dias 1,5h | | Precursor - 6 dias 2,0h | |
|-----|--------------------|-------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|
| | 2 θ | D (Å) | 2 θ | D (Å) | 2 θ | D (Å) | 2 θ | D (Å) |
| 001 | 3,10 | 28,50 | 4,10 | 21,55 | 4,03 | 21,92 | 4,29 | 20,60 |
| 002 | 6,53 | 13,53 | 6,85 | 12,90 | 6,52 | 13,56 | 6,38 | 13,85 |
| 100 | 7,14 | 12,38 | 7,18 | 12,31 | 7,24 | 12,21 | 7,18 | 12,31 |
| 101 | 7,94 | 11,13 | 7,93 | 11,15 | 8,16 | 10,84 | 8,09 | 10,93 |
| 102 | 9,67 | 9,14 | 9,47 | 9,34 | 9,60 | 9,21 | 9,59 | 9,22 |
| 111 | 12,85 | 6,89 | 10,54 | 8,39 | 13,07 | 6,77 | 12,94 | 6,84 |
| 201 | 14,70 | 6,02 | 14,76 | 6,00 | 14,90 | 5,95 | 14,64 | 6,05 |
| 202 | 15,85 | 5,59 | 15,63 | 5,67 | 16,08 | 5,51 | 15,74 | 5,63 |
| 300 | 19,85 | 4,47 | 19,91 | 4,57 | 19,61 | 4,53 | 20,00 | 4,49 |
| 300 | 22,53 | 3,95 | 22,93 | 3,88 | 22,30 | 3,99 | 22,16 | 4,01 |
| 220 | 24,98 | 3,57 | 24,94 | 3,57 | 25,05 | 3,55 | 25,05 | 3,55 |
| 310 | 25,98 | 3,43 | 26,01 | 3,43 | 26,09 | 3,42 | 26,03 | 3,42 |
| 310 | 26,56 | 3,36 | 26,41 | 3,38 | 26,69 | 3,34 | 26,55 | 3,36 |
| 320 | 29,15 | 3,06 | 29,70 | 3,00 | 31,65 | 2,83 | 29,16 | 3,06 |

Fonte: Lawton *et al* (1996) e dados da pesquisa.

Tabela 8. Parâmetros cristalográficos da zeólita MCM-22 comparados com os resultados de LAWTON *et al*, 1996 – 6 dias 1,0 h, 1,5 h e 2,0 h.

| hkl | Zeólita (Lawton) | | Zeólita - 6 dias 1,0 h | | Zeólita - 6 dias 1,5 h | | Zeólita - 6 dias 2,0 h | |
|-----|------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|
| | 2 θ | D (Å) | 2 θ | D (Å) | 2 θ | D (Å) | 2 θ | D (Å) |
| 100 | 7,17 | 12,34 | 7,20 | 12,28 | 7,19 | 12,29 | 7,19 | 12,29 |
| 101 | 8,03 | 11,02 | 8,02 | 11,02 | 7,98 | 11,08 | 8,02 | 11,02 |
| 102 | 9,94 | 8,90 | 9,95 | 8,89 | 10,05 | 8,80 | 9,99 | 8,85 |
| 111 | 12,89 | 6,87 | 12,99 | 6,81 | 12,91 | 6,86 | 12,99 | 6,81 |
| 201 | 14,77 | 6,00 | 14,48 | 6,12 | 14,35 | 6,17 | 14,42 | 6,14 |
| 202 | 15,98 | 5,55 | 16,10 | 5,50 | 15,92 | 5,56 | 15,98 | 5,55 |
| 212 | 20,28 | 4,38 | 20,27 | 4,38 | 20,20 | 4,39 | 20,29 | 4,38 |
| 301 | 21,92 | 4,06 | 21,98 | 4,04 | 22,02 | 4,04 | 22 | 4,04 |
| 302 | 22,71 | 3,92 | 22,77 | 3,90 | 22,82 | 3,90 | 22,73 | 3,91 |
| 214 | 23,76 | 3,75 | 23,79 | 3,74 | 23,86 | 3,73 | 23,86 | 3,73 |
| 220 | 25,01 | 3,56 | 25,09 | 3,55 | 25,16 | 3,54 | 25,09 | 3,55 |
| 310 | 26,03 | 3,42 | 26,05 | 3,42 | 26,05 | 3,42 | 26,12 | 3,41 |
| 312 | 26,98 | 3,30 | 26,99 | 3,30 | 26,99 | 3,30 | 27,01 | 3,30 |
| 117 | 27,82 | 3,21 | 28,01 | 3,19 | 27,75 | 3,21 | 27,81 | 3,21 |
| 216 | 28,65 | 3,12 | 28,33 | 3,15 | 28,02 | 3,18 | 28,73 | 3,11 |

Fonte: Lawton *et al* (1996) e dados da pesquisa.

Através da Figura 15 foi possível observar que todos os difratogramas apresentaram os picos característicos do precursor MCM-22 (P) e da zeólita MCM-22, obtendo melhor cristalinidade com o aumento do tempo reacional no micro-ondas. Os halos existentes entre os picos $2\theta = 20 - 30^\circ$ para o precursor MCM-22 (P) e para a zeólita MCM-22 foram minimizados à medida que aumentou o tempo de síntese no micro-ondas e consequentemente, a organização da estrutura.

Foram calculados os parâmetros de cela para a MCM-22 6 dias 1,0 h, 1,5 h e 2,0 h e comparados com os valores encontrados na literatura. Estes estão listados na Tabela 9. Observou-se que os mesmos apresentam valores bem próximos, e satisfatórios.

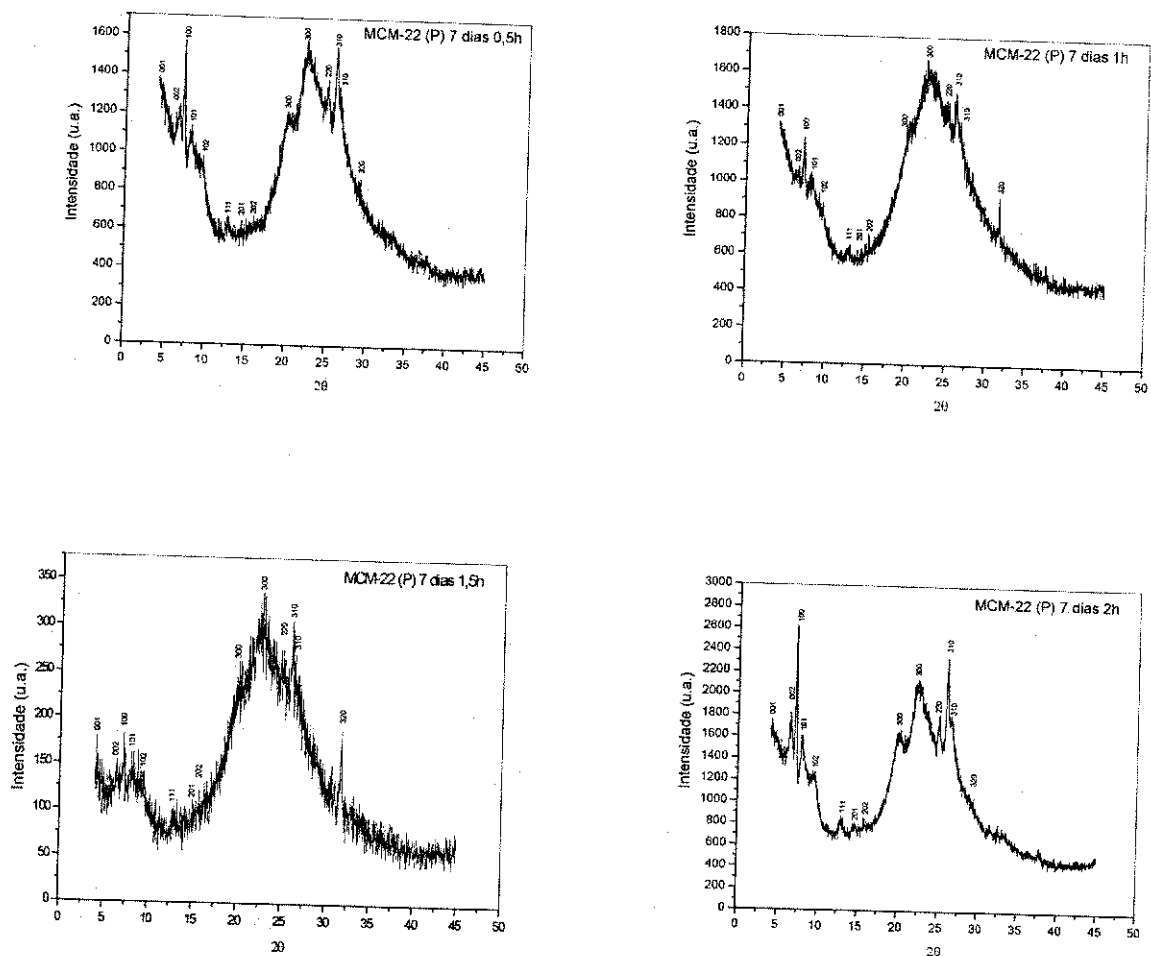
Tabela 9. Parâmetros de cela para MCM-22 (literatura Database of Zeolite Structure) e MCM-22 (6 dias)

| Parâmetros de célula | a | b | c |
|-----------------------|----------|----------|----------|
| MCM-22 (Literatura) | 14,208 Å | 14,208 Å | 24,945 Å |
| MCM-22 (6 dias 1,0 h) | 14,205 Å | 14,205 Å | 25,302 Å |
| MCM-22 (6 dias 1,5 h) | 14,199 Å | 14,199 Å | 25,554 Å |
| MCM-22 (6 dias 2,0 h) | 14,199 Å | 14,199 Å | 25,161 Å |

Fonte: Dados da Pesquisa.

Verifica-se na Figura 16 que o aumento do tempo para 7 dias aliado ao micro-ondas nos intervalos de 0,5; 1,0 e 1,5 h, não favoreceu a formação da estrutura do precursor MCM-22 (P). No entanto, o precursor obtido com 2,0 h, apresenta uma estrutura mais cristalina, podendo ser observado tanto no difratograma, como através dos índices do plano cristalográfico ou índices de Miller apresentados na Tabela 10. Os resultados dos procedimentos de síntese utilizados neste trabalho, em comparação com os resultados previamente relatados na literatura, mostram claramente que os produtos obtidos dependem fortemente dos parâmetros de síntese escolhidos. Pequenas variações podem conduzir a diferenças significativas tanto da natureza como da cristalinidade das fases resultantes.

Figura 16. Difratogramas do MCM-22 (P) obtido após 7 dias em estufa e em intervalos de 0,5 h a 2,0 h no micro-ondas.



Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 10. Parâmetros cristalográficos do precursor MCM-22 (P) comparados com os resultados de LAWTON *et al*, 1996 – 7 dias 0,5 h, 1,0 h, 1,5 h e 2,0 h.

| hkl | Precursor (Lawton) | | Precursor - 7 dias 0,5h | | Precursor - 7 dias 1,0h | | Precursor - 7 dias 1,5h | | Precursor - 7 dias 2,0h | |
|-----|--------------------|-------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|
| | 2 θ | D (Å) | 2 θ | D (Å) | 2 θ | D (Å) | 2 θ | D (Å) | 2 θ | D (Å) |
| 001 | 3,10 | 28,50 | 3,98 | 22,20 | 3,98 | 22,20 | 4,03 | 21,93 | 4,06 | 21,76 |
| 002 | 6,53 | 13,53 | 6,64 | 13,31 | 6,62 | 13,31 | 6,42 | 13,77 | 6,48 | 13,64 |
| 100 | 7,14 | 12,38 | 7,20 | 12,28 | 7,20 | 12,28 | 7,19 | 12,29 | 7,20 | 12,28 |
| 101 | 7,94 | 11,13 | 8,20 | 10,78 | 7,93 | 11,15 | 8,00 | 11,05 | 8,00 | 11,05 |
| 102 | 9,67 | 9,14 | 9,57 | 9,24 | 9,57 | 9,24 | 9,58 | 9,23 | 9,57 | 9,24 |
| 111 | 12,85 | 6,89 | 12,79 | 6,92 | 13,00 | 6,81 | 12,90 | 6,86 | 12,99 | 6,81 |
| 201 | 14,70 | 6,02 | 14,48 | 6,12 | 14,99 | 5,91 | 14,96 | 5,92 | 14,79 | 5,99 |
| 202 | 15,85 | 5,59 | 16,08 | 5,51 | 15,57 | 5,69 | 15,85 | 5,59 | 15,84 | 5,59 |
| 300 | 19,85 | 4,47 | 20,07 | 4,42 | 19,92 | 4,46 | 20,06 | 4,43 | 20,21 | 4,39 |
| 300 | 22,53 | 3,95 | 22,21 | 4,00 | 22,21 | 4,00 | 22,62 | 3,93 | 22,43 | 3,96 |
| 220 | 24,98 | 3,57 | 24,95 | 3,57 | 24,79 | 3,59 | 25,06 | 3,55 | 25,01 | 3,56 |
| 310 | 25,98 | 3,43 | 25,94 | 3,43 | 225,94 | 3,43 | 25,95 | 3,43 | 26,01 | 3,43 |
| 310 | 26,56 | 3,36 | 26,50 | 3,36 | 26,59 | 3,35 | 26,46 | 3,37 | 26,52 | 3,36 |
| 320 | 29,15 | 3,06 | 29,23 | 3,05 | 31,65 | 2,83 | 31,77 | 2,81 | 29,52 | 3,03 |

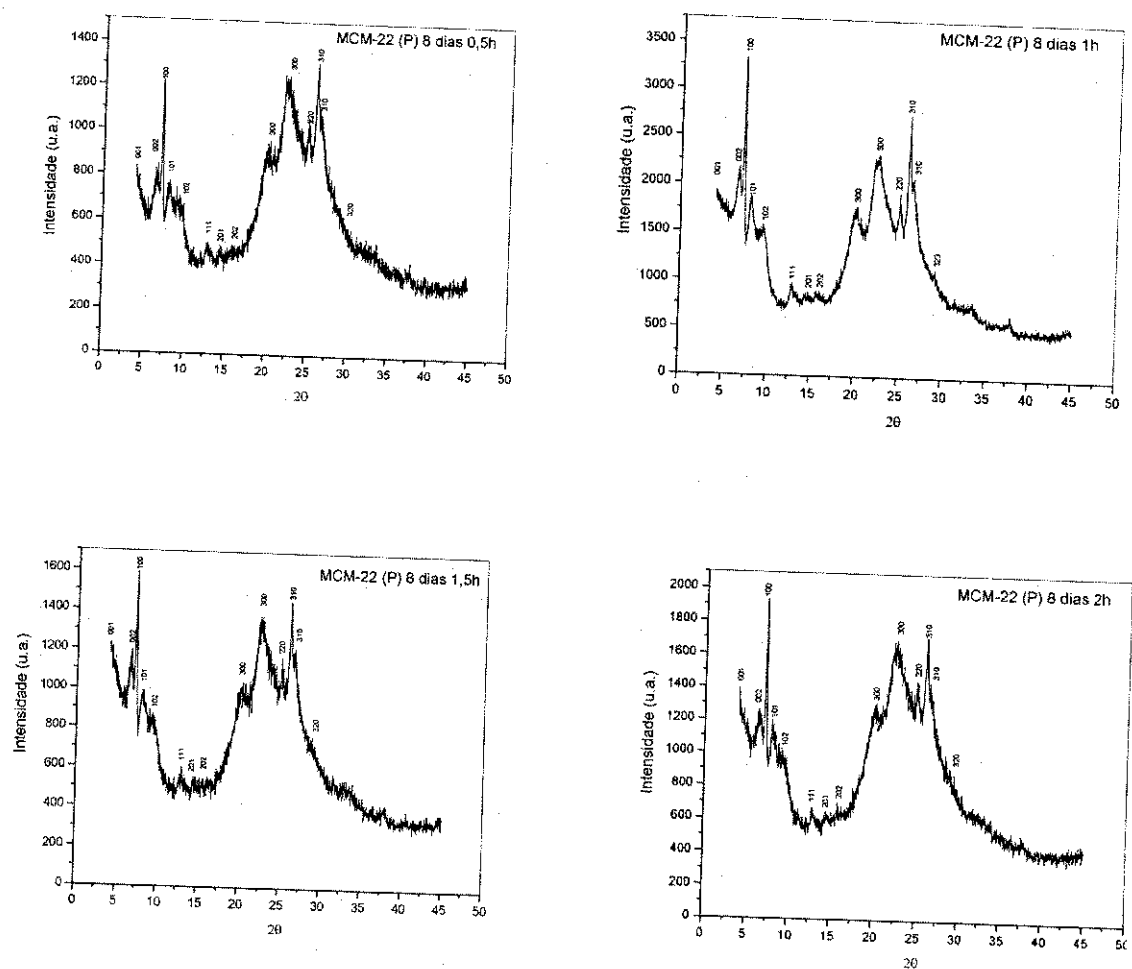
Fonte: Lawton *et al* (1996) e dados da pesquisa.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Analisando a Tabela 10, verifica-se que todas as amostras obtidas após o tratamento de micro-ondas, apresentaram parâmetros cristalográficos muito próximos, mas, com desvios representativos em relação ao da literatura.

Os difratogramas obtidos para os precursores MCM-22 (P) através do método hidrotérmico estático por 8 dias aliado ao micro-ondas nos tempos de 0,5; 1,5 e 2,0 h apresentados na Figura 17, apresentaram similaridade aos difratogramas do período de 6 dias expostos na Figura 15, ou seja, mostrou um halo entre os picos $2\theta = 20 - 30^\circ$ que representa a estrutura mal organizada. Já o precursor obtido com 1,0 h no micro-ondas apresenta a formação da estrutura cristalina do precursor da MCM-22.

Figura 17. Difratogramas da MCM-22 (P) obtida após 8 dias em estufa e em intervalos de 0,5 h a 2,0 h no micro-ondas.



Fonte: Dados da pesquisa.

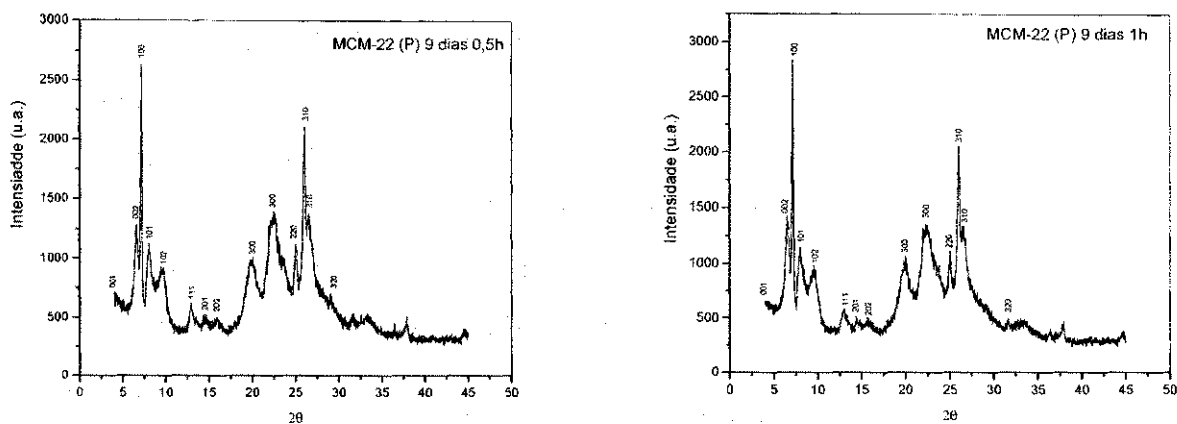
Tabela 11. Parâmetros cristalográficos do precursor MCM-22 (P) comparados com os resultados de LAWTON *et al*, 1996 – 8 dias 0,5 h, 1,0 h, 1,5 h e 2,0 h.

| hkl | Precursor (Lawton) | | Precursor - 8 dias 0,5h | | Precursor - 8 dias 1,0h | | Precursor - 8 dias 1,5h | | Precursor - 8 dias 2,0h | |
|-----|--------------------|-------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|
| | 2 θ | D (Å) | 2 θ | D (Å) | 2 θ | D (Å) | 2 θ | D (Å) | 2 θ | D (Å) |
| 001 | 3,10 | 28,50 | 3,93 | 22,48 | 4,06 | 21,76 | 3,90 | 22,66 | 3,98 | 22,20 |
| 002 | 6,53 | 13,53 | 6,64 | 13,31 | 6,70 | 13,19 | 6,70 | 13,19 | 6,35 | 13,92 |
| 100 | 7,14 | 12,38 | 7,14 | 12,38 | 7,15 | 12,36 | 7,29 | 12,13 | 7,13 | 12,40 |
| 101 | 7,94 | 11,13 | 8,13 | 10,87 | 8,06 | 10,97 | 8,13 | 10,87 | 7,93 | 11,15 |
| 102 | 9,67 | 9,14 | 9,64 | 9,18 | 9,48 | 9,33 | 9,57 | 9,24 | 9,57 | 9,24 |
| 111 | 12,85 | 6,89 | 12,86 | 6,88 | 12,92 | 6,85 | 12,93 | 6,85 | 12,86 | 6,88 |
| 201 | 14,70 | 6,02 | 14,64 | 6,05 | 14,70 | 6,02 | 14,64 | 6,05 | 14,44 | 6,13 |
| 202 | 15,85 | 5,59 | 15,86 | 5,59 | 15,92 | 5,57 | 16,08 | 5,51 | 15,86 | 5,59 |
| 300 | 19,85 | 4,47 | 20,14 | 4,41 | 20,08 | 4,42 | 20,03 | 4,43 | 20,07 | 4,42 |
| 300 | 22,53 | 3,95 | 22,54 | 3,94 | 22,50 | 3,95 | 22,30 | 3,99 | 22,50 | 3,95 |
| 220 | 24,98 | 3,57 | 25,01 | 3,56 | 25,01 | 3,56 | 25,01 | 3,56 | 24,88 | 3,58 |
| 310 | 25,98 | 3,43 | 26,01 | 3,43 | 26,03 | 3,42 | 26,07 | 3,42 | 26,01 | 3,43 |
| 310 | 26,56 | 3,36 | 26,43 | 3,37 | 26,58 | 3,35 | 26,65 | 3,34 | 26,43 | 3,37 |
| 320 | 29,15 | 3,06 | 29,10 | 3,07 | 29,16 | 3,06 | 29,30 | 3,04 | 29,45 | 3,03 |

Fonte: Lawton *et al* (1996) e dados da pesquisa.

Observando a Figura 18, é possível perceber a cristalização dos materiais recém-sintetizados (precursores MCM-22) com 9 dias de síntese hidrotérmica estática seguidas ao micro-ondas. Todas as amostras mostraram-se como materiais puros e cristalinos, pois apresentaram todos os picos característicos dos precursores MCM-22 (P).

Figura 18. Difratogramas da MCM-22 (P) obtida após 9 dias em estufa e em intervalos de 0,5 h e 1,0 h no micro-ondas.



Fonte: Dados da pesquisa

Tabela 12. Parâmetros cristalográficos do precursor MCM-22 (P) comparados com os resultados de LAWTON *et al*, 1996 – 9 dias 0,5 h e 1,0 h.

| hkl | Precursor (Lawton) | | Precursor - 9 dias 0,5h | | Precursor - 9 dias 1,0h | |
|-----|--------------------|-------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|
| | 2θ | D (Å) | 2θ | D (Å) | 2θ | D (Å) |
| 001 | 3,10 | 28,50 | 3,97 | 22,26 | 4,06 | 21,76 |
| 002 | 6,53 | 13,53 | 6,55 | 13,49 | 6,48 | 13,64 |
| 100 | 7,14 | 12,38 | 7,20 | 12,28 | 7,13 | 12,40 |
| 101 | 7,94 | 11,13 | 8,06 | 10,97 | 8,06 | 10,97 |
| 102 | 9,67 | 9,14 | 9,48 | 9,33 | 9,57 | 9,24 |
| 111 | 12,85 | 6,89 | 12,86 | 6,88 | 12,92 | 6,85 |
| 201 | 14,70 | 6,02 | 14,44 | 6,13 | 14,35 | 6,17 |
| 202 | 15,85 | 5,59 | 15,92 | 5,57 | 15,64 | 5,67 |
| 300 | 19,85 | 4,47 | 20,01 | 4,44 | 19,92 | 4,46 |
| 300 | 22,53 | 3,95 | 22,50 | 3,95 | 22,37 | 3,97 |
| 220 | 24,98 | 3,57 | 24,95 | 3,57 | 25,01 | 3,56 |
| 310 | 25,98 | 3,43 | 26,08 | 3,42 | 25,94 | 3,43 |
| 310 | 26,56 | 3,36 | 26,37 | 3,38 | 26,58 | 3,35 |
| 320 | 29,15 | 3,06 | 29,10 | 3,07 | 31,65 | 2,83 |

Fonte: Lawton *et al* (1996) e dados da pesquisa.

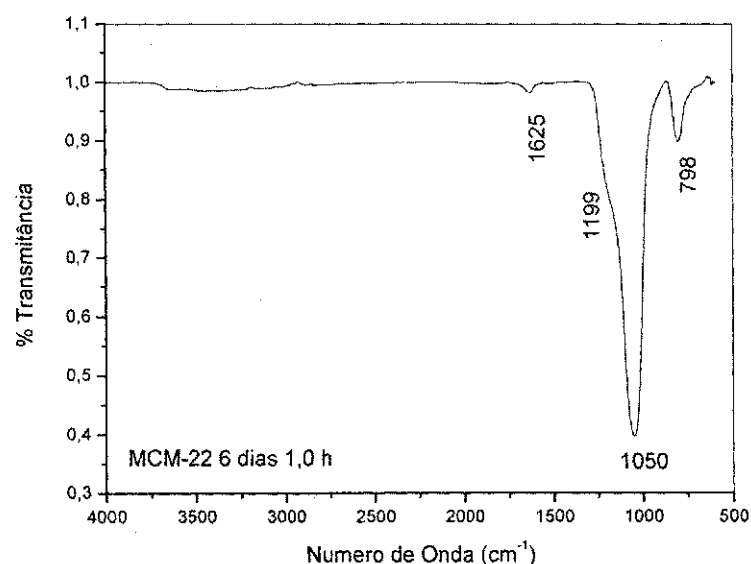
4.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

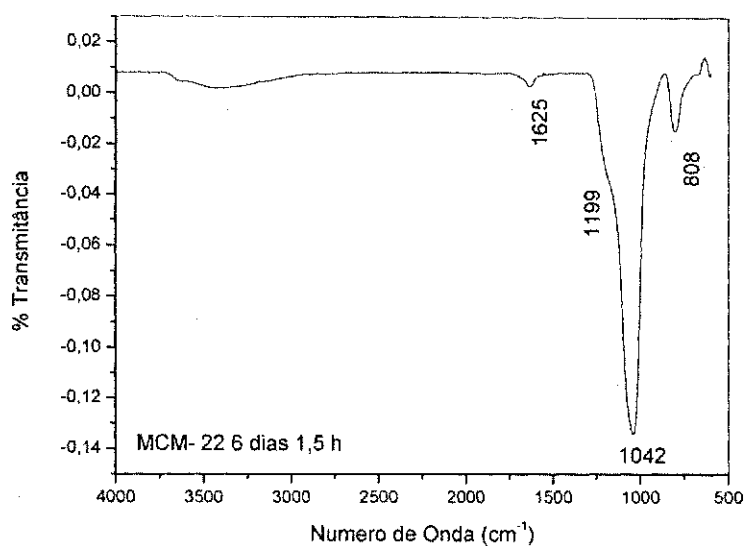
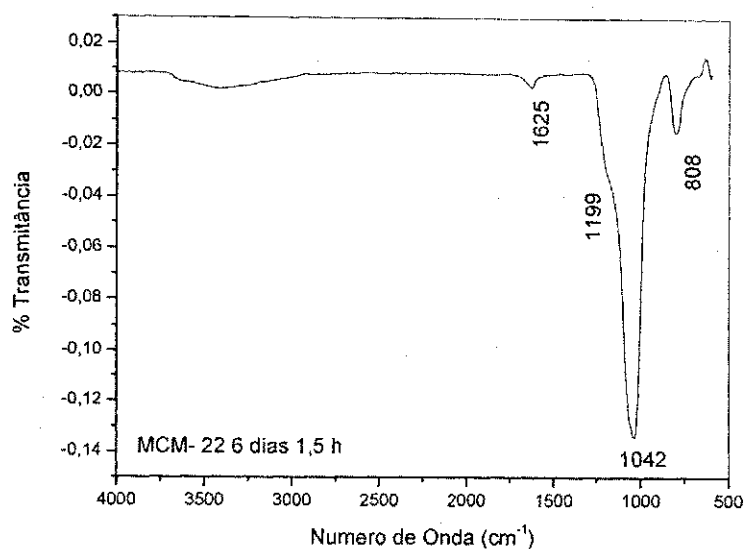
Os espectros de infravermelhos das amostras de 6 dias em seus devidos intervalos de tempo, 1,0 h, 1,5 h e 2,0 h, preparadas pelo método hidrotermal de micro-ondas são apresentados na Figura 19. Os ensaios foram realizados apenas para as amostras de 6 dias, uma vez que as mesmas apresentaram um bom desempenho em relação aos objetivos da pesquisa.

As localizações dos picos de vibração para todas as amostras estão de acordo com os padrões de IV relatados em GARCIA, 2008 (Tabela 6). Não foram observadas diferenças significativas entre o espectro da amostra de 10 dias sintetizada pelo método convencional, tomada como padrão e os espectros das amostras de 6 dias convencional aliado ao micro-ondas em intervalos de 1,0 h, 1,5 h e 2,0 h.

É possível observar, após o processo de calcinação, a perda dos picos entre 3700 a 2500 cm^{-1} relativo ao direcionador orgânico (GARCIA, 2008).

Figura 19. Espectros (FTIR) das zeólitas MCM-22 6 dias em estufa e em intervalos de 1,0 h, 1,5 h e 2,0 h no micro-ondas.



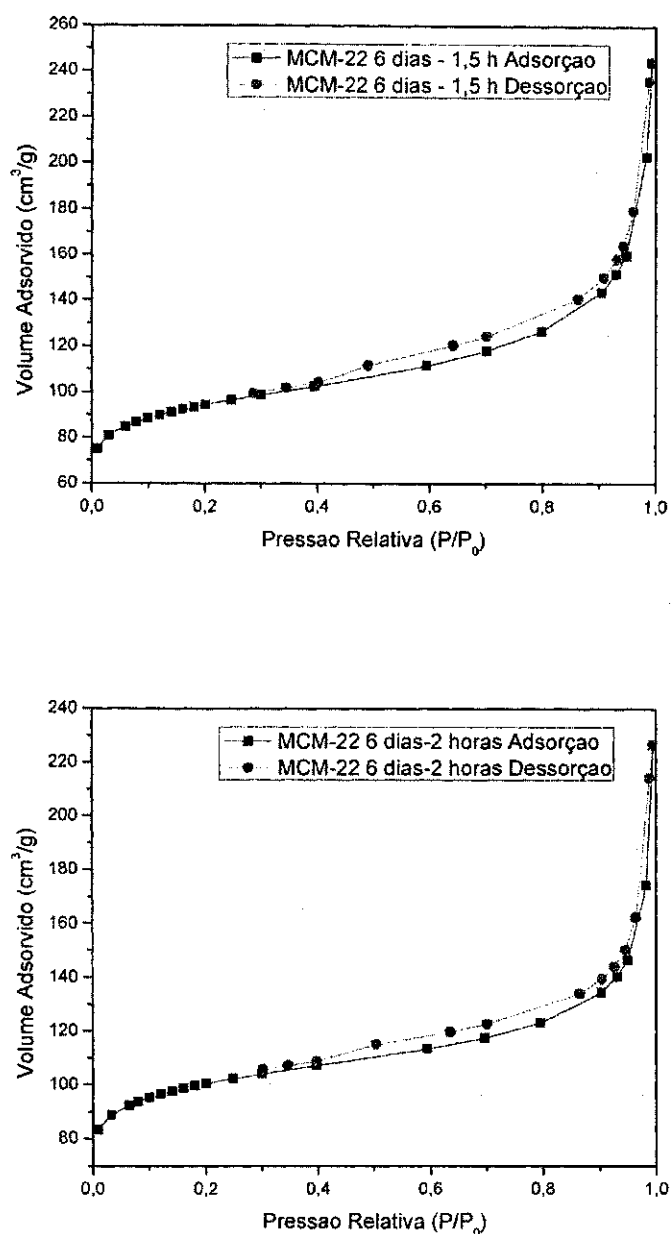


Fonte: Dados da pesquisa

4.2.3 Área Específica Total (BET)

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras de MCM-22 6 dias pelo método convencional seguido do método hidrotermal de micro-ondas nos intervalos de 1,5 h e 2,0 h, são mostradas na Figura 20.

Figura 20. Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das zeólitas MCM-22 6 dias em estufa e em intervalos de 1,5 h e 2,0 h.



Fonte: Dados da pesquisa

Segundo definição da IUPAC, as isotermas obtidas são do tipo I e apresentam histerese do tipo H4 normalmente encontrada em sólidos que consistem em agregados ou aglomerados de partículas que formam poros em forma de fendas uniformes (LEOFANTI, 1998). Esta é uma característica de sólidos microporosos, que está de acordo com a natureza

destes materiais zeolíticos, como é o caso da MCM-22 (PINHO e SILVA, 2009).

Três regiões podem ser distinguidas: a primeira, dada a baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,2$) corresponde à adsorção de N_2 na monocamada; a segunda inflexão dada entre $P/P_0 = 0,3 - 0,9$, ocorre a condensação capilar característico de materiais mesoporosos e a terceira ($P/P_0 > 0,9$), pode ser atribuída a adsorção das multicamadas da superfície externa (SCHMIDT *et al.*, 1995; SUVANTO *et al.*, 2000). Uma estreita e vertical subida na região de altos valores na relação $P/P_0 > 0,9$, pode ser o indício da presença de alguma mesoporosidade, mais provavelmente originária da agregação de algumas partículas externas à solução coloidal que deu origem a estrutura da zeólita (PINHO e SILVA, 2009).

A Tabela 13 apresenta os resultados, calculados a partir das isotermas, do volume de microporos (V_{micro}) pelo método t-plot e das áreas superficiais específica e externa pelo método BET.

Tabela 13. Análise textural das zeólitas MCM-22 6 dias pelo método convencional com o auxílio do micro-ondas por 1,5 h e 2,0 h.

| | $A_{\text{ext}} (\text{m}^2/\text{g})$ | $V_{\text{micro}} (\text{cm}^3/\text{g})$ | $A_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$ |
|--------------------------|--|---|--|
| MCM-22 6dias 1,5h | 125,14 | 0,090 | 323,97 |
| MCM-22 6dias 2,0h | 109,84 | 0,107 | 342,12 |

Fonte: Dados da pesquisa

As zeólitas MCM-22 sintetizadas por 6 dias pelo método hidrotérmico estático aliado ao micro-ondas por 1,5 h e 2,0 h, apresentaram área superficial específica de 323,97 m^2/g e 342,12 m^2/g , respectivamente, estando de acordo com a literatura (HE *et al.*, 1998; RAVISHANKAR *et al.*, 2005; PERGHER *et al.*, 2003; LALLEMAND *et al.*, 2008 que mostra valores entre 310 e 450 m^2/g).

Quanto a área superficial externa ou área de mesoporos com valores de 125,14 e 109,84 m^2/g , é possível afirmar que encontram-se similares ao valor de 112 m^2/g obtido por Díaz, Fornés e Corma (2006).

As isotermas obtidas também permitiram calcular o volume de microporos da MCM-22 que foi de 0,090 cm^3/g e 0,107 cm^3/g . Ravishankar

et al., 2005, chegaram a estimar um volume de microporos entre 0,080 cm^3/g e 0,100 cm^3/g .

Observou-se um leve aumento no volume de microporos à medida que se eleva o tempo de aquecimento.

CAPÍTULO

5

Conclusões

5. Conclusões

Neste trabalho verificou-se a possibilidade da síntese da zeólita MCM-22 com o método hidrotérmico estático utilizando o micro-ondas, método promissor para a síntese rápida de zeólitas.

O micro-ondas reduziu o tempo de cristalização do precursor da MCM-22, visto que a síntese hidrotérmica estática por 6 dias aliada ao micro-ondas por 1,5 h e 2,0 h, apresentaram materiais cristalinos.

Os precursores obtidos através da síntese hidrotérmica estática com 7 e 8 dias aliada ao micro-ondas, mostram claramente que pequenas variações podem conduzir a diferenças significativas tanto da natureza como da cristalinidade das fases resultantes.

Com 9 dias de síntese hidrotérmica estática, o micro-ondas torna-se desnecessário, uma vez que já foi possível sintetizar a zeólita MCM-22 com ótima cristalinidade.

A micrografia da zeólita obtida através da síntese hidrotérmica estática com 10 dias, apresentou morfologia esférica com depressão na região central.

Através dos espectros de infravermelho foi observada a eliminação do direcionador orgânico da zeólita após o processo de calcinação.

A capacidade de adsorção física de N_2 (BET) mostrou que as zeólitas obtidas através da junção dos métodos hidrotérmico estático convencional e hidrotermal de micro-ondas com o menor tempo obtido de 6 dias 1,5 h e 2,0 h, apresentaram áreas superficiais específicas e externas, assim como volume de microporos característicos. As isotermas apresentaram o perfil do tipo I com histerese tipo H3.

CAPÍTULO

6

Sugestões

6. Sugestões

- Calcular o balanço do consumo de energia elétrica na síntese da zeólita MCM-22 pelos dois métodos apresentados: síntese hidrotérmica convencional estática e síntese utilizando o aquecimento por micro-ondas.
- Sintetizar a zeólita MCM-22 diretamente no micro-ondas, sem utilizar previamente o tratamento hidrotérmico convencional.
- Calcular a atividade da zeólita sintetizada em algum processo catalítico.

CAPÍTULO

7

Referências Bibliográficas

7. Referências

1. AGUILAR, J.; PERGHER, S. B. C.; DETONI, C.; CORMA, A.; MELO, F. V.; SASTRE, E. Alkylation of biphenyl with propylene using MCM-22 and ITQ-2 zeolites. *Catalysis Today*, V. 133-135, p. 667-672, 2008.
2. AIELLO, R.; CREA, F.; TESTA, F.; DEMORTIER, G.; LENTZ, P.; WIAME, M.; NAGY, J. B. Synthesis and characterization of aluminosilicate MCM-22 in basic media in the presence of fluoride salts. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 35, p. 585-595, 2000.
3. ALBUQUERQUE, A.; [V,Al]-MCM-22 - Um Catalisador Redox Bifuncional. Tese de doutorado em Química. Universidade Estadual de Campinas - SP, 110f, 2006.
4. ALGIERI, C.; BERNARDO, P.; BARBIERI, G.; DRIOLI, E. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 119, p.129, 2009.
5. AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. *Handbook of zeolite science and technology*, 2005.
6. BERLIER, G.; POURNY, M.; BORDIGA, S.; SPOTO, G.; ZECCHINA, A.; LAMBERTI, C. *Journal of Catalysis*, V. 229, p. 45-54, 2005..
7. BRECK, D. W. *Zeolite Molecular Sieves, Chemistry and use*. 1^a ed., John Wiley & Sons. New York, 1974.
8. CEJKA, J.; KREJČÍ, A.; ZILKOVÁ, N.; KOTRLA, J.; ERNEST, S.; WEBER, A. Activity and selectivity of zeolites MCM-22 and MCM-58 in the alkylation of toluene with propylene. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 53, p. 121-133, 2002.

9. CHENG, M.; TAN, D.; LIU, X.; HAN, X.; BAO, X.; LIN, L. Effect of aluminum on the formation of zeolite MCM-22 and kenyaite. *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 42, p. 307-316, 2001.
10. CHOI, S.; CORONAS, J.; LAI, Z.; YUST, D.; ONORATO, F.; TSAPATSIS, M. Fabrication and gas separation properties of polybenzimidazole (PBI)/nanoporous silicates hybrid membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 316, p. 145-152, 2008.
11. CORMA, A.; CORELL, C.; PÉREZ-PARIENTE, J. Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite. *Zeolites*, v. 15, p. 2-8, 1995.
12. CORMA, A.; FORNÉS, V.; MARTÍNEZ-TRIGUERO, J.; PERGHER, S.B. Delaminated Zeolites: Combining the Benefits of Zeolites and Mesoporous Materials for Catalytic Uses. *Journal of Catalysis*, v. 186, p.57-63, 1999.
13. CORMA, A.; REY, F.; RIUS, J.; SABATER, M. J.; VALENCIA, S. *Nature*, (London, U.K.), 431, 287-290, 2003.
14. CUNDY, C.S. *Collection Czech. Chem. Comm*, v.63, p.1699-1723, 1998.
15. Database of Zeolite Structures: <http://www.iza-structure.org/databases/>, acessado em 17/04/2012.
16. DAVIS, M. E.; SALDARRIAGA, C.; MONTES, C.; GARCES, J.; CROWDER, C. Research Group. California Institute of Technology in *Zeolite Synthesis*, 331, 698, 1998.
17. DÍAZ, U.; FORNÉS, V.; CORMA, A. On the mecanismo f zeolite growing: Crystalization by seeding with delayered zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 90, p. 73-80, 2006.

18. DU, H.; KALYANARAMAN, M.; CAMBLOR, M. A.; OLSON, D. H. Hydrocarbon sorption properties of pure silica MCM-22 type zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 40, p. 305-312, 2000.
19. FINI, A., BRECCIA, A. Chemistry by microwaves, *Pure Appl. Chem.* 71, p. 573-579, 1999.
20. FREITAS, J. C. C. Espectroscopia de alta resolução por ressonância magnética multinuclear aplicada ao estudo de zeólitas. São Carlos, 1994.
21. GARCIA, L. S. Influência dos parâmetros de síntese nas propriedades das zeólitas MCM-22. Programa de Pós Graduação em Química. Dissertação de Mestrado. PUC – Rio de Janeiro, 2008.
22. GIANNETTO, G. P. Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales. 1ª ed., Caracas, Ediciones Innovación Tecnológica, 1990.
23. GIANNETTO, G., MONTES, A., RODRÍGUEZ, G. Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales. 2ª ed., Caracas, Ediciones Innovación Tecnológica, 2000.
24. GOLD, R. F.; *Advance in Chemistry Series: molecular sieve zeolites.* Washington: American Chemical Society, 1971.
25. GÜRAY, I.; WARZYWODA, J.; BAÇ, N.; JUNIOR, A. S. Synthesis of zeolite MCM-22 under rotating and static conditions. *Microporous and Mesoporous Materials* 31 p. 241-251, 1999.
26. GREENWOOD, N. N.; EAMSHAW, A. *Chemistry of Elements*, 4ª ed. Pergamon Press, New York, 1989.

27. 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.
28. HWANG, Y. K.; LEE, U. H.; CHANG, J. S.; KWON, Y. U.; PARK, S. E.; Microwave induced fabrication of MFI zeolite crystal films onto various metal oxide substrates. *Chem. Lett. Vol. 34*, p. 1596-1597, 2005.
29. JUNG, H. J.; PARK, S. S.; SHIN, C. -H.; PARK, Y. -K.; HONG, S. B. Comparative catalytic studies on the conversion of 1-butene and n-butane to isobutene over MCM-22 and ITQ-2 zeolites. *Journal of Catalysis*, V. 245, p. 65-74, 2007.
30. KOLLÁR, M.; MIHÁLYI, R. M.; BORBÉLY, G. P.-; VALYON, J. Micro/mesoporous aluminosilicate composites from zeolite MCM-22 precursor. *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 99, p. 37-46, 2007.
31. KUMAR, G. S.; SARAVANAMURUGAN, S.; HARTMANN, M.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. Synthesis, characterization and catalytic performance of HMCM-22 of different silica to alumina ratios. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 272, p. 38-44, 2007.
32. LAI, W. F.; KAY, R. E. Patente Americana 0191656, 2007.
33. LALLEMAND, M.; RUSU, O.A.; DUMITRIU, E.; FINIELS, A.; FAJULA, F.; HULEA, V. NiMCM-36 and NiMCM-22 catalysts for the ethylene oligomerization: Effect of zeolite texture and nickel cations/acid sites ratio. *Applied Catalysis A: General*, v.338, p. 37-43, 2008.
34. LAWTON, S. L.; FUNG, A. S.; KENNEDY, G. J.; ALEMANY, L. B.; CHANG, C. D.; HATZIKOS, G. H.; LISSY, D. N.; RUBIN, M. K.; TIMKEN, H. -K. C.; STEUERNAGEL, S.; WOESSNER, D. E. Zeolite MCM-49: A

- Three-Dimensional MCM-22 Analogue Synthesized by in Situ Crystallization. *Journal of Physical and Chemical*, V. 100, n. 9, p. 3788-3798, 1996.
35. LAWTON, S. L.; LEONOWICZ, M. E.; PARTRIDGE, R. D.; CHU, P.; RUBIN, M. K. Twelve - ring pockets on the outside surface of MCM - 22 crystals. *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 23, p. 109-117, 1998.
36. LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, v. 41, p. 207-219, 1998.
37. LI, Y.; YANG, W. Microwave synthesis of zeolite membranes: A review. *Journal of Membrane Science*, V. 316, p. 03-17, 2008.
38. LU, A.-H.; SCHÜTH, F. Nanocasting pathways to create ordered mesoporous solids. *Comptes Rendus Chimie* 2005, 8, 609-620.
39. LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*, V. 24, p. 885-892, 2001.
40. MACHADO, F.B.; <http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/tectosilicatos/gzeolitas.html>, acessado em 25/10/2012.
41. MACHADO, V.L.J.A.; Estudo das alterações no comportamento catalítico do zeólito MCM-22 por modificação controlada da porosidade. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química e Biológica, 2012.
42. MARQUES, A. L. S.; Preparação de MCM-22 em sistemas estático e agitado. Dissertação em Mestrado em Química, 2000.

43. MARQUES, A. L. S.; MONTEIRO, J. L. F.; PASTORE, H. O.; Static crystallization of zeolites MCM-22 and MCM-49. *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 32, p. 131-145, 1999.
44. MASCARENHAS, A. J. S. Utilização dos catalisadores zeolíticos Fe-, Co- e Cu-MCM-22 na decomposição dos óxidos de nitrogênio. Tese de doutorado em Química. Universidade Estadual de Campinas - SP, 236f, 2000.
45. MELONI, D.; LAFORGE, S.; MARTIN, D.; GUISENT, M.; ROMBI, E.; SOLINAS, V. Acidic and catalytic properties of H-MCM-22 zeolites: 1. Characterization of the acidity by pyridine adsorption. *Applied Catalysis A: General*, v. 215, p. 55-66, 2001.
46. MIHÁLYI, R. M.; LÁZÁR, K.; KOLLÁR, M.; LÓNYI, F.; BORBÉLY, G. P.; SZEGEDI, Á.; Structure, acidity and redox properties of MCM-22 ferrisilicate. *Microporous and Mesoporous Materials* 110, p. 51-63, 2008.
47. MONTEIRO, J. L. F. Introdução a peneiras moleculares. In: 2º Curso. Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, S. Carlos, SP, p.1-18, 1995.
48. OCCELI, M. L.; ROBSON, H. E. Zeolite: Synthesis. Washington: American Chemical Society, 1989.
49. OGHBAEI, M.; MIRZAEI, O. Microwave versus conventional sintering: A review of Fundamentals, advantages and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 494, p. 175-189, 2010.
50. PADILHA, A. F. *Materiais de engenharia*. São Paulo: Hemus, p. 346, 1997.

51. PERGHER, S. B. C.; CORMA, A.; FORNÉS, V. Preparación y caracterización de La zeolita MCM-22 y de su precursor laminar. *Química Nova*, v. 26, p. 795-802, 2003.
52. PINHO, P. S. D.; SILVA, M. I. P. Síntese e caracterização da zeólita MCM-22. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2009.
53. Portal da Refrigeração:
http://www.refrigeracao.net/Topicos/Microondas/microondas_6.htm acessado em 20.07.12.
54. RAVISHANKAR R.; LI, M.M.; BORGNA, A. Novel utilization of MCM-22 molecular sieves as supports of cobalto catalysts in the Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today*, v. 106, p. 149-153, 2005.
55. RUBIN, M. K.; CHU, P. Patente Americana 4954325, 1990.
56. SCHMIDT, R., STOCKER, M., HANSEN, E., AKPORAIYE, D.; ELLESTAD, OLE HENRIK. MCM-41: a model system for adsorption studies on mesoporous Materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 3, p. 443-448, 1995.
57. SEGOVIA, F. M. Tamices moleculares. In: 1º Curso Iberoamericano Tamices Moleculares, Caracas, p. 1-24, 1993.
58. SMITH, F. E. & ARSENAULT, E. A. Microwave assisted sample preparation in analytical chemistry. *Talanta*, v. 43, p. 1207, 1996.
59. 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.

-
60. TAGUCHI, A.; SCHUCH, F. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 77, p.1-45, 2005.
61. THOSTENSON, E. T. & CHOU, T. W. *Microwave processing: Fundamentals and applications. Composites. V. 30*, p. 1055, 1999.
62. WU, Y.; REN, X.; WANG, J. Effect of microwave-assisted aging on the static hydrothermal synthesis of zeolite MCM-22. *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 116, p. 386 - 396, 2008.
63. WU, Y.; REN, X.; LU, Y.; WANG, J. Crystallization and morphology of zeolite MCM-22 influenced by various conditions in the static hydrothermal synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 112, p.138-146, 2008.
64. WU, Y.; REN, X.; WANG, J. Facile synthesis and morphology control of zeolite MCM-22 via a two-step sol-gel route with tetraethyl orthosilicate as silica source. *Materials Chemistry and Physics*, v. 113, p. 773-779, 2009.
65. YAMAMOTO, K.; PLÉVERT, J.; UNEME, M.; TATSUMI, T. Synthesis, characterization and catalysis of UTM-1: an MTF-type zeolite composed of the same building unit as MFI-type zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 55, p. 81-91, 2002.
66. ZUBOWA, H. -E.; KOSSLICK, H.; MÜLLER, D.; RICHTER, M.; WILDE, L.; FRICKE, R. Crystallization of phase-pure zeolite NaP from MCM-22-type gel compositions under microwave radiation. *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 109, p. 542-548, 2008.