



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

Vitória de Andrade Freire

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL MICRO-MESOPOROSO DO TIPO
MCM-22/MCM-41: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO**

Campina Grande - PB

2016

Vitória de Andrade Freire

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL MICRO-MESOPOROSO DO TIPO
MCM-22MCM-41: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO**

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

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

Campina Grande – PB

2016

F866d Freire, Vitória de Andrade.
Desenvolvimento de material micro-mesoporoso do tipo MCM-22/MCM-41: síntese e caracterização / Vitória de Andrade Freire. – Campina Grande, 2017.
92 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.
"Orientação: Profa. Dra. Bianca Viana de Sousa".
Referências.

1. Engenharia Química. 2. Estruturas Micro-mesoporosas. 3. MCM-22 (Síntese). 4. MCM-22/MCM-41 (Síntese). I. Sousa, Bianca Viana de. II. Título.

CDU 66.0(043)

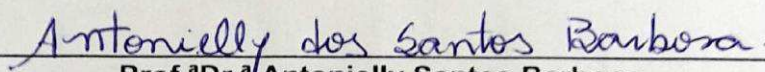
Vitória de Andrade Freire

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL MICRO-MESOPOROSO DO TIPO
MCM-22MCM-41: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

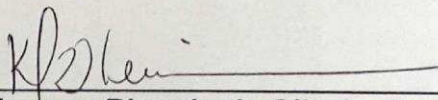
Dissertação de mestrado aprovada em 29 de abril de 2016 pela banca
examinadora constituída dos seguintes professores:



Prof.^aDr.^aBianca Viana de Sousa
Orientadora
(UFCGCCT/JAEQ)



Prof.^aDr.^aAntonielly Santos Barbosa
Examinador Interno
(UFCGCCT/JAEQ)



Pesquisador Dr. Kleber Ricardo de Oliveira Pereira
Examinador Externo
(UFCG/UAEMa/LabSMaC)

Campina Grande - PB

2016

DEDICO IN MEMORIAN:

A meu pai, e meu irmão Janílson que Jesus o levou tão inesperadamente que apesar do tempo vive em minha memória, minha vó paterna, meu avô materno, meus tios e todas as pessoas que em espírito me protegem.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, e aos espíritos evoluídos por me concederem paz espiritual nessa vida, para tentar evoluir e aprender com os erros e tentar ser melhor.

A minha mãe Maria da Paz de Andrade Freire e seu esposo Geraldo Firmino por sua ajuda financeiras e bons momentos de brincadeiras e ensinamentos.

Ao meu irmão Antônio e minhas irmãs Lucineide, Maria Cícera, Janeleide, Lisioneide bem como os meus sobrinhos e sobrinhas que tornam minha vida tão feliz, com momentos inesquecíveis.

Agradeço imensamente a minha amiga Didiane por sua amizade, carinho, dedicação e respeito.

À professora Dr^a, Bianca Viana de Sousa pelas leituras sugeridas ao longo do desenvolvimento deste trabalho orientação.

Ao meu amigo André Miranda por sua cooperação e dedicação na conclusão deste trabalho, a Caroline e Paula pela ajuda mutua junto a nossa equipe na conclusão deste trabalho.

Aos amigos de Laboratório LACCBIO, Eduardo e Franciele por sua amizade, companheirismo e momentos de lazer, e aos demais componentes do LACCBIO.

A Dona Maricé por toda atenção em todas as vezes que foi solicitada seu auxilio. A imagem do professor Luís na imagem de coordenador do curso de pós-graduação em Engenharia química.

A CAPES pelo apoio financeiro para execução deste trabalho.

PUBLICAÇÕES

FREIRE, V. A; FERNANDES, C. V; SOUZA, B. V. **Desenvolvimento do catalisador Micro-Mesoporoso MCM-22/MCM-41: Síntese e caracterização.** In: I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Bicombustível e III Workshop de Engenharia de Petróleo, Campina Grande-PB . vol. 1. pag. 1-6, 2015.

FERNANDES, C. V; FREIRE V. A.; SILVA, V. C; SOUZA, B. V. **Síntese e caracterização da MgO/MCM-22 como suporte catalítico utilizando a técnica de impregnação.** In: 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015.

Premiação

FERNANDES, C. V, FREIRE, V. A, SILVA, A. M, SOUSA, B.V. **I Olimpíada de Inovação. Na Categoria 1, com a solução intitulada: Catalisador micro-mesoporoso.** Campina Grande PB, 28 a 31 de outubro de 2015.

“Quanto mais eu viver, tanto mais hei de me convencer de que nunca é tarde para aprender. Não penso nunca no meu possível envelhecimento; estou sempre interessado em todos os movimentos modernos. Sou otimista, e o meu lema favorito, que trago, aliás, bordado em meu travesseiro é: Nunca lamente, nunca justifique.

Tenho vivido sofrido e amado. Consegui em minha vida o milagre do autodomínio. “Adoro a vida, tornei-a uma aventura, lutei contra adversidades, mas reconheço com satisfação que nasci com coragem para viver. ”

(Lady Mendel)

FREIRE, Vitória de Andrade. **Desenvolvimento de material micro-mesoporoso do tipo MCM-22/MCM-41: Síntese e caracterização**. 2016, 92 p. Dissertação (Mestrado em engenharia química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba.

RESUMO

A pesquisa no desenvolvimento de estruturas do tipo micro-mesoporosas tem por intuito a obtenção de materiais porosos com características superiores, uma vez que busca unir a acidez elevada da zeólita MCM-22, com o sistema de mesoporos, da peneira molecular MCM-41, conseqüentemente melhorar a difusão de moléculas volumosas. Nesta pesquisa foram sintetizadas as seguintes estruturas porosas: Inicialmente foi obtido o precursor lamelar MCM-22-(P) com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ e ativada para obter sua forma zeolítica MCM-22 a 550°C por 5 horas. Em seguida, foi realizada a síntese do material micro-mesoporoso do tipo MCM-22/MCM-41, tratando 2 g da zeólita MCM-22, com uma solução de 25 mL de brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) a 10 % em massa, onde o material permaneceu em estufa a 110°C por 7 dias. Com o intuito de obter um novo material com melhor organização estrutural, utilizou-se a MCM-22 nas seguintes proporções (5%, 10% e 15%), permanecendo em estufa a 30°C por 24 horas, sendo ativado em corrente de ar por 550°C por 5 horas. Os resultados das caracterizações de difratometria de raios-X, evidenciaram a formação do precursor MCM-22 (P) e sua forma zeolítica MCM-22, com os picos da topologia MWW. As curvas obtidas por meio da análise termogravimétrica (TG/DrTG), demonstraram as perdas de massa da água e demais adsorvatos. As micrografias (MEV), apresentou formato toroidal com depreciação na região central para a MCM-22. Por meio dos resultados de adsorção física de N_2 , verifica-se que as zeólitas MCM-22, com isotermas do tipo I e *loop* de histerese do tipo H4. A partir dos difratogramas de raios - X para os materiais micro-mesoporosos foi possível observar a formação das estruturas porosas, com a identificação dos picos de reflexão pertinentes a fase microporosa da MCM-22 e da peneira molecular MCM-41, coexistindo em uma única fase estrutural. As imagens obtidas por MEV, detectam a formação de aglomerados de partículas da fase mesoporosa sendo constituída em torno da fase microporosa. A análise textural mostraram uma diminuição do volume de microporos e um aumento do volume de mesoporos, com isotermas do tipo IV e histereses 2. Demonstrando assim que as caracterizações foram eficazes na elucidação das estruturas porosas. Foi possível obter os materiais micro-mesoporosos para ambas as metodologias adotadas, sendo o teor de 5% de zeólita MCM-22 a melhor condição de síntese para obtenção desse novo material.

Palavras-chaves: Síntese, MCM-22, MCM-22/MCM-41.

FREIRE, Andrade Victory. **Development of hybrid micro-mesoporous type 22MCM -41: Synthand characterization.** 2016, 92 p. Dissertation (Masters in Chemical Engineering) - University Federal University of Campina Grande, Campina Grande, Paraiba.

ABSTRACT

The research on the development of micro-mesoporous structures has the purpose of obtaining porous materials with superior characteristics, once it seeks to join the high acidity of MCM-22 zeolite with the mesoporous system of MCM-41 molecular sieve, consequently improving the diffusion of bulky molecules. In this research, the following porous structures were synthesized: Initially, the MCM-22-(P) lamellar precursor was obtained with molar ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ and was activated to obtain its MCM-22 zeolite form at 550 °C for 5 hours. Then, MCM-22/MCM-41 micro-mesoporous material was synthesized by treating 2 g of MCM-22 zeolite with a solution of 25 mL of 10% wt cetyltrimethylammonium bromide (CTABr), where the material remained in an incubator at 110 °C for 7 days. In order to obtain a new material with better structural organization, the MCM-22 was used in the following proportions (5%, 10% and 15%), remaining in an incubator at 30 °C for 24 hours, being activated in air stream at 550 °C for 5 hours. The results of the X-ray diffraction characterization demonstrated the MCM-22 (P) precursor formation and its MCM-22 zeolite form, with MWW topology peaks. The curves obtained by means of the thermogravimetric analysis (TG/DrTG), showed the losses of water mass and other adsorbates. The micrographs (SEM) presented toroidal format with depreciation in the central region for MCM-22. By means of the results of physical adsorption of N_2 , it was verified for MCM-22 zeolites: type I isotherms and hysteresis loops of type-IV. From the X-ray diffractograms for the micro-mesoporous materials, it was possible to observe the formation of the porous structures, with the identification of the reflection peaks pertinent to the microporous phase of MCM-22 and the MCM-41 molecular sieve, coexisting in a single structural phase. The SEM images detected the formation of particle agglomerates of the mesoporous phase being constituted around the microporous phase. The textural analysis showed a decrease in the volume of micropores and an increase in the volume of mesopores, with type IV isotherms and hysteresis loops of type-II. Thus demonstrating that the characterizations were effective in elucidating the porous structures. It was possible to obtain the micro-mesoporous materials for both methodologies, being the 5% content of MCM-22 zeolite the best synthesis condition to obtain this new material.

Keywords: Synthesis, MCM-22, MCM-22/MCM-41.

LISTA DE SIGLAS

BET Brunauer, Emmett e Teller, método de BET

DRX Difração de Raios - X

DTA Análise Térmica Diferencial

HMI Hexametilenoimina

MMP Micro-mesoporoso

IUPAC União Internacional de Química Pura e Aplicada

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 Microscopia Eletrônica de Varredura

MWW *Mobil TwentyTwo*

pH= Potencial hidrogeniônico

TEOS Tetraetilortosilicato ou TMOS – Tetrametilortosilicato

TG Termogravimetria

UFCG Universidade Federal de Campina Grande

UAEQ Unidade Acadêmica de Engenharia Química

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Objetivos	18
1.1.1 <i>Objetivo Geral</i>	18
1.1.2 <i>Objetivos Específicos</i>	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Peneiras Moleculares	21
2.2 Zeólitas definição	22
2.2.1 <i>Classificação das zeólitas</i>	24
2.3 Peneira molecular zeolítica MCM-22	25
2.3.1 <i>Síntese da zeólita MCM-22</i>	29
2.4 Materiais Mesoporosos	34
2.5 Materiais micro-mesoporosos do tipo MCM-22/MCM-41	37
3 MATERIAS E METODOS	44
3.1 Síntese da zeólita MCM-22	44
3.1.1 <i>Materiais utilizados</i>	44
3.1.2 <i>Síntese da MCM-22 método convencional estática</i>	44
3.1.3 <i>Processo de ativação por calcinação da zeólita MCM-22</i>	45
3.1.4 <i>Caracterização dos materiais</i>	46
3.1.4.1 <i>Difração de raios – X</i>	46
3.1.4.2 <i>Análise termogravimétrica (TG/DrTG)</i>	48
3.1.4.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	48
3.1.4.4 <i>Adsorção Física de Nitrogênio (Método do BET)</i>	49
3.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
3.2.1 <i>Difratometria de raios – X do precursor MCM-22 (P) e da zeólita MCM-22</i>	52
3.2.2 <i>Análise termogravimétrica e derivada da termogravimétrica (TG/DrTG)</i>	56
3.2.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	57
3.2.4 <i>Adsorção Física de Nitrogênio (Método do BET)</i>	58
3.3 CONCLUSÃO PARCIAL	61
4 MATERIAIS E MÉTODOS	63

4.1 Materiais do processo de síntese do material micro-mesoporoso do tipo MCM-22/MCM-41.....	63
4.1.1 <i>Método 1: Avaliação da temperatura de síntese</i>	63
4.1.2 <i>Método 2: Avaliação da concentração de amônia (NH₄OH)</i>	63
4.1.3 <i>Método 3: Avaliação do tempo de cristalização em estufa por 7 dias</i>	64
4.1.4 <i>Método 4: Síntese direta com adição de semente</i>	64
4.1.5 <i>Processo de ativação por calcinação do material micro-mesoporoso</i>	65
4.1.6. Caracterização dos materiais.....	66
4.1.6.1. <i>Difração de raios – X</i>	66
4.1.6.2. <i>Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV)</i>	66
4.1.6.3. <i>Adsorção Física de N₂ (Método do BET)</i>	66
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
4.2.1 <i>Difratogramas de raios - X do material micro-mesoporoso com diferentes rotas de sínteses</i>	66
4.2.2 <i>Difratogramas do material micro-mesoporoso nos teores de 5%, 10% e 15%</i>	71
4.2.3 <i>Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV)</i>	74
4.2.4 <i>Adsorção Física de N₂ (Método do BET)</i>	75
4.3 CONCLUSÃO PARCIAL	79
CONCLUSÃO FINAL	81
REFERÊNCIAS	83

LISTA FIGURAS E FLUXOGRAMAS

Figura 1	Estrutura primária de uma zeólita.....	22
Figura 2	Representação estrutural da Zeólita MCM-22: (I) Estrutura lamelar precursora MCM-22 (P) e (II) Estrutura zeolítica da MCM-22.....	26
Figura 3	Ilustração das cavidades da zeólita MCM-22.....	27
Figura 4	Estrutura lamelar individual da zeólita MCM-22.....	28
Figura 5	Ilustração esquemática das duas camadas da zeólita MCM-22.....	28
Figura 6	Representação da evolução da ordem de síntese: (a) nucleação (b) crescimento ou cristalização (c) produto cristalino MCM-22.....	32
Figura 7	Mecanismo detalhado mão-na luva (<i>hand-in-the-glove</i>).....	33
Figura 8	Estrutura dos materiais porosos da família M41S: a) hexagonal (MCM-41), (b) cúbica (MCM-48) e (c) lamelar (MCM-50).....	35
Figura 9	Mecanismo de formação de peneiras moleculares mesoporosas (a) cristal líquido <i>Liquid Crystal Templating</i> (b) o segundo mecanismo <i>Silicate anion initiated</i>	36
Figura 10	Características dos materiais micro-mesoporosos.....	38
Figura 11	Representação das estruturas híbridas conformes diferentes metodologias.....	38
Figura 12	Mecanismo de obtenção do composto micro-mesosestruturado: (a) Tratamento com o TPAOH (troca iônica) formando o TPA-MCM-41; (b) Recristalização; (c) composto final.....	40
Figura 13	Fluxograma do processo de síntese da zeólita MCM-22.....	45
Figura 14	Fluxograma do processo de calcinação da MCM-22.....	45
Figura 15	Representação do arranjo hexagonal dos materiais mesoporosos.....	47
Figura 16	Isotermas de adsorção segundo a classificação de BRUNAUER, Tipo I – V, e segundo PIERCE, Tipo VI.....	49
Figura 17	Tipos de histereses em isotermas de adsorção e a relação com o formato dos poros.....	50
Figura 18	Difratograma de raios- X do (a) precursor MCM-22 (P) e da (b) zeólita MCM-22.....	54
Figura 19	Curva da análise termogravimétrica (TG) e sua derivada para o precursor MCM-22 (P).....	57
Figura 20	Microscopia Eletrônica de Varredura da MCM-22.....	58
Figura 21	Isoterma adsorção/dessorção de N ₂ , (a) Isoterma da zeólita MCM-22, (b) Gráfico de distribuição de poros da MCM-22.....	59

Figura 22	Fluxograma do processo de síntese material micro-mesoporoso.....	63
Figura 23	Fluxograma do processo de síntese do material micro-mesoporos.....	65
Figura 24	Fluxograma do processo de ativação do material micro-mesoporoso.....	65
Figura 25	Difratograma de raios - X do material micro-mesoporoso.....	66
Figura 26	Difratogramas de raios - X do material micro-mesoporoso: (a e b) sintetizado a 60 °C, (c e d) sintetizado a 25 °C.....	67
Figura 27	Difratogramas de raios - X do material micro-mesoporoso nas concentrações de (NH ₄ OH) de a e b) 2,5 M, (c e d), (5,0 M) e (e e f) 7,5 M.....	68
Figura 28	Difratogramas de raios - x, avaliando a Influência do tempo de (0,0 à 7,0) dias recristalização do material micro-mesoporoso.....	70
Figura 29	Difratogramas do material micro-mesoporoso contendo 5% , 10% e 15% de MCM-22.....	72
Figura 30	Micrografias dos materiais micro-mesoporoso nos teores: (a) MCM-22, (b) 5% MMP (c)10% MMP e (d) 15% MMP.....	74
Figura 31	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ (a). Materiais micro-mesoporosos (b) Gráfico de distribuição de diâmetro de poros.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Classificação das zeólitas conforme as dimensões dos poros.....	24
Tabela 2	Composição da mistura reacional na síntese da zeólita MCM-22.....	30
Tabela 3	Comparação entre os picos de raios-X do precursor MCM-22 (P) e os da zeólita MCM-22 de (LAWTON et al., 1996), e os obtidos nesta pesquisa.....	53
Tabela 4	Resultados dos parâmetros cristalográficos obtidos por meio de difração de raios - X dos materiais MCM-22 (P) e da zeólita MCM-22).....	55
Tabela 5	Resultados da cristalinidade e do tamanho do cristalito do precursor MCM-22 (P) e da zeólita MCM-22 comparados com a literatura.....	56
Tabela 6	Parâmetros texturais da zeólita MCM-22 obtidos a 77 K.....	58
Tabela 7	Parâmetros cristalográficos, dos sólidos porosos: MCM-22/MCM-41 e MCM-22 a partir da análise dos difratogramas de raios - X.....	73
Tabela 8	Parâmetros texturais para os materiais micro-mesoporoso.....	75

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Os pesquisadores Weigel e Steinholf no ano de 1925 descobriram que a zeólita chabazita apresentava propriedades de seletividade cinética. Passados anos em 1932, McBain denominou este fenômeno de *peneiramento molecular* (LUZ, 1995). A partir desse fato o desenvolvimento em pesquisa sobre as propriedades das peneiras moleculares, tiveram grande avanços tecnológicos. O potencial das peneiras moleculares micro e mesoporosas é grande, e, apesar das dificuldades que se contrapõem à sua aplicação, podem encontrar seu lugar no cenário da catálise heterogênea (MASCARENHAS *et al.*, 2001).

O uso de peneiras moleculares como catalisadores heterogêneos em reações orgânicas despertam interesse pela redução do número de operações de separação e neutralização envolvidas, pela redução do impacto ambiental decorrente da menor produção de rejeitos líquidos. Em particular, o emprego destas peneiras microporosas, como as zeólitas pode proporcionar um aumento significativo na seletividade com menor diâmetro cinético, devido a limitações estéricas e difusionais nos poros dos catalisadores (BHASKAR, LOGANATHAN, 1999). As vantagens das zeólitas e peneiras moleculares, sobre os sistemas homogêneos incluem a estabilidade, fácil manuseio, ausência de corrosão e de outros riscos ambientais (BU, FENG, 2003).

A zeólita a MCM-22 apresenta um sistema de poros dinâmico e acidez elevada ocorre devido à presença de sítios ativos de Brønsted, a sua atividade catalítica e seletividade cinética (LUNA E SCHUCHARDT, 2001). Porém possui a desvantagem de não permitir a difusão de moléculas volumosas, impondo limitações à difusão de reagentes ou produtos volumosos (GRECCO e RANGEL *et al.*, 2013).

Com o intuito de minimizar as desvantagens atribuída a seletividade, da zeólita MCM-22, buscou-se sintetizar a peneira molecular mesoporosa MCM-41, que apresenta diâmetro de poro médio, alta área superficial, alta difusividade e estrutura amorfa ao longo dos tubos hexagonais (Li *et al.*, 2010). No entanto a peneira molecular MCM-41 possui baixa resistência ao transporte de massa e paredes amorfas, com menor estabilidade térmica e hidrotérmica (MASCARENHAS *et al.*, 2001).

Com o intuito de minimizar as limitações existentes da zeólita MCM-22 e da peneira molecular MCM-41 os pesquisadores têm desenvolvido novos materiais, através da união de ambos das propriedades inorgânicas de cada material de origem, combinando assim a acessibilidade de poro da MCM-41 e a atividade catalítica da MCM-22, dando origem a um novo material chamado (BING, X, *et al.*, 2010).

São reportadas na literatura diversas metodologias que combinam as fases microporosa e mesoporosa através da união sinérgica ou como um composto que resultam de uma combinação macroscópica de dois materiais, resultando em uma interface perceptível entre os materiais de origem. Esses materiais micro-mesoporosos tornam-se promissor por não serem solúveis entre si, oferecendo vantagens catalíticas. Possuem as conveniências sob os materiais de origem por apresentarem diversos fatores, cataliticamente mais eficientes, possuem a maior seletividade e atividade (química e física) de poros atribuída aos sítios ácidos moderados a fortes, coexistindo em uma única estrutura inorgânica. Possuem alta área superficial, devido sua mesoporosidade, maior difusividade de material permitindo a difusão de moléculas com maior diâmetro de poros.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar a estrutura, dos materiais micro-mesoporoso do tipo MCM-22/MCM-41, com o intuito de obter um material com maior organização estrutural.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a perda de massa utilizando a análise termogravimétrica (TG/DrTG) e os parâmetros cristalográficos através da difração de raios - X, do precursor MCM-22-(P);
- Avaliar os parâmetros cristalográficos, morfológicos e texturais da zeólita MCM-22 por meio das técnicas de Difração de Raios - X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Adsorção física de N₂ (Método de BET);

- Avaliar a organização do material a partir dos parâmetros de síntese dos materiais micro-mesoporosos obtidos tais como: temperatura do gel de síntese; influência da concentração do agente mineralizante (NH_4OH) e a influência do tempo de permanência em estufa por meio de difração de raios - X.
- Avaliar as estruturas cristalinas, as propriedades morfológicas e texturais do material micro-mesoporoso obtida pela síntese direta e utilizando sementes por meio das técnicas de Difração de Raios - X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Adsorção física de N_2 (Método de BET).

CAPITULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Peneiras Moleculares

Embora houvesse passado praticamente duzentos anos de trabalho científico acumulado, o conceito de peneira molecular apenas surgiu em 1932 com *McBain*, (FLANIGEN, 1991). O termo peneira molecular pode ser aplicada a sólidos porosos capazes de adsorver de forma seletiva moléculas cujo tamanho permite sua entrada nos poros, este sistema de poros pode ser unidimensional, bidimensional e tridimensional (LEITE, 2007). Essa discriminação de moléculas é baseada nas dimensões moleculares é o efeito de peneiramento molecular. A sua acessibilidade seria delimitada exclusivamente através do diâmetro de poro (KOLLAR *et al.*, 2006).

Segundo a *IUPAC* os materiais porosos podem ser classificados em sólidos microporosos, que apresentam diâmetro de poros menor ou igual a 2 nm, sólidos mesoporosos, que são aqueles que apresentam diâmetro de poros entre 2 e 50 nm e os macroporosos que são aqueles que apresentam diâmetro de poros maior que 50 nm

Os sistemas de distribuição de poros das peneiras moleculares cobrem apenas uma pequena faixa de diâmetros até aproximadamente 15 Å, sendo que os membros mais comuns apresentam poros na faixa de 6 - 8 Å. Os materiais com geometria de poros maiores são pouco estáveis termicamente, resultando em estruturas de paredes amorfas (MAGALHÃES, 2006).

Esta propriedade de peneiramento molecular resulta tão somente da estrutura cristalina rígida dos materiais, com poros de dimensões homogêneas e periodicamente distribuídos. Por causa dessa relação estrutura- discriminação e do fato de que hoje são conhecidas várias estruturas sendo análogos naturais e várias composições diferentes de aluminossilicatos, aluminofosfatos germanatos e estanatos, os materiais sólidos porosos com uma estreita distribuição de dimensões de poros são atualmente conhecidos, coletivamente, como peneiras moleculares (MASCARENHAS, 2001).

Os principais tipos de seletividade conferida as peneiras moleculares baseada nas dimensões de poros são: seletividade de forma nos reagentes,

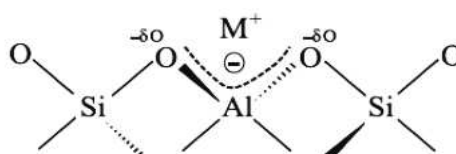
seletividade de forma nos produtos, seletividade de forma no estado de transição (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

De acordo com Braga e Morgon (2007), as interações tridimensionais complexas levando as mais diferentes geometrias, formando desde grandes cavidades internas até uma série de canais que atravessam toda a zeólita ou peneira molecular.

2.2. Zeólitas definição

O termo genérico de "zeólitas" foi utilizado inicialmente para designar uma família de minerais naturais que apresentavam como propriedades particulares a troca de íons e a dessorção reversível de água. Devido à última propriedade, o termo zeólita tem como origem as palavras gregas, **zeo**: que ferve e **lithos**: pedras, significando então: "pedras que fervem". Este termo engloba um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características estruturais comuns (GIANNETTO, 1990). Toda estrutura zeolítica é composta pelo encadeamento de unidades TO_4 , onde T é um átomo de silício ou alumínio, coordenado por quatro átomos de oxigênio em geometria tetraédrica. A maneira de encadear os tetraedros TO_4 gera as diferentes unidades primárias e secundárias de construção, USC, que são o nível seguinte de organização de uma estrutura zeolítica Figura 1 (MEIER, 1968).

Figura 1. Estrutura primária de uma zeólita.



Fonte: CARDOSO, (2006).

As zeólitas apresentam características particulares como: propriedades de troca iônica, capacidade de adsorção e 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 Corma, (1992). Estes materiais vêm sendo extensivamente usadas em muitos processos industriais, principalmente como catalisadores, trocadores iônicos e peneiras moleculares (HE *et al.*, 2010).

A carga negativa ocorre devido ao desbalanceamento do alumínio e silício, sendo necessário um balanço de massa para ajustar as cargas na estrutura da zeólita Gonçalves, (2006). Devido a substituição do cátion Si^{4+} pelo Al^{3+} na rede de silicatos gera um desequilíbrio nas cargas sendo necessário um cátion de compensação, metais alcalinos ou alcalinos terrosos, para manter a neutralidade elétrica (GIANETTO, 1989).

As características ácidas das zeólitas estão associadas a dois tipos de sítios: a átomos de alumínio tetra coordenados, pertencentes à estrutura cristalina, cuja carga negativa é compensada por cátions e, particularmente, por prótons, resultando em acidez de Brønsted e, a átomos de alumínio com coordenação octaédrica localizados fora da rede, gerando acidez de Lewis (MARTINS e CARDOSO, 2006).

Os sítios ácidos de Brønsted são espécies capazes de doar prótons as espécies básicas, já os sítios ácidos de Lewis, são capazes de receber pares prótons de espécies básicas de Lewis. Os centros ácidos de Brønsted são gerados através da substituição de um átomo de Si na unidade tetraédrica, por um átomo de alumínio Al trivalente. Com o tratamento iônico, seguido de calcinação em ar, haverá a decomposição iônica das espécies NH_4 em NH_3^- e H^+ sem ocorrer danos estruturais, os prótons ficam ligados a átomos de oxigênio da estrutura porosa malha.

A quantidade de sítios ácidos está relacionada à razão molar Si/Al, uma vez que esta relação está diretamente ligada a quantidade de alumínio presente na estrutura uma vez que a substituição isomórfica de ânions de cargas diferentes gera um desbalanceamento de cargas Santana, (2014). É sabido que quanto, maior a quantidade de alumínio na rede estrutural maior será a acidez do material.

Apesar disso, as zeólitas sintéticas são mais empregadas comercialmente, devido à sua maior uniformidade em composição, pureza elevada e possibilidade de modelar suas propriedades para aplicações industriais específicas (BRAGA e MORGON, 2007).

A eficiência das zeólitas em catálise deve-se a algumas características peculiares desses materiais como: alta área superficial, capacidade de adsorção, varia de altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas, presença de sítios ativos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação

desejada, canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas usadas na indústria. Rede de canais e cavidade que confere diferentes tipos de seletividade de forma, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

2.2.1. Classificação das Zeólitas

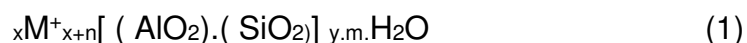
As zeólitas podem ser classificadas, de acordo com o número de átomos de oxigênio que formam as janelas ou poros pelos quais as moléculas acessam o espaço intracristalino, conforme União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) De acordo com as dimensões de poros, sendo microporosa (< 4Å), mesoporosas (5 - 6 Å) ou macroporosas (6-8Å), peneiras moleculares com diâmetro de poros superior a 20 Å visualizados na Tabela 1, (GIANNETTO, 1990).

Tabela 1 . Classificação das zeólitas conforme a dimensão dos poros.

Classificação	Átomos de Oxigênio	Diâmetro do poro (Å)	Exemplos
Poros extragrandes	18	$9 < \theta < 1$	MCM-9, VPI-5, MCM-41
Poros grandes	12	$6 < \theta < 9$	Y, β , Ω , MOR, MCM-22
Poros médios	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11, MCM-22
Poros pequenos	8	$3 < \theta < 5$	ERIONITA

Fonte: GIANNETTO, (1990).

A fórmula estrutural genérica desses materiais é baseada na célula unitária cristalográfica representada na Equação 1.



Em que: **M**: Cátion de valência n ($x > 0$); **X e y**: Número de tetraedros por célula unitária formadores da estrutura cristalina; **m**: Quantidade de moléculas de água.

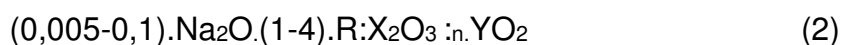
A razão sílica alumina Si/Al exerce uma profunda influência na composição e na estrutura dos silicatos, a quantidade de alumínio Al^{3+} exercendo influencia na força ácida, pois coordena-se na forma geométrica tanto tetraédrica como

octaédrica com átomos de oxigênio, formando assim a estrutura primária das peneiras zeólitas (FRENHANI, 2002; J. DĚDEČEK, *et al.*, 2012).

2.3. Peneira molecular zeolítica MCM-22

Em 1990 pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* sintetizaram e patentearam um novo material zeolítico, denominado zeólita MCM-22, pela Comissão de estrutura International Zeolite Association (**IZA-SC**) essa topologia foi nomeada como Mobil tWenty tWo (**MWW**). De acordo com a patente esta zeólita pode ser obtida na faixa de razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 10 e 150. Todas as sínteses obtidas na patente relatam utilização do silício e alumínio, com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 e utilizando o direcionador orgânico hexametilenimina (HMI), com uma área superficial em torno de $420 \text{ m}^2/\text{g}$ e estabilidade térmica de $925 \text{ }^\circ\text{C}$ (RUBIN; CHU, 1990).

De acordo com Rubin e Chu, (1990) o material foi preparado por tratamento hidrotérmico dos géis de síntese com composição molar geral apresentado na Equação 2.

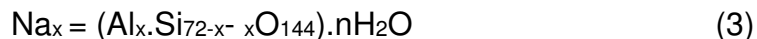


Em que: **X** = átomos de alumínio (Al), boro (B), ferro (Fe) ou gálio (Ga), **Y** = átomo de silício (Si) ou germânio (Ge); **R** = hexametilenimina (HMI).

A estrutura hexagonal da MCM-22 é constituída em camadas de átomos ligados junto ao longo da linha central **c** da cela unitária por pontes de oxigênio (LAWTON *et al.*, 1996).

Do ponto de vista estrutural a zeólita MCM-22 é caracterizada por sua porosidade complexa e incomum, devido à presença de dois tipos de poros, médios e grandes Berlier *et al.*, (2005). Tal estrutura microporosa, além de ser inacessível a moléculas grandes, tem um *handicap* associado com a formação de coque nas pequenas cavidades conectadas entre si (PERGHER e FORNÈS, 2003).

A cela unitária da zeólita MCM-22 apresenta simetria hexagonal, P6/mmm (grupo espacial cristalográfico), contendo 72 átomos T, visualizada na Equação 3 da composição química (GIANETTO, 1990):

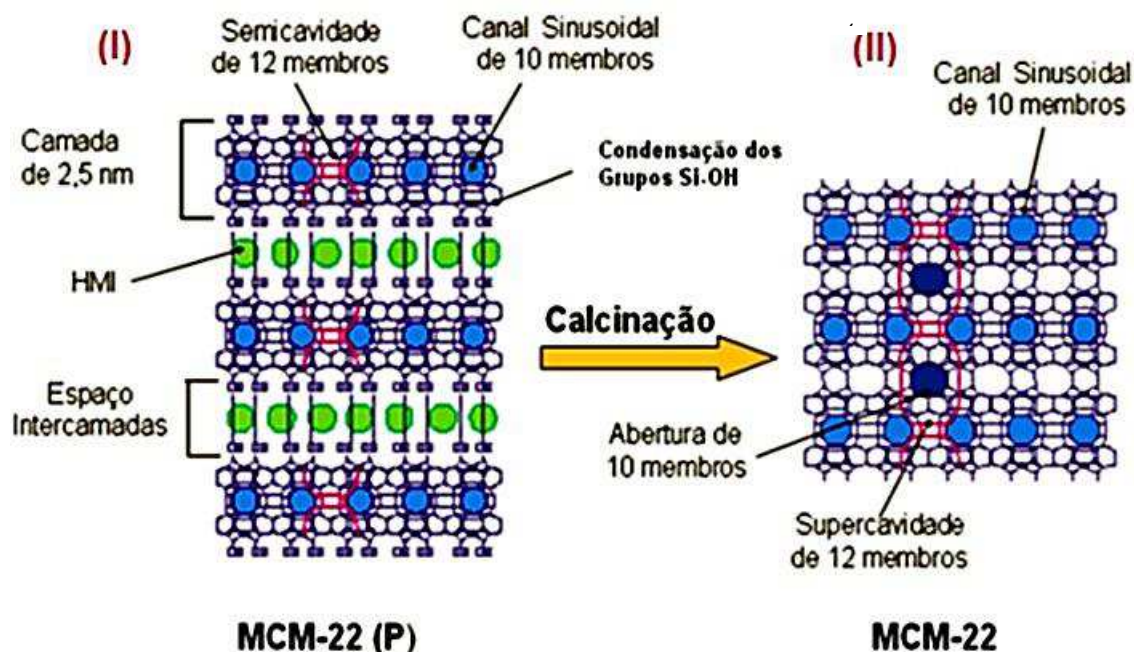


Em que: x = Número de moléculas de (Na), de alumínio (Al); $72-x$ = Número de moléculas de silício (Si); n = Número de moléculas de água (H₂O).

A zeólita MCM-22 possui uma particularidade, que quando recém-sintetizada apresenta uma estrutura constituída por camadas lamelares com espessura de 2,5 nm, ordenadas perpendicularmente ao eixo central c e intercaladas por moléculas do direcionador estrutural hexametilenoimina (HMI) e água, sendo denominado de precursor, MCM-22 (P) Díaz *et al.*, (2006). Suas lamelas possuem sistemas de canais sinusoidais bidimensionais, e sua superfície é constituída basicamente por grupos silanóis (Si-OH) (HE *et al.*, 1998).

Durante o processo de ativação por calcinação, ocorre a condensação dos grupos silanóis e a eliminação do direcionador estrutural, água e demais adsorvamos, presentes entre as camadas lamelares, formando assim a estrutura tridimensional MCM-22 Lenomicz, *et al.*, (1994). A estrutura da MCM-22 é constituída por dois sistemas de poros independentes que não se interconectam (CORMA, 1998), como podemos visualizar na Figura 2.

Figura 2. Representação estrutural da zeólita MCM-22. (I) estrutura lamelar precursora MCM-22 (P) e (II) estrutura zeolítica MCM-22.

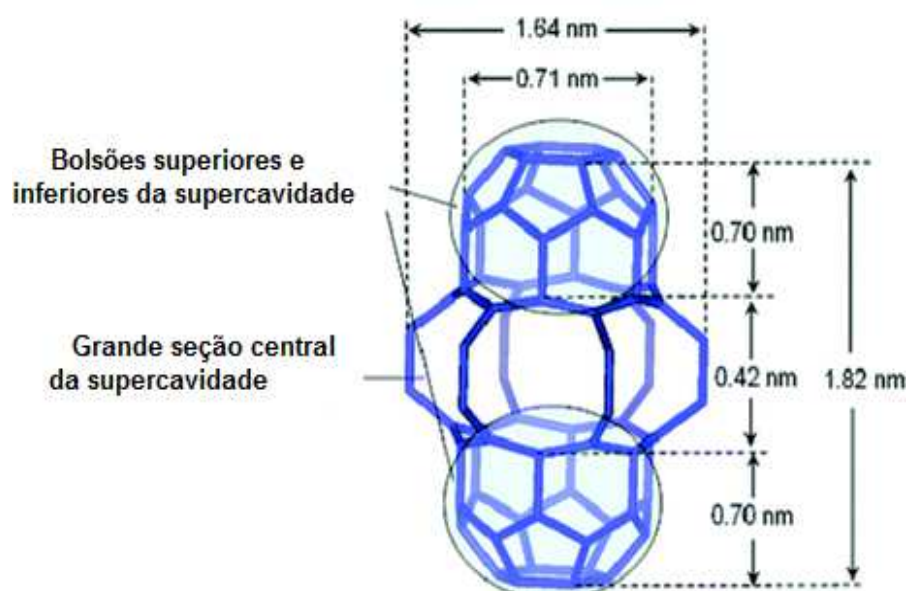


Fonte: Adaptado de DÍAZ *et al.*, (2006).

O primeiro sistema poroso, possui estrutura lamelar com 2,5 nm intercalada por moléculas de direcionador orgânico HMI com espaço interlamelar de 0,2 nm. Sua estrutura bidimensional é constituído por canais sinusoidais com 10 átomos de oxigênio, ligado ao átomo de silício e alumínio com dimensões aproximadas de 0,41 a 0,51 nm, já presente no material precursor (CEJKA *et al.*, 2002).

O segundo sistema tridimensional é formado pelo empilhamento das camadas lamelares onde encontram-se os canais sinusoidais, levando a formação das supercavidades cilíndricas de 12 membros com diâmetro interior de aproximadamente 0,71 nm e uma altura de 1,82 nm, acessível através das aberturas elípticas 10-MR (0,44 a 0,55 nm), (RODRIGUES, *et al.*, 2015; ELYASSI, *et al.*, 2014), a supercavidade e ilustrada na Figura 3.

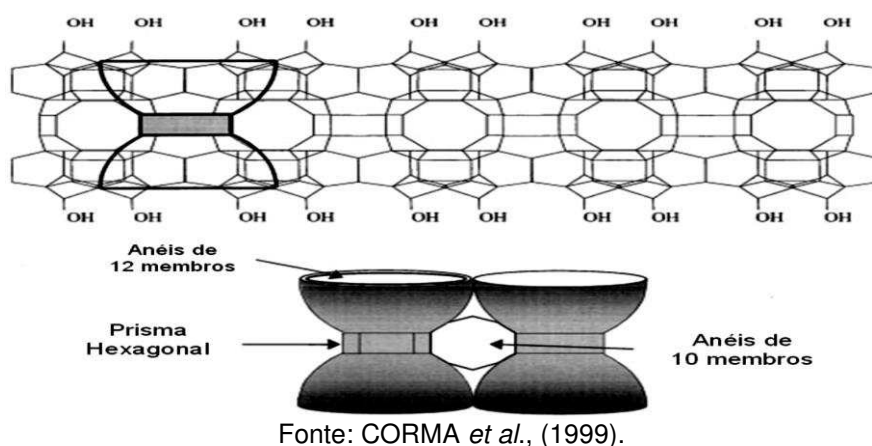
Figura 3. Ilustração das cavidades da zeólita MCM-22



Fonte: PASTORE *et al.*, (2013).

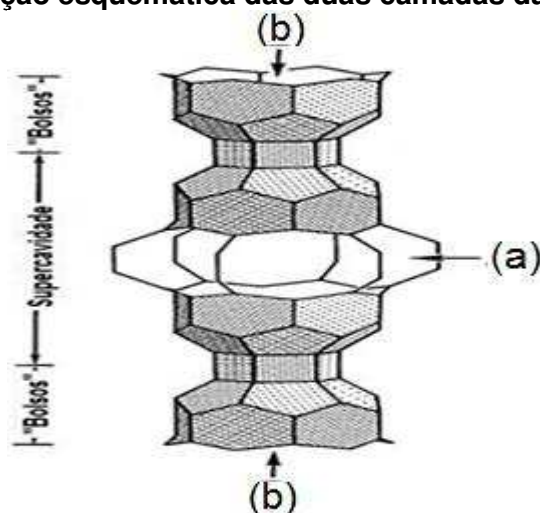
Na mesma molécula da zeólita da MCM-22 existe uma pequena cavidade chamada de “*cups*” com tamanho (0,64x0,69 nm) unido por um prisma hexagonal, localizado na interface da supercavidade de 12 MR, ao longo dos canais sinusoidais. Os *cups* são as unidades formadas pelas semicavidades, localizadas na superfície externa cristalina representada pelo índice de Miller (001) para o precursor MCM-22 -(P) para cada canal sinusoidal (LAFORGE *et al.*, 2005). Na Figura 4, podemos visualizar o sistema de *cups* para o precursor da zeólita MCM-22.

Figura 4. Estrutura lamelar individual da zeólita MCM-22.



Quando temos a união de duas unidades MWW ao longo do eixo c, como ocorre na zeólita MCM-22 a forma na qual as camadas são empilhadas estão ilustradas na Figura 5. Podemos, as subdivisões das cavidades do material como: mostrando a supercavidade (A) com aberturas de 10 membros e os “cups” externos (B) unidos através dos anéis duplos de 6 membros (prisma hexagonal) (C). Quando duas camadas se unem desse modo, dois “cups” ou bolsões formam a supercavidade.

Figura 5. Ilustração esquemática das duas camadas da zeólita MCM-22.



Fonte: LAWTON *et al.*, (1998).

Um fato importante é que apesar zeólita MCM-22 apresentar dois sistemas nos canais as cavidades de 10 MR que não cruzar com a de 12 MR coexistindo em um mesmo material. Ocorrendo o fenômeno de seletividade, no qual o produto

de uma reação catalítica é uma combinação das seletividades (reagentes, produtos e estado de transição), (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

A dimensionalidade do sistema de canais pode determinar a susceptibilidade de uma zeólita à desativação Gianetto, (1999). Esta característica presente na estrutura porosa da zeólita MCM-22, a supercavidade de 12 MR é afetada diretamente pela deposição do coque interrompendo a mobilidade das espécies na estrutura porosa. Em contrapartida, a região externa de canais sinusoidais de 10 MR, é menos susceptível a desativação por apresentar sítios ácidos de Brønsted (MELONI *et al.*,2001).

De acordo com Lawton *et al.* (1998), em seus experimentos sobre troca iônica e adsorção, sugeriram que as semicavidades de 10 MR existem em alta concentração na superfície do cristalito da zeólita MCM-22, não permitindo assim a entrada de moléculas volumosas, contribuindo para explicar o comportamento característico da zeólita MCM-22 em alguns processos catalíticos.

2.3.1. Síntese da zeólita MCM-22

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).

A zeólita MCM-22 é obtida através de reações hidrotérmicas e estáticas. O termo hidrotérmico se refere à recristalização a partir de sistemas aquosos em temperaturas superiores a 100 °C, realizadas em sistemas fechados para manter a pressão de vapor de água Frenhani,(2002). A síntese estática resulta em um menor número de núcleos formados inicialmente, gerando uma maior média do tamanho do cristalito. A cristalização estática facilita a incorporação de alumínio na estrutura, gerando menores razões sílica e alumínio (PRAKASH; KEVAN, 1996).

Na síntese da zeólita MCM-22 são necessários assegurar a influência dos parâmetros reacionais que podem influenciar no resultado final como: fonte de sílica, a fonte de alumínio, o agente mineralizante (hidróxido sódio ou de potássio), o direcionador orgânico estrutural (HMI) e água tendo uma composição em termos

de razões molares de óxidos Xing, *et al.*, (2014). A Tabela 2 contém os fatores determinantes na síntese da zeólita MCM-22.

Tabela 2. Composição da mistura reacional na síntese da zeólita MCM-22.

Relação molar	Principal influência
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Composição estrutural (razão Si\Al)
H ₂ O/SiO ₂	Velocidade e mecanismo de cristalização
OH ⁻ /SiO ₂	Grau de oligomerização do silicato e pH
M ⁺ /SiO ₂	Estrutura e distribuição dos sítios
Bases orgânicas/SiO ₂	Estrutura e conteúdo de alumínio na estrutura

Fonte: GIANETTO, (1999).

É sabido que variações nos reagentes de partidas, razões molares da SiO₂/Al₂O₃, tempo e temperatura poderá resultar em uma fase contaminante ou mesmo no desenvolvimento de outro material. O tempo e a temperatura de cristalização, o aumento da temperatura diminui a taxa de crescimento dos cristais, e conseqüentemente o tamanho dos cristais aumenta (DETONI e PERGHER, 2006).

Além dos fatores citados anteriormente, que influenciam na síntese das zeólitas temos também, efeito de semente na cristalização de zeólitas Vieira *et al.*, (2014). É necessário um elevado pH, para garantir que as soluções de aluminatos sejam compostas quase que exclusivamente por Al(OH)₄⁻. Os íons OH⁻ incrementam fortemente os efeitos mineralizadores da água, dissolvendo a alumina e a sílica formando ânions aluminatos e silicatos (GIANETTO,1999).

Outro fator importante é o agente mineralizante atribuí à alcalinidade do meio reacional resultando na formação dos cristais MCM-22 devido à presença dos íons Na⁺ Aiello *et al.*,(2000). O teor de hidroxilas OH⁻ tem influência no grau de polimerização dos ânions Si²⁺e Al³⁺ presentes na mistura reacional, assim como na taxa com que estas espécies se ligam (SEVERO, 2013).

Os cátions inorgânicos 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 de estruturas, influenciando a morfologia e pureza do cristal (DETONI e PERGHER, 2006).

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 das peneiras moleculares micro e mesoporosas (DETONI e PERGHER, 2006).

O tempo de permanência é um fator importante, sendo necessários tempos longos para uma completa cristalização da zeólita MCM-22, com crescimento gradual dos cristais: 10-14 dias para a síntese estática Yamamoto *et al.*, (2002).

A síntese da zeólita MCM-22 é baseada no mecanismo via *template*, onde um direcionador estrutural é utilizado, seguido da cristalização por técnicas hidrotérmicas dos géis hidrolíticos. Outros métodos de sínteses são disponíveis como reações de sinterização e pneumatólise (BARBOSA, 2006).

São dirigidos esforços na síntese dos materiais zeolíticos, buscando compreender os mecanismos de nucleação e da cristalização. O entendimento dos processos de síntese da zeólitas permite aprimorar, desenvolver e controlar melhor o seu tempo de preparação, a qualidade da cristalização e tornar viável o emprego industrial de zeólitas cujas sínteses são complexas e de alto custo (VIEIRA *et al.*, 2014).

Para a obtenção de materiais cristalinos, a precipitação ocorre nas seguintes etapas: indução, nucleação e cristalização. O tempo de indução é evento importante no processo de cristalização é definido como o tempo transcorrido desde o estabelecimento da supersaturação até a formação e crescimento a um tamanho detectável dos núcleos, medido em diferentes níveis de supersaturação e temperatura Vieira *et al.*, (2014). Já 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 (SEVERO, 2013).

O tempo de cristalização é importante em sistemas, onde existe uma fase metaestável em relação a outras fases. Na Figura 6 apresenta uma versão resumida das diferentes etapas, (a) indução, (b) nucleação e (c) cristalização),

onde os íons presentes na mistura reacional formam os cluters, obtendo assim os primeiros cristais.

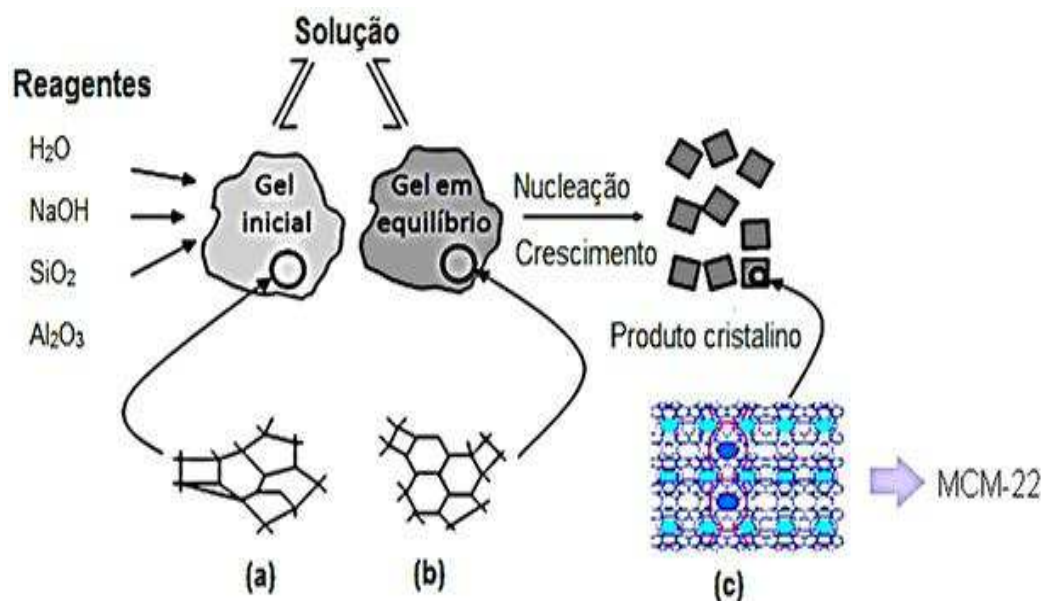
De acordo com CUNDY E COX (2005), os mecanismos citados anteriormente podem ser resumidos da seguinte forma:

Período de indução (Figura 6 (a)). É o tempo para que o primeiro produto cristalino seja observado, em geral por difração de Raios - X.

b) Nucleação (Figura 6 (b)): É um evento discreto que pode ser definido como: “Uma fase de transição por meio da qual um volume crítico de uma rede semi-organizada é transformado em uma estrutura que é suficientemente bem organizada para formar um centro viável de crescimento a partir do qual a rede cristalina irá crescer”.

c) Crescimento (Figura 6 (c)): Considera-se como a fase onde cristal começa a crescer no núcleo estável.

Figura 6. Representação da evolução da ordem de síntese:(a) indução (b) Nucleação (c) cristalização produto cristalino MCM-22.



Fonte: CUNDY e COX (2005) e DÍAZ *et al.*, (2006).

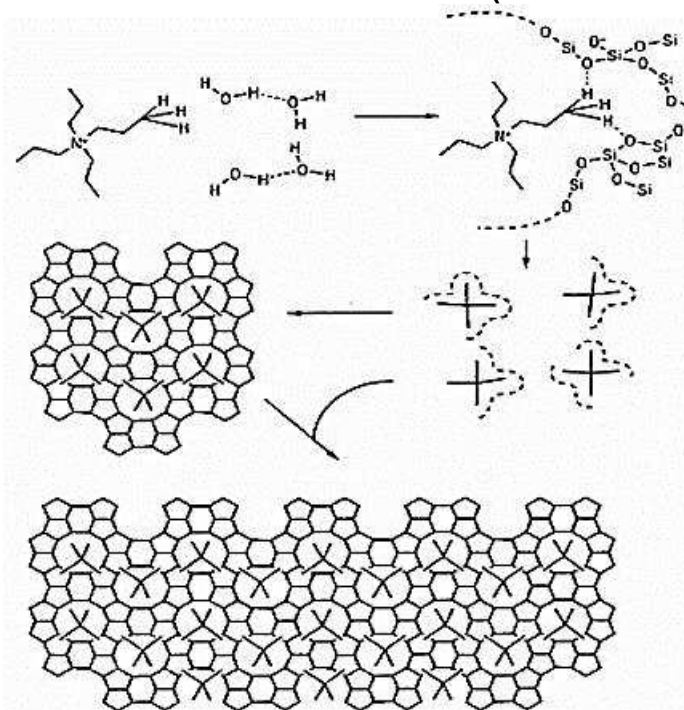
Este fato sugere que o desenvolvimento dos núcleos da MCM-22 ocorre durante a etapa de envelhecimento, que fornece condições necessárias para a formação destes núcleos. A síntese com envelhecimento da MCM-22 produz uma fase mais pura. Este fato sugere que o desenvolvimento dos núcleos da MCM-22 ocorre durante a etapa de envelhecimento, que fornece a mistura reacional tempo

necessário para formação dos núcleos Leite, (2011). Tais núcleos permanecem provavelmente inativos e passam a crescer durante a cristalização hidrotérmica estática, cujas condições de formação são extremamente específicas para cada material zeolítico Güray *et al.*, (1999). Este tempo permite a formação de núcleos mesmo que em velocidades muito baixas, que são posteriormente ativados na temperatura de reação (VIEIRA *et al.*, 2014).

Um dos artifícios para acelerar a cristalização é adicionar ao gel de síntese um pouco de zeólita cristalina (semente) representada através do mecanismo mão-na-luva (*hand-in-the-glove*), a zeólita passa a crescer ao redor do material cristalino adicionado. O mecanismo consiste na organização de tetraedros de TO_4 seguindo uma dada topologia em torno do direcionador de estrutura orgânico durante as etapas de formação ou nucleação do gel, produzindo a unidade seminal a partir da qual o retículo cristalino iniciará seu crescimento (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

Este artifício é comum em síntese de zeólitas de cristais diferentes, além de facilitar e aumentar a pureza da zeólita, determinando assim o tamanho dos cristais e o seu estado de agregação (DETONI e PERGHER, 2006), este mecanismo é apresentado na Figura 7.

Figura 7. Mecanismo detalhado mão-na-luva (*hand-in-the-glove*).



Fonte: LUNA E SCHUCHARDT, (2001).

O uso de sementes para a obtenção da zeólita MCM-22 proporcionou um crescente desenvolvimento cristalino dessas sementes resultando inicialmente em folhas (lamelas) mais finas. Com a continuidade da cristalização essas camadas tornaram-se mais espessas (LEITE, 2011).

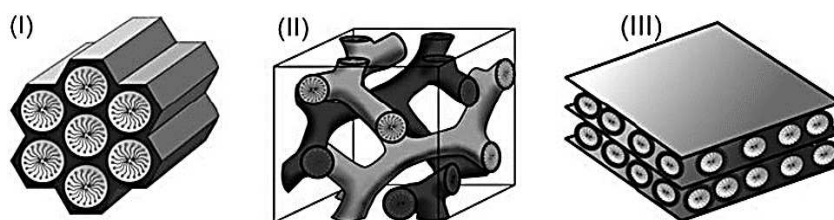
De acordo com Vieira *et al.* (2014), há pouca concordância em prever qual o mecanismo dominante, no entanto não há dúvidas de que a presença de sementes diminui o período de indução e aumenta a velocidade de crescimento dos cristais zeolíticos. Em casos particulares, alguns compostos adicionados com o intuito de atuar como sementes podem não ter qualquer influência na síntese, pois podem permanecer inertes e não contribuir para a cinética de cristalização ou se dissolver completamente sendo incorporadas à mistura da síntese.

2.4. Materiais mesoporosos

Materiais mesoporosos possuem diâmetro de poros bem definidos, materiais, promissores para uso comercial por serem economicamente favorável, possuem uma estabilidade que favorece sua produção em larga escala. Além desses fatores, a presença de geometria regular, possibilita diversificadas atuações desses materiais devido ao elevado potencial nas aplicações como: catálise, adsorção, separação, uso médico, ecológico e em nanotecnologia (VINU, 2006).

Na década de 90 pesquisadores da *Móbil Corporation* descobriram uma nova classe de materiais mesoporosos Greco e Rangel, (2013). A família *Móbil 41: Synthesis* (M41S) é composta por três materiais que exhibe arranjos estruturais diferentes. O primeiro membro é o mais simples com arranjo hexagonal e tubos paralelos com superfície amorfa denominada de peneira molecular mesoporosa MCM-41 (*Móbil Composition of Matter*). O segundo membro organiza-se em um arranjo cúbico a denominada de peneira molecular mesoporosa MCM-48 e o último membro apresentam uma estrutura lamelar denominada de peneira molecular mesoporosa MCM-50 estes arranjos estruturais são mostrados na Figura 8.

Figura 8. Estrutura dos materiais porosos da família (M41S).



Fonte: GIBSON, L.T, (2014).

As mesofases descritas acima dependerão principalmente da razão sílica /direcionador, caso a razão for < 1 haverá formação da estrutura mesoporosa hexagonal, (I) MCM-41, for > 1 será a forma cúbica (II) MCM-48 e quando esta razão estiver for $>2,0$ será a forma lamelar (III) MCM-50 (SCHUTH, 1995).

Os materiais mesoporos da família M41S são obtidos por síntese hidrotérmica a partir de um gel aquoso contendo uma fonte de sílica, um direcionador de estrutura, co-solvente e um agente mineralizante. O processo de nucleação e posterior cristalização ocorrem em uma estreita faixa de temperatura. Ocorrendo preferencialmente, a nucleação e cristalização entre 30-100 °C, (SILVA, 2009). Os íons em solução formarão as primeiras micelas na forma esféricas ou cilíndricas.

A MCM-41 apresenta os seguintes planos cristalográficos segundo os índices de Miller ($h k l$) (100), (101), (201) e (300) estes índices são detectados em sínteses bem-sucedida com alto grau de pureza e cristalinidade (MARTINS e CARDOSO, 2006; COSTA *et al.*, 2014).

Após a calcinação da peneira molecular mesoporosa MCM-41 observa-se que ocorre uma redução no valor do parâmetro de cela unitária sendo observada pelo deslocamento do pico (100) para ângulos mais altos, indicando uma contração da estrutura em cerca de 3 a 5Å. No entanto os valores estruturais da MCM-41 volume de poro e diâmetro de poro podem ser melhorados durante a calcinação pois os absorvatos inclusive o direcionador de estrutura são removidos dando por lugar a picos mais largos é intensos CORMA, (1997). Embora haja contração do material após calcinação, o material mantém sua estrutura original (SCHMIDT *et al.*, 1994).

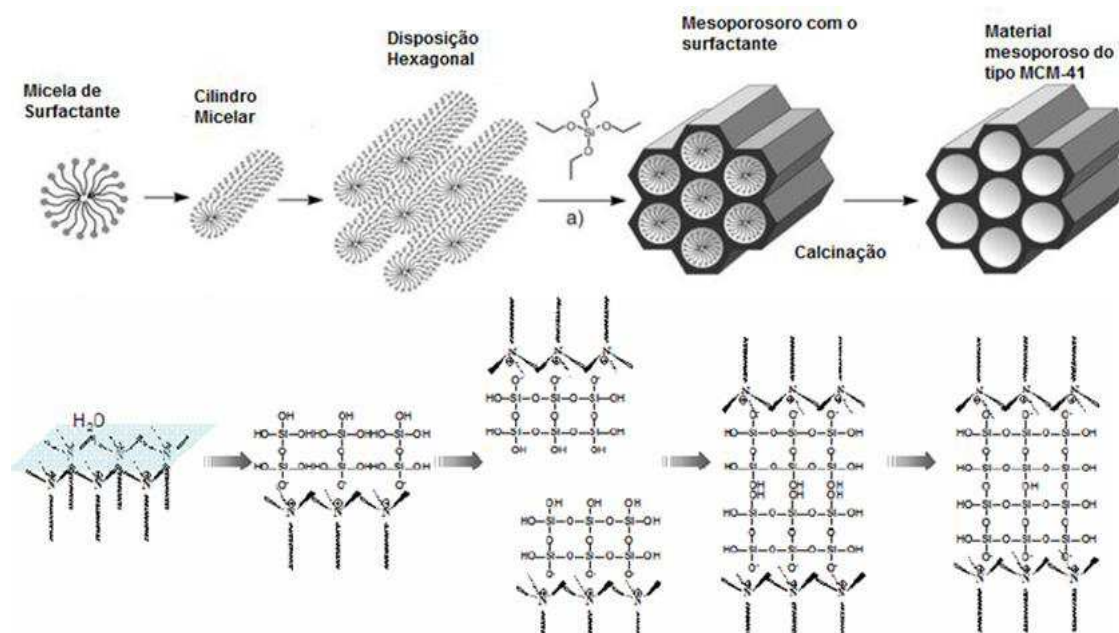
Segundo pesquisadores da *Móbil Corporation* existe dois mecanismos de síntese para obtenção da peneira molecular MCM-41, o primeiro mecanismo

chamado de cristal líquido *Liquid Crystal Templating* (LCT) (BECK *et al.*, 1992); o segundo mecanismo *silicate anion initiated* (KRESGE *et al.*, 1992).

No primeiro mecanismo, ânions silicato se organizam previamente em cristal líquido na superfície de micelas do agente direcionador existentes em uma fase de cristal líquido pré-formada onde servira de modelo para a formação da MCM-41 Fasolo, (2006). O segundo mecanismo *Silicate anion initiated* propõe que a espécie inorgânica contidas no meio reacional participe do processo de síntese favorecendo a morfologia estrutural da mesofase (FASOLO, 2006).

As espécies contidas no processo de síntese sugerem a interação entre os cátions da superfície das micelas havendo interações eletrostáticas presente no precursor inorgânico, constituídos de ânions silicato ou aluminossilicatos multivalentes (FIROUZI *et al.*, 1997). Os mecanismos citados anteriormente são esquematizados na Figura 9.

Figura 9. Mecanismo de formação de peneiras moleculares mesoporosas (a) o primeiro e o *Liquid crystal Templating*, (b) o segundo *silicate anion initiated*.



Fonte: Adaptado de HUO, *et al.*, (1994) e ZHAO *et al.*, (1996).

De acordo com Teixeira (2013), os dois mecanismos possuem o mesmo o comportamento de moléculas formadas por parte hidrofóbica e outra hidrofílica, quando em solução aquosa. Surfactantes catiônicos apresentam um *headgroup* com carga positiva e uma cauda *tailgroup*, formada por hidrocarbonetos, geralmente a estrutura hidrofóbica da molécula. Analogamente, surfactantes

aniônicos possuem um grupo polar com carga negativa e uma calda hidrofóbica (SCHWANKE e PERGHER, 2012).

Porém a união dos núcleos surfactantes depende de três forças: as forças da cadeia aquílica de diminuir a área de contato com a água, as interações eletrostáticas coulombianas entre os grupos hidrofílicos e por último as energias de solvatação (TEIXEIRA, 2013).

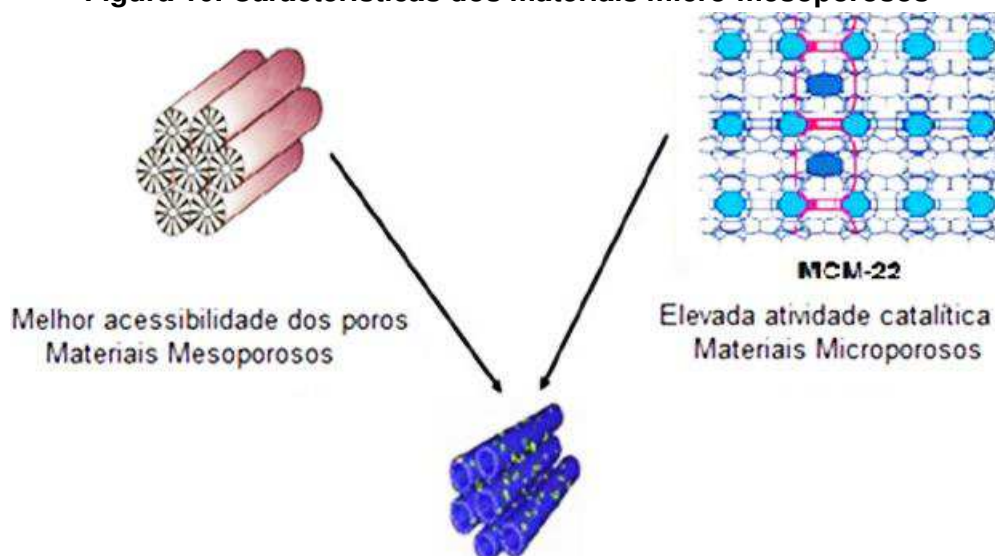
2.5. Materiais micro-mesoporosos do tipo MCM-22/MCM41

Estes materiais apresentam como características um arranjo hexagonal, difusividade de moléculas devido seu efeito cinético, mas uma baixa atividade catalítica. Já a zeólita microporosa MCM-22 apresentam alta atividade catalítica, devido à presença de sítios ácidos de Brønsted, porém baixa seletividade devido atribuída a sua estrutura peculiar, restringindo seu uso em processos que envolve moléculas de alto peso molecular, afetando o acesso de moléculas volumosas aos sítios ácidos em processos catalíticos (GRECCO e RANGEL, 2013).

Na tentativa de minimizar as limitações imposta por ambos os materiais, tem-se desenvolvido um novo material que combine de forma satisfatória as melhores características dos materiais de partida. Hávendo a possibilidade da combinação de materiais com propriedades complementares, originando um único material com propriedades diferentes das que o originou, principalmente em termos de desempenho catalíticos, Li, H, *et al.*, (2013). Assim as propriedades desses materiais reflete um sinergismo entre as características individuais de cada material de partida (CORIOLANO *et al.*, 2013; JOSÉ PRADO, 2005).

A combinação das estruturas inorgânicas é obtida de forma uniforme, pois a mistura dos componentes químicos ocorre em níveis moleculares homogêneos (nanômetro a sub-micrômetro), com teores abaixo de 5 % (SANTANA, 2014), visualizados na Figura 10.

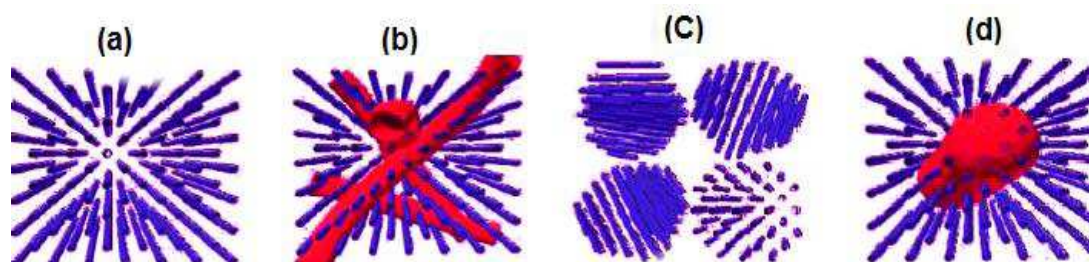
Figura 10. Características dos materiais micro-mesoporosos



Fonte: Adaptado de RAMIREZ *et al.*, (2004); PERGHER *et al.*, (2003).

Na atualidade tem-se desenvolvido e adaptados diversos procedimentos, tratamento hidrotérmico curto, seguida da adição do direcionador da fase mesoporosa e de outro tratamento hidrotérmico; transformação das paredes pré-montadas de materiais mesoporosos, não completamente ordenados, em estruturas zeolíticas, por meio de um segundo tratamento hidrotérmico na presença do direcionador da zeólita; e dissolução parcial de zeólitas em meio alcalino seguido de recristalização em meso-estrutura Teixeira, (2013); Santana, (2014). Na Figura 11 são esquematizadas algumas metodologias como: (a) método convencional, porém com limitações de difusividade de moléculas macroporosas; (b) nanocriatais zeolíticos, responsáveis pelas mesoposidades interparticular (c) e (d) combinações de estruturas micro-mesoporoso. Estes métodos combinam materiais micro e mesoporosos em diferentes proporções, tempo e temperatura (PÉREZ e RAMIREZ, 2008).

Figura 11. Representação das estruturas híbridas conformes diferentes metodologias.



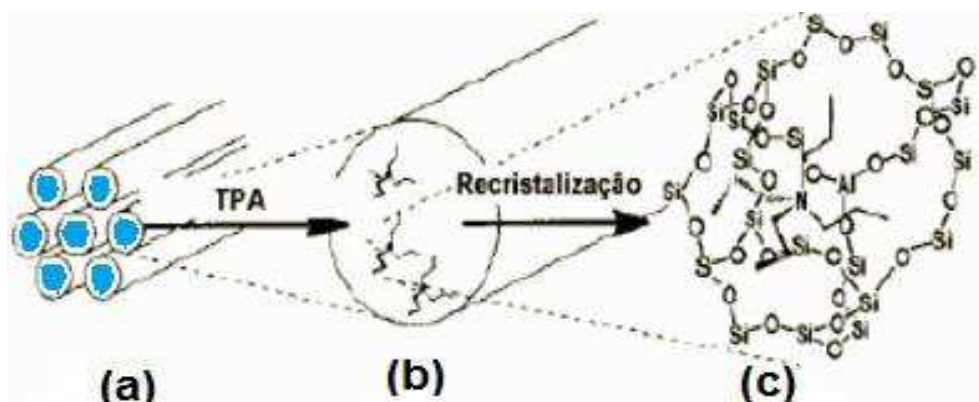
Fonte: Adaptado de PÉREZ e RAMIREZ, (2008).

As propriedades de um material micro-mesoporoso e a soma das contribuições individuais de seus constituintes; existe um sinergismo, depende da natureza química dos segmentos orgânicos e inorgânicos, do tamanho e morfologia dos correspondentes domínios. Como as fases têm dimensões moleculares, a influência da interface é muito significativa, e a natureza desta vem sendo utilizada para classificar os micro-mesoporosos em diferentes classes (JOSÉ e PRADO, 2005).

- I Classe: Quando os componentes orgânicos e inorgânicos interagem através de pontes de hidrogênio, forças de Van der Waals ou ligações iônicas;
- II Classe: Materiais micro-mesoporosos orgânico-inorgânicos que são constituídos de estruturas nas quais os componentes orgânicos e inorgânicos são ligados de forma covalente ou iônico-covalente;
- III Classe: Baseada na combinação dos dois tipos de interação descritos nas classes I e II. Um exemplo deste Micro-mesoporoso é o material obtido por um polímero orgânico contendo grupos alcoxissilanos, (SiOR)₃, hidrolisáveis, e grupos aceptores de hidrogênio (carbonila, amina, imida, etc.).

Desde 1996 tem-se buscado o desenvolvimento de estruturas híbridas explorando as características positivas de cada material origem através de diferentes metodologias de sínteses a exemplo da família *M41S*, *MWW*, *FAU*, *MFI* e demais estruturas. Em 1997, o pesquisador Kloestra *et al.*, (1997), desenvolveu um material micro-mesoestruturado utilizando o tetrapropilamônio (*TPAOH*), com a peneira *Al-MCM-41* e *Al-HMS*, o material obtido era baseado na troca iônica dos cátions da estrutura da superfície da *MCM-41* ou *HMS* pelos tetrapropilamônio (*TPA⁺*). Durante o processo de cristalização, os cátions induzem a formação de núcleos *MFI* nas paredes dos poros da *MCM-41*, como podemos observar na Figura 12.

Figura 12. Mecanismo de obtenção do composto micro-mesosestruturado: (a) tratamento com o TPAOH (troca iônica) formando o TPA-MCM-41; (b) recristalização e (c) composto final.



Fonte: Adaptado de KLOESTRA *et al.*, (1997).

Gonçalves (2006), obteve o sólido meso estruturado do tipo ZSM-5/MCM-41, utilizaram o gel de semente da ZSM-5, onde foi adicionado o surfactante (CTABr) no estado sólido e agitando até a dissolução do surfactante, em seguida a amostra sintetizada foi calcinada a 550 °C por 10 horas em fluxo de ar. O sólido obtido apresentou melhoria nos parâmetros estruturais, aumento na área superficial específica e alto volume de poros específicos, melhorias significativas em relação aos materiais de origem. O autor ressalta que este procedimento poderá ocorrer uma perda de simetria do arranjo mesoporos, devido à presença de micelas no interior dos poros e permanência das mesmas dentro dos poros mesmo após a calcinação.

Yuping *et al.* (2007), o material sintetizado do tipo MCM-22/MCM-41, utilizando o precursor da zeólita MCM-22. Os difratogramas e micrografias confirmaram, a presença do material micro-mesoporoso presente nas paredes da mesofases nas unidades secundárias da MCM-22. Ressaltou a importância do tratamento alcalino na obtenção da estrutura cristalina.

Costa (2008) obteve a estrutura híbrida ZSM-5/MCM-41 através do método *one-pot*. Na primeira etapa, foi adicionado à solução aquosa de brometo de cetiltrimetilamônia – CTABr ao precursor da zeólita ZSM-5. Em seguida, sintetizou-se a peneira molecular MCM-41 sendo cristalizada a 100 °C por 48 horas. Após obter a MCM-41 adicionou-se a estrutura precursora da ZSM-5 sendo cristalizada a 125 °C por sete dias, obtendo assim o material micro-mesoporoso ZSM-5/MCM-41 (7), um segundo material foi obtido com doze dias, o material

micro-mesoporoso do tipo ZSM-5/MCM-41 (12) sendo calcinado a 540 °C. Os resultados da análise de DRX comprovaram a estrutura micro-mesoporosa, onde a fase zeolítica nanocristalina cresce durante a síntese da peneira mesoporosa. Foram observadas uma proporcional elevação na cristalinidade relativa à fase zeolítica e o desarranjo da estrutura mesoporosa em consequência do aumento do tempo da recristalização do material ZSM-5/MCM-41 (12). Medidas de MEV e BET mostraram compatibilidade morfológica e de área superficial do material micro-mesoporoso sintetizado com a literatura.

Bing, X. *et al.* (2010) obteve a estrutura H-MCM-22/MCM-41 através do processo *Overgrowing*, utilizando a peneira molecular MCM-41 e a zeólita H-MCM-22. A zeólita MCM-22 com razão molar de 50, por meio da cristalização hidrotérmica, forma protônica H-MCM-22 foi obtida por permuta iônica. a peneira molecular MCM-41 foi obtida através do processo *sol-gel*. O material micro-mesoporoso foi sintetizado variando o peso da H-MCM-22 adicionado ao sol-gel da MCM-41, com diferentes proporções em peso de H-MCM-22 e da MCM-41. Os resultados de raios-x demonstraram que a estrutura híbrida foi bem formada, porém com o aumento da proporção da quantidade de H-MCM-22 no composto, a intensidade do pico da MCM-41 diminuiu significativamente. As isotermas obtidas pelo método do BET confirmaram a presença de ambas as matérias com a curva típica de sorção IV, indicativo da presença de materiais mesoporosos e a região de microporos $P/P_0=0,0-0,2$.

Teixeira (2013) sintetizou o material, Micro-mesoporoso micro-meso-SAPO-C, utilizando SAPO-5 e micro-mso-SAPO-C, as metodologias empregadas nas sínteses dos precursores micro-meso-SAPO-5 e micro-meso-SAPO-C, as quais foram usadas nas sínteses dos materiais micro-mesoestruturados e meso-SAPO. A Partir dos resultados de caracterização de raios-x, das amostras obtidas pode-se concluir que foi obtido, com êxito, material, micro-meso-SAPO-C a partir dos géis de meso-SAPO tradicional e do precursor micro-SAPO-C, através da cristalização das paredes do material meso-SAPO tradicional com cristais de micro-SAPO-C distribuídos nestas paredes. A micrografia MEV indicou a presença do material SAPO-C nas paredes do material do sólido poroso micro-meso estruturado.

Santana (2014), desenvolveu o material micro-mesoporoso, do tipo *ZSM-12/MCM-41*. A zeólita *ZSM-12* foi sintetizada através dos procedimentos adaptados de (Pedrosa *et al.*, 2006), e a peneira molecular *MCM-41* seguiu a metodologia descrita por (Souza, 2005). O desenvolvimento do composto micro-mesoporoso *ZSM-12/MCM-41* seguiu os métodos descritos por Tang *et al.*, (2012) que consiste na dissolução parcial da zeólita *ZSM-12* em meio alcalino, seguida recristalização da estrutura híbrida. Os resultados das caracterizações (DRX, MEV e BET) confirmam a presença dos materiais de origem na mesma estrutura, os autores ressaltam que o abaixamento do pH do meio é de fundamental importância na obtenção de uma fase mesoporosa com bom ordenamento, devido à maior condensação dos grupos silanóis.

CAPITULO 3- Parte I

METODOLOGIA e RESULTADOS (MCM-22)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção estão descritos os materiais e métodos utilizados para obtenção da zeólita microporosa MCM-22 e suas caracterizações. A metodologia e os resultados obtidos com a realização deste trabalho foram divididos em duas partes consecutivas. Os materiais foram sintetizados no Laboratório de Catálise, Caracterização e Biocombustíveis (LACCBIO) pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

3.1. Síntese da zeólita MCM-22

3.1.1. Materiais utilizados

- Sílica - SiO_2 - (Aerosil-200);
- Hexametilenoimina – HMI - (Aldrich);
- Hidróxido de sódio - NaOH -97%, (Merck);
- Aluminato de sódio – NaAlO_2 - (50-56% Al_2O_3 , máximo 0,05% Fe_2O_3 , 40-45% Na_2O , Riedel-de-Haën).

3.1.2. Síntese da MCM-22 Método convencional estático.

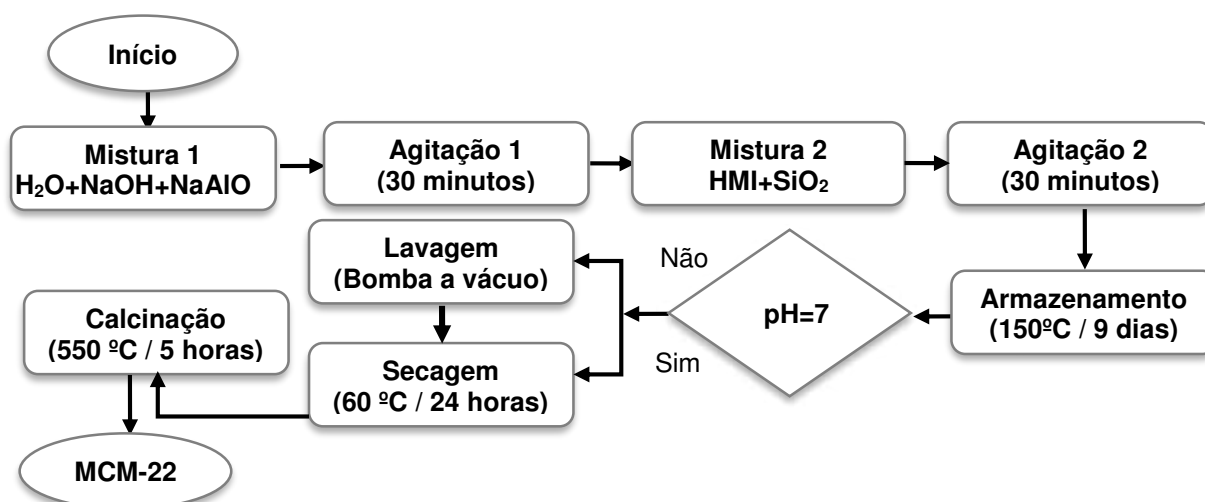
A síntese da zeólita MCM-22 foi realizada utilizando as adaptações do método desenvolvido por Marques *et al.*, (1999) e Corma *et al.*,(1999) com a seguinte razão molar:



Inicialmente, dissolve-se o NaOH em H_2O logo após completa homogeneização, adicionou-se o NaAlO_2 em agitação por 20 minutos. A esta solução acrescentou-se o direcionador orgânico HMI lentamente, após esse procedimento foi adicionada à SiO_2 sob agitação. O gel formado foi envelhecido por 30 minutos sob agitação, à temperatura ambiente. Ao fim do envelhecimento, este gel foi armazenado nos cadinhos de teflon e colocados em autoclaves de aço inoxidável que foram levados à estufa aquecida junto a amostra a uma temperatura de 150 °C, dando início ao tratamento hidrotérmico convencional

estático durante o período de 9 dias. Após esse tempo, o material foi lavado até um atingir $\text{pH} = 7$. A amostra foi transferida para uma placa de petri e levado à estufa numa temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h. Toda a síntese da zeólita MCM-22 está representada na Figura 13.

Figura 13. Fluxograma do processo de síntese da zeólita MCM-22.



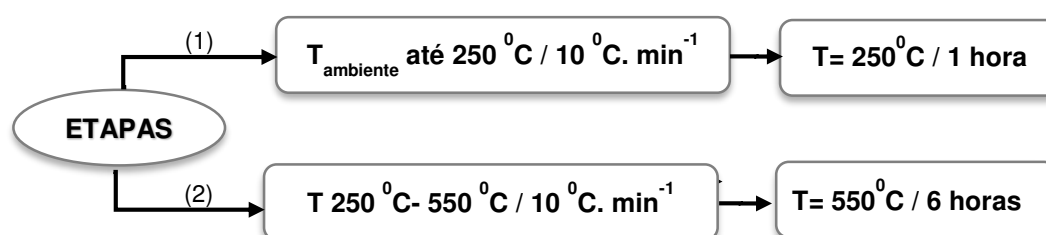
Fonte: Adptado de MARQUES *et al.*, (1999); CORMA *et al.*,(1999).

O processo de ativação do material precursor MCM-22 (P) e posterior obtenção da estrutura zeolítica MCM-22 encontra-se detalhado no item 3.2.

3.1.3. Processo de ativação da zeólita MCM-22

O material foi ativado em forno tipo mufla em duas etapas seguidas: inicialmente, aqueceu-se o material da temperatura ambiente até $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ permanecendo nesta temperatura pelo período de 1 hora. Em seguida, a temperatura foi elevada para $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, na mesma taxa de aquecimento, permanecendo por mais 6 horas nesta nova temperatura, como podemos visualizar na Figura 14.

Figura 14. Fluxograma do processo de ativação da MCM-22.



3.1.4. Caracterização dos Materiais.

3.1.4.1. Difração de Raios - X

Este método é adequado para identificar os parâmetros de cristalográficos, indentificação de fases e o grau de de organização materiais sintetizados. O método utilizado foi o do pó proposto por (SETTLE, 1997). Que consiste basicamente em uniformizar a amostra de modo a torná-la um pó fino e homogêneo. Quando esse pó é colocado na porta amostra do equipamento um grande número de pequenos cristalitos é orientado em todas as direções possíveis. Os difratogramas de raios-x foram obtidos utilizando um difratômetro de Raios - X Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, operando em uma tensão de 40 kV, corrente 30 mA, tempo por passo de 0,6 s e com varredura 2θ de 1,5-50°.

Os parâmetros cristalográficos foram determinados utilizando a Lei de Bragg descrita na equação 4.

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \Theta \quad (4)$$

Em que: Comprimento de onda (λ) = 1,5418 Å; d_{hkl} : distância entre o índice de planos (hkl); hkl: índice de Miller; Θ = Índice de Bragg.

A cristalinidade dos materiais obtidos a partir da somatória das intensidades dos picos de maior intensidade sendo calculada através da Equação 5.

$$C_{DRX} (\%) = \frac{(I_{amostra})}{(I_{padrão})} \times 100 \quad (5)$$

Em que: $I_{amostra}$ é a intensidade obtida para a amostra em análise; $I_{padrão}$ é a intensidade obtida para a amostra padrão

As determinações do tamanho do cristalito foram baseadas baseados na Equação 6 conhecida como Equação de Scherrer (CULLITY, 1978).

$$\beta = \frac{(k \cdot \lambda)}{(d_{hkl} \cdot \cos \theta)} \quad (6)$$

Em que: β = Largura da integral; K = Constante de Scherrer; λ = Comprimento de onda do raios - X; d_{hkl} = Tamanho das partículas na direção perpendicular ao plano hkl

Os parâmetros cristalográficos foram determinados utilizando a Lei de Bragg, o tamanho do cristalito foi determinado baseadas na Equação de Scherrer exposto no item (3.3.1) (CULLITY, 1978).

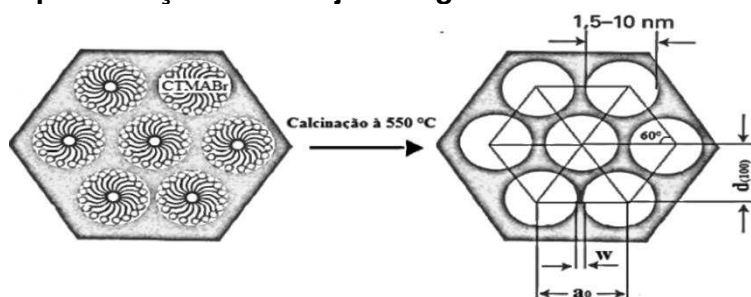
Os volumes de cela unitária representados na foram calculados utilizando a Equação 7 específica para material com arranjo hexagonal de simetria $P6/mmm$.

$$V=0,886.a^2.c \quad (7)$$

A equação de Scherrer não é válida para cristalitos pequenos ou muitos grandes. Para grandes cristalitos a largura do pico é governada pela coerência dos raios incidentes e não pelo tamanho da partícula. Para cristalitos em-escala, a lei de Bragg não é útil (DINEBIER e BILINGE, 2008).

Na Figura 15 e possível visualizar uma representação de como se determinado espessura da parede (W_t), baseado na distância interplanar (d_{100}) e o parâmetro de rede no arranjo micro-mesoporosos MCM-22/MCM-41, que sera sintetizado e carcterizado no capitulo 4.

Figura 15. Representação do arranjo hexagonal dos materiais mesoporosos.



Fonte: Adaptado de SHIVER e ATKINS, (2008).

A espessura da parede (W_t), para o material micro-mesoporoso e determinado por meio da equação 8.

$$W_t=(a_0-D_p) \quad (8)$$

O parâmetro da estrutura mesoporosa (a_0) que representa a soma do diâmetro médio dos poros (d_p) do material e a espessura média da parede de sílica (w) pode ser obtido a partir do valor da distância interplanar do plano (1 0 0),

o qual é o mais intenso no difratograma de raios-X, o qual correlaciona às distâncias interplanares no plano (1 0 0) com o valor do parâmetro de estrutura mesoporosa (a_0) (BECK *et al.*, 1992).

3.1.4.2. Análise termogravimétrica (TG/DrTG)

Com o intuito de obter um suporte catalítico com uma qualidade superior, utilizou-se a análise térmica com o intuito de estudar as condições de calcinação, eliminando assim água, matéria orgânica e direcionador estrutural (HMI) sem haver o comprometimento do arranjo estrutural do material zeolítico.

A análise térmica através da TG é um experimento que permite avaliar a perda de massa de uma determinada substância em um ambiente que é aquecido ou resfriado a uma taxa controlada, tendo como variáveis o tempo e/ou temperatura Keattch; Dollimore, (1975). A curva da primeira derivada da perda de massa em função do tempo ou da temperatura (DRTG) representa a velocidade da perda de massa e essa curva mostra a temperatura em que ocorre a taxa máxima de velocidade (RIBEIRO *et al.*, 2004).

As inflexões foram obtidas utilizando um Thermogravimetric Analyzer TGA-51 Shimadzu acoplado a um computador monitorado pelo *Software* TA-60 WS Collection Monitor. As amostras foram analisadas na escala de 30 a 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e uma taxa de fluxo de 50 mL/min, sob o ar.

3.1.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos materiais obtidos foi estudada mediante a microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizada em equipamento SHIMADZU SSX-55. O método utilizado na preparação das amostras, consiste em pulverizá-las sobre uma pequena seção de fita adesiva dupla face aderida à porta amostra, assegurando um fino recobrimento. As amostras por não apresentarem propriedades de um material condutor, é necessário metalizar a superfície das mesmas, a vácuo, com uma fina camada de ouro, para assegurar condutividade (SEVERO, 2013).

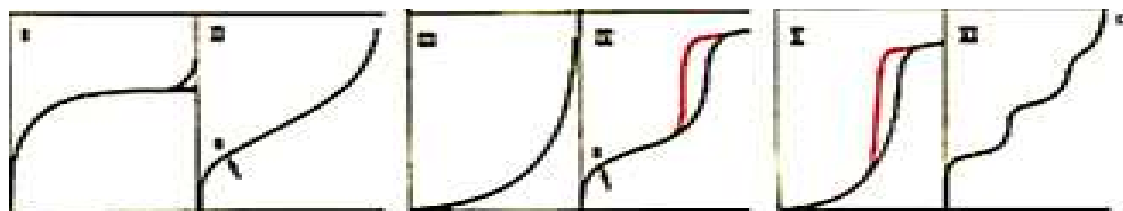
A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retro espalhados (DEDAVID, 2007). Ocorre também a emissão de raios-X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente (MALISKA, 2014)

3.1.4.4. Adsorção Física de Nitrogênio (Método do BET)

Os métodos de adsorção são importantes para a determinação de áreas superficiais, áreas metálicas, volume e distribuição de poros de materiais sólidos porosos ou não, aplicados na catálise heterogênea. Com estes métodos, pode-se determinar a textura do catalisador e a área ativa de metais suportados (SCHMAL, 2011).

O fenômeno de adsorção é a base da medição das propriedades superficiais de diversos materiais, como a área superficial, volume e distribuição de poros. De acordo com a IUPAC, baseado em diversos experimentos, a maioria dos sólidos obedece a um dos seis tipos de isotermas de adsorção existentes, contudo quatro tipos (I, II, IV, VI), visualizados na Figura 16. São comumente encontradas em caracterização de catalisadores (LEOFANTI *et al.*, 1998).

Figura 16. Isotermas de adsorção segundo a classificação de BRUNAUER, Tipo I – V, e segundo PIERCE, Tipo VI (SMÍŠEK e CERNÝ, 1970).

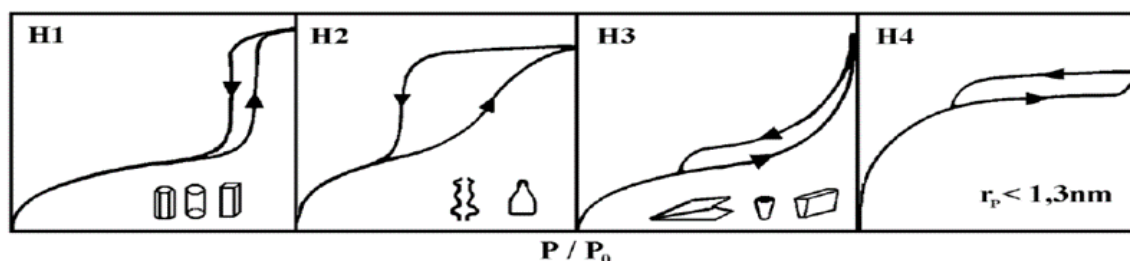


Fonte: PORPINO, (2009).

Também segundo a IUPAC as histereses, fenômeno em que a evaporação do gás condensado em poros mais finos não ocorre tão facilmente como a sua

condensação, observadas em isotermas do tipo IV por adsorção de nitrogênio com P/P_0 de 0 a 1 se dividem em quatro tipos. As histereses do tipo I e II são características de materiais com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados, de partículas esferoidais. Em ambos os casos os poros podem ter tamanho uniforme (H tipo I) ou tamanho não uniforme (H Tipo II). As histereses do tipo II e IV são usualmente encontradas em sólidos formados a partir de agregados de partículas formando poros de diferentes geometrias, como por exemplo: pratos ou partículas cúbicas, com tamanho uniforme (H tipo III) e não uniforme (H tipo IV) representado na Figura 17.

Figura 17. Tipos de histereses em isotermas de adsorção e a relação com o formato dos poros.



Fonte: RODELA, (2001).

O fenômeno de histerese pode ocorrer, principalmente, em função da estrutura dos mesoporos. Isto pode ser explicado pelo fato de que a evaporação do gás condensado em poros mais finos não ocorre tão facilmente como a sua condensação. Aos quatro tipos de as histereses foram reconhecidos, de acordo com a classificação IUPAC (LEOFANTI *et al*, 1998).

A histerese do tipo H1 é encontrada em materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas. O tipo H2 é formado pela composição de poros cilíndricos e abertos ou fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”. Na histerese H3 os poros apresentam formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas. O tipo H4 ocorre em sólidos cujo raio do poro é menor do que 1,3 nm, ou seja, com as dimensões da molécula do adsorbato, a morfologia dos poros não é definida (RODELLA, 2001).

A obtenção de isotermas de adsorção e dessorção obtidas pelo método do BET, possibilita obter informações a respeito da área superficial do material, volume de poros e distribuição de poros.

a) Área Superficial BET

Baseia na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. Os adsorvatos normalmente utilizados para esse fim são gases e, por isso, torna-se necessário o estudo da interação entre o gás e o sólido no processo de adsorção (TEXEIRA, et al., 2001).

Conhecendo-se a área S ocupada por molécula do gás adsorvente, a área superficial (S_w) do material estudado pode ser determinada pela equação (9):

$$S_w = V_m \cdot S \cdot N \cdot M \quad (9)$$

Onde: N é o número de Avogrado e M o volume molecular do gás.

A área específica S_{BET} é tomada como o valor mais provável da área que mede a superfície de um grama de sólido, sendo definida como a área superficial recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m . Assim sendo, tomando-se o valor de V_m nas condições normais de temperatura (273 K) e pressão (760 mmHg) e considerando-se a adsorção do nitrogênio a 77 K, tem-se na Equação 10.

$$S_{BET} = (m^2/g) = 4,35 \cdot V_m \quad (10)$$

b) Distribuição do Tamanho de Poros

A distribuição de tamanhos de poro é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa, já que está intimamente relacionado à área total do sólido. A distribuição de tamanhos ou de volumes de poro em função do diâmetro de poro pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás (TEXEIRA et al., 2001). Este fenômeno é descrito pela equação 11 de Kelvin (SANTILLI e PULCINELLI, 1993).

$$\ln(P/P_0) = (2\gamma \cdot M_v \cdot \cos\Theta) / (RT r_m) \quad (11)$$

Onde: P = pressão crítica de condensação, γ = tensão superficial do líquido, M_v = volume molar do adsorvato, Θ = ângulo de contato entre o sólido e a fase condensada, r_m = raio de curvatura médio do menisco do líquido.

O método *t-plot* é o melhor método para o cálculo de volume total de microporos. O sucesso desse método depende da escolha da isoterma de referência (isoterma utilizada para determinar a dependência de t e de P/P_0). SOUSA, (2005). O método BJH, proposto por Barret, Joyner e Halenda, é um dos mais utilizados para desempenhar estudos em mesoporos (LEOFANTI et al., 1998)

A técnica do BET é utilizado para obter a área total S_{BET} (m^2/g); área microporosa S_{micro} (m^2/g) determinada pelo método *t-plot*; de área externa S_{ext} (m^2/g), calculada conforme a expressão $S_{ext} = S_{BET} - S_{mic}$; o volume de poro é determinado pelo método BJH e de diâmetro de poro. Utilizando os dados contidos na análise de BET, em conjunto com os valores contidos na análise de difração de raios-X, podemos calcular a espessura da parede W_t , do material em estudo, a partir das expressões, $a_0 = 2d_{100} / \sqrt{3}$, sendo e avaliado por $W_t = [a_0 - D_p]$.

Os materiais sintetizados foram caracterizados por adsorção e desessorção de N_2 a aproximadamente 77 K, através do equipamento quantachrome version 3.01. A adsorção de N_2 foi analisada pelo método do BET.

3.2. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.2.1. Difratometria de raios - X do precursor MCM-22 (P) e da zeólita MCM-22

Os dados resultantes dos difratogramas de raios - X do precursor MCM-22 (P) e da zeólita MCM-22 descrito por Lawton *et al.*, (1998), e os obtidos neste trabalho foram comparados na Tabela 3, confirmando a obtenção do material precursor MCM-22 (P) e da zeólita MCM-22.

Tabela 3. Comparação entre os picos de raios - X do precursor MCM-22 (P) e os da zeólita MCM-22 de (LAWTON *et al.*, 1996), e os obtidos nesta pesquisa.

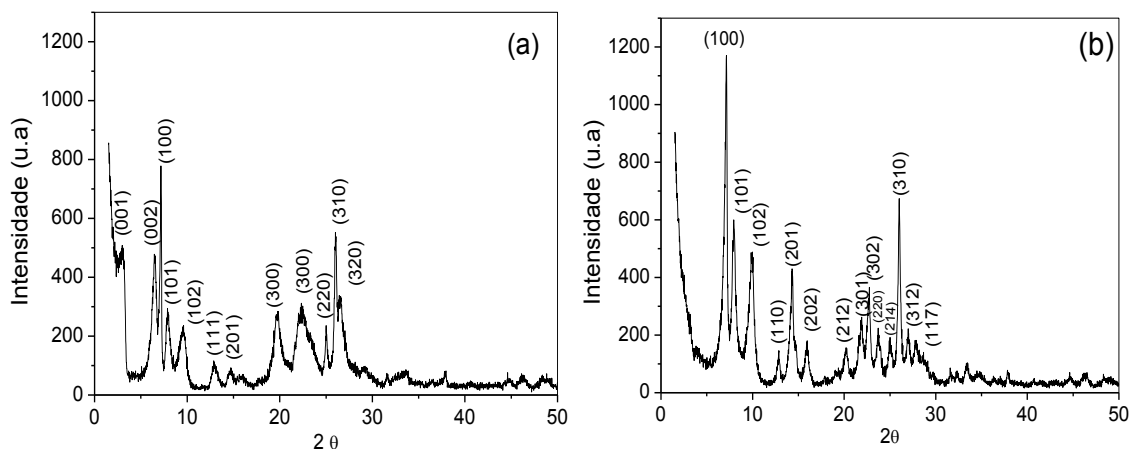
Índices de Miller	MCM-22(P) (LAWTON)		MCM-22(P) (Pesquisa)		MCM-22 (LAWTON)			MCM-22 (Pesquisa)	
	2 θ	d (Å)	2 θ	d (Å)	hkl	2 θ	d (Å)	2 θ	d (Å)
001	3,10	28,50	3,12	28,32	100	7,17	12,34	7,13	12,9
002	6,53	13,53	6,57	13,45	101	8,03	11,02	7,92	11, 10
100	7,14	12,38	7,23	12,23	102	9,94	8,90	9,99	8, 85
101	7,94	11,13	7,91	11,18	111	12,89	6,87	12,86	6, 88
102	9,67	9,14	9,58	9,23	201	14,77	6,00	14,35	6, 17
111	12,85	6,89	12,93	6,85	202	15,98	5,55	15,99	5, 54
201	14,70	6,02	14,61	6,06	212	20,28	4,38	20,28	4, 37
202	15,85	5,59	15,94	5,56	301	21,92	4,06	21,92	4, 05
300	19,85	4,47	19,75	4,50	302	22,71	3,92	22,74	3, 91
300	22,53	3,95	22,32	3,98	214	23,76	3,75	23,69	3, 75
220	24,98	3,57	24,99	3,56	220	25,01	3,56	24,98	3, 56
310	25,98	3,43	25,99	3,43	310	26,03	3,42	25,95	3, 43
310	26,56	3,36	26,45	3,37	312	26,98	3,30	27,03	3, 29
320	29,15	3,06	29,12	3,07	117	27,82	3,21	27,78	3, 21

Fonte: LAWTON *et al.*, (1996); dados da pesquisa

A partir da análise dos picos de difração de raios - X, contidos na Tabela 3, foi possível verificar a similaridade entre os valores das posições angulares 2 θ e distâncias interplanares d (Å), entre a pesquisa e o relato por (LAWTON *et al.*, 1996).

Por meio do difratograma de raios - X apresentado na Figura 18 pode-se confirmar a obtenção do precursor MCM-22 (P) e da zeólita MCM-22 e por meio do método estático.

Figura 18. Difratoograma de raios-x do (a) precursor MCM-22 (P) e da (b) zeólita MCM-22.



A partir da avaliação dos picos pertencente ao precursor da MCM-22, pode-se perceber a presença de uma estrutura lamelar formada por canais sinusoidais intercalados por moléculas do direcionador orgânico HMI que são característicos da topologia **MWW** (Pergher *et al.*, (2003), Díaz *et al.*, (2006), Leite, (2014). Tal fato é comprovado através da formação dos picos indexados no plano **(0 0 1)** e **(0 0 2)**, típico do material precursor (CORMA *et al.*, 1999).

Percebe-se uma diferença entre as amostras do material precursor MCM-22 (P) e a da zeólita MCM-22, por apresenta duas regiões distintas. A primeira região que está situada entre $2\theta = 1,5$ a 6° , e a segunda região entre $2\theta = 20$ a 26° , onde a MCM-22 caracteriza-se por picos intensos, agudos e separados (HE *et al.*, 1998).

Os picos indexados no plano **(h 0 0)** e **(h k 0)** permanecem praticamente inalterados Pergher *et al.*, (2003); Cheng *et al.*, (2001) os picos **(0 0 1)** e **(0 0 2)**, desapareceram durante o processo de ativação e se sobrepõem formando o pico **(1 0 0)**.

De acordo com o padrão dos difratograma visualizado na Figura 18 (b) verifica-se um alargamento na distância interplanar basal dos picos de difração, como também uma elevação da intensidade entre os picos $2\theta = 7$ a 25° e $2\theta = 25$ a 29° . É possível perceber que após a calcinação ocorre o aparecimento dos picos $2\theta = 23$ a 26° e $2\theta = 27$ a 28° , confirmativo da presença de uma estrutura pura e cristalina com picos largos e agudos compatível padrões reportados por Treacy e Higgins, (2001) para a zeólita MCM-22. Os picos indexados em $2\theta = 7$, 20 e 25 desaparecem após calcinação, indicando trocas estruturais que envolvem o eixo

c (perpendicular às lamelas), tornando os picos mais intensos e agudos. Já, os parâmetros **a** e **b** permanecem inalterados após ativação do catalisador, havendo apenas um empacotamento das lamelas (PERGHER *et al.*, 2003).

A Tabela 4 apresenta os padrões cristalográficos obtidos através da análise dos picos difração de raios - X dos materiais MCM-22 (P) e MCM-22, além dos resultados obtidos por (LAWTON *et al.*, 1996).

Tabela 4. Resultados dos parâmetros cristalográficos obtidos por meio de difração de raios - X dos materiais MCM-22 (P) e da zeólita MCM-22.

Zeólita	Parâmetros de rede (nm)			Volume da cela unitária (nm) ³
	a	b	c	
MCM-22 (P)	1, 449	1, 449	2, 503	4, 555
MCM-22 (P) (LAWTON <i>et al.</i> , 1996)	1, 426	1, 426	2,680	4,719
MCM-22	1, 427	1, 427	2, 502	4, 417
MCM-22 LAWTON <i>et al.</i> , 1996)	1, 427	1, 427	2, 516	4,436

Fonte: LAWTON *et al.*, (1996), dados da pesquisa.

Comparando os parâmetros contidos na Tabela 4 verificou-se que não existe diferença entre os valores de **a** e **b**, por outro lado o parâmetro **c** mostra-se totalmente diferente. Este fato é confirmado por meio dos resultados para o precursor MCM-22(P), sendo: **a** = **b** = 1, 4277 e **c** = 2, 503, estes estão de acordo com os valores reportados por Lawton *et al.*, (1996). Com o intuito de verificar a semelhança em termos estatísticos em comparação com os valores de (LAWTON *et al.*, 1996) a diferença foi de: 1,66% para **a** = **b**, e **c** = 6,59 %.

Os parâmetros de rede para a fase zeolítica MCM-22, foram comparados os resultados obtidos por Lawton *et al.*, (1996), pode-se afirmar que o valor do parâmetro de **a** = **b** são iguais aos relatados na literatura Lawton *et al.*, (1996), e o valor de **c** resultou em uma diferença estatística de 0,53% demonstrando a similaridade entre os resultados.

O resultado obtido para o volume de cela do precursor MCM-22(P) foi 2,503 (nm)³ com uma diferença de 3,48 % em relação aos dados apresentados por

Lawton *et al.*, (1996), já MCM-22 resultou em uma diferença de volume de cela de 0,49% em comparação com a literatura de referência.

De fato, o parâmetro **a = b** permanece constante indicativo que a estrutura básica das camadas do precursor é essencialmente inalterada após a calcinação, todavia, a diminuição no parâmetro **c** indica que pós-ativação do catalisador as camadas lamelares estão mais unidas havendo o empacotamento das camadas **MWW**.

A Tabela 5 apresenta os resultados de tamanhos médios de cristalitos do precursor MCM-22(P) e da MCM-22 foram calculados pelo Programa (DRX-6000 v.10.0- cristalito) baseado na Equação de Scherrer o (Equaçã. 6).

Tabela 5. Resultados da cristalinidade e do tamanho do cristalito do precursor MCM-22 (P) e da zeólita MCM-22 comparados com a literatura.

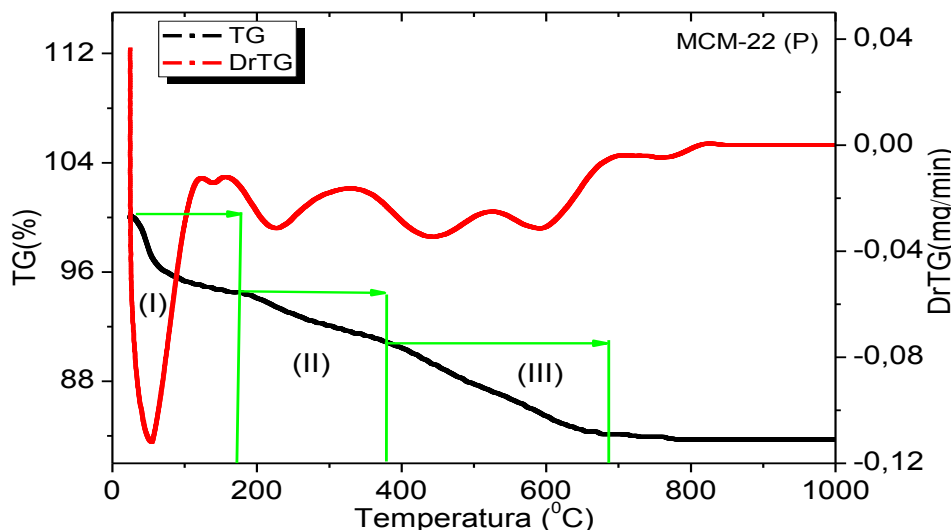
Zeólita	Cristalinidade (C %)	Tamanho do cristalito (nm)
MCM-22(P)	100	9,36
MCM-22	96,6	21,38

Nota-se que o precursor MCM-22 (P) apresentou tamanho de cristalito na ordem de 9,36 nm, enquanto a zeólita MCM-22 foi de 21,38 nm, este valor é maior porque após o processo de ativação por calcinação do precursor lamelar, He, *et al.*, (1998), conclui que os picos tornam-se mais agudos, intensos e separados.

3.2.2. Análise termogravimétrica e derivada da termogravimétrica (TG/DrTG)

Para determinar a perda de massa da MCM-22 (P), a temperatura de decomposição do direcionador e demais adsorvatos realizou-se a análise termogravimétrica, onde as curvas da TG e DrTG são visualizadas na Figura 19.

Figura 19. Curva da análise termogravimétrica (TG) e sua derivada para o precursor MCM-22 (P).



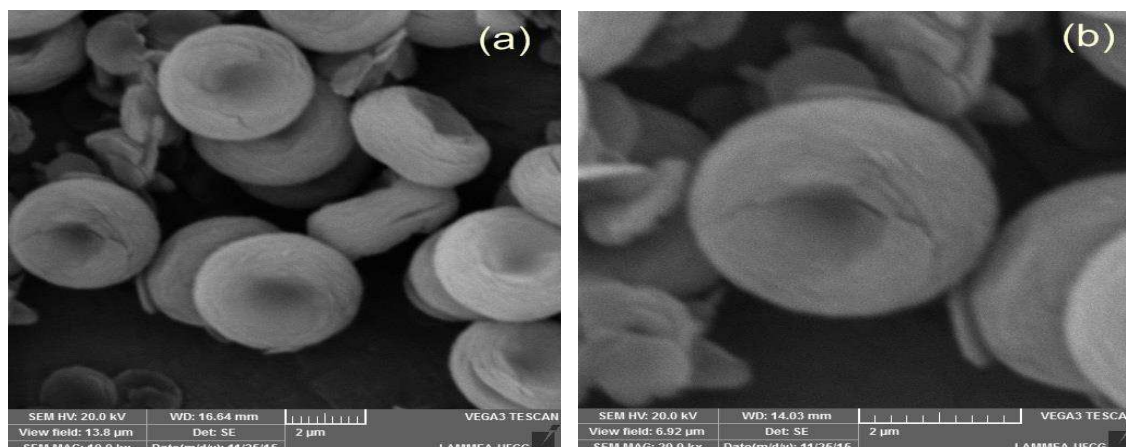
As curvas termogravimétricas (TG/DTG), Figura 19 apresentaram tipicamente três faixas de perda de massa. O primeiro evento, que vai de 25 à 173 °C houve a perda de massa de 2,4 %, relacionada a dessorção de água de hidratação, (MARQUES; MONTEIRO; PASTORE, 1999). O segunda evento, marcado entre 143 à 380 °C, ocorre uma perda de massa de 7,25%, relacionado à decomposição do direcionador orgânico (HMI). O último evento na faixa de 380 à 540 C⁰ incidiu na perda de 7,58%. Este fato pode se atribuído a condensação intralamelar nos canais de 10 MR e 12 MR da MCM-22.

As semicavidades de 10 MR existem em maior volume, portanto apresentam maior quantidade de sítios ácidos fortes de Brønsted estes sítios são localizados nas superfícies lamelar dos *cups*. De acordo com Rodrigues *et al.*, (2015) entre (300 °C à 525 °C) são atribuídos a presença de sítios ácidos fortes, já a (105 °C à 300 °C) representa sítios ácidos médio. Os eventos marcados a temperatura acima de 240 °C, é atribuída principalmente a combustão de moléculas/íons da HMI firmemente ocluído, como evidenciado pela presença de picos exotérmicos (WANG, Y. *et al.*, 2015).

3.2.3. Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV)

Na Figura 20 observamos as micrografias da MCM-22, com (Si/Al = 30) obtido através do método hidrotérmico estático com 9 dias.

Figura 20. Micrografias da MCM-22, nas amplitudes de (a) 10.000x e (b) 20.000x.



A MCM-22 é uma zeólita sintética, na sua forma pura e cristalina apresenta lamelas finas Lawton *et al.*, (1998). Podemos observar na Figura 20 que a MCM-22 apresenta morfologia com partículas esféricas uniformes medindo um diâmetro de aproximadamente $4,02 \mu\text{m}$, com um pequeno orifício no centro, esta é a morfologia típica observada para amostras de MCM-22 sintetizadas através do método estático. Essa fratura ao longo da linha **c** é gerada pela eliminação do direcionador orgânico (HMI) durante a calcinação Pergher e Fornés (2003), resultando em um maior ordenamento das lamelas (CORMA *et al.*, 1995; HE *et al.*, 1998; MARQUES *et al.*, 1999; WU *et al.*, 2009).

Esse depreciação ao longo da linha **c** é gerada pela eliminação do direcionador orgânico (HMI) durante a calcinação Pergher e Fornés (2003), resultando em um maior ordenamento das lamelas (CORMA *et al.*, 1995; HE *et al.*, 1998; MARQUES *et al.*, 1999; WU *et al.*, 2009).

3.2.4. Adsorção Física de Nitrogênio (Método do BET)

As análises texturais para a zeólita MCM-22 são mostradas na Tabela 6, e comparando seus parâmetros com os dados publicados por (CARRIÇO, 2012).

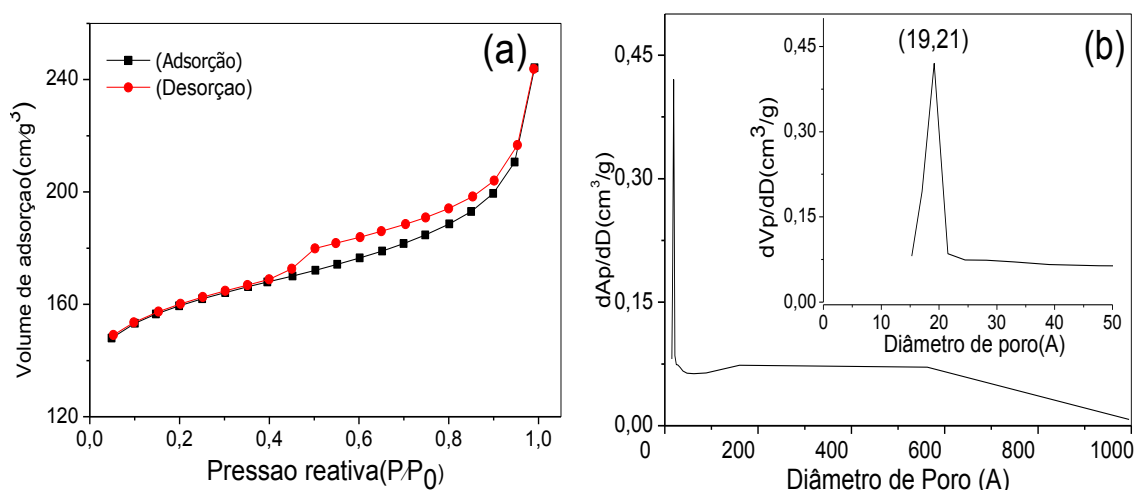
Tabela 6. Parâmetros texturais da zeólita MCM-22 obtidos a 77 K.

Zeólita	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	S_{EXT} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)
MCM-22	492	425	67	0,378	0,226	0,152
MCM-22 (CARRIÇO, 2012)	525	381	144	-	0,177	0,285

A zeólita MCM-22, apresentou uma área superficial de 492 m²/g, desse total 425 m²/g, pertence a região de microporosidade, encontra-se em conformidade com os dados relatados na patente de Rubin, Chu, (1990), podendo apresentar uma área superficial específica acima de 420 m²/g. Quanto a sua mesoporosidade de 67 m²/g é possível afirmar que este valor esta dentro da faixa que podem variar entre 63 a 83,4 m²/g valores relatados por He *et al.*, (1998) e 83,4 Leite, (2007). O volume de microporos foi de 0,226 cm³/g, variando assim entre 0,160 cm³/g e 0,200 cm³/g conforme (MARQUES, *et al.*, 1999).

Observa-se a partir da Figura 21 a isoterma de adsorção e dessorção de N₂ para a zeólita-22, com destaque para o gráfico de distribuição de tamanho de poros, as isotermas foram obtidas na faixa de absorção e dessorção de P/P₀ de 0,0 a 1,0.

Figura 21. Isoterma adsorção /dessorção de N₂, (a) Isoterma da zeólita MCM-22, (b) Gráfico de distribuição de poros da MCM-22.



A Figura 21 (a) apresenta a isoterma de adsorção e dessorção do tipo I, típicas de material microporoso, onde possui um *loop* de histerese do tipo H4. Esse tipo de condensação capilar, normalmente encontrada em sólidos que consistem em agregados ou aglomerados de partículas que formam poros em forma de fendas uniformes. Característica de sólidos microporosos, que está de acordo com a natureza da zeólita MCM-22 (PINHO e SILVA, 2009).

A histerese advém de um comportamento diferente entre as curvas de adsorção e dessorção, sendo o resultado da condensação capilar da região de mesoporos em P/P₀ = 0,4 a 0,9 representando a junção de ambas os sistemas de

poros. Característica essa importante que nós da informação sobre a geometria do poro (SCHWANKE, 2013).

Por meio da análise da isotermas podemos classificar o material em 3 regiões distintas. Inicialmente ocorre a condensação capilar na monocamada da compartível com o padrão da microporosidade da cavidade 10 MR da zeólita MCM-22, no intervalo de $P/P_0 = 0,1$ à $0,35$, a segunda inflexão a $P/P_0 = 0,4$ à $0,95$ absorção em multicamadas características da região de mesoporosidade da cavidade de 12MR. A terceira região entre $P/P_0 = 0,9$ a $1,0$ ocorre a absorção de N_2 na região de multicamadas na superfície externa dos cristalitos (CARRIÇO, *et al.*, 2013).

A Figura 21 (b) podemos constatar que o material exibe uma distribuição de poros uniformes, nota-se a presença de um pico intenso com diâmetro médio de $19,21 \text{ \AA}$ típico da topologia **MWW**. Observa-se uma ampla distribuição de microporos, mesoporos em regiões distintas com diâmetros de poros 19 á 158 \AA , este comportamento advém do sistema geométrico de poros da MCM-22.

3.3. CONCLUSÃO PARCIAL

Os aspectos cristalográficos, morfológicos e texturais do precursor e da zeólita MCM-22 mostraram que:

- Nos difratogramas de raios-X, apresentou características semelhantes com os padrões da estrutura **MWW**.
- A análise termogravimétrica exibiu 3 eventos de perdas de massas, típicos do material microporoso.
- As imagens do MEV comprovaram a existência de uma morfologias com partículas em forma esféricas com um deprimimento na região central.
- Os parâmetros texturais obtidos são compatíveis com as características da zeólita MCM-22, resultou em uma área superficial dentro das expectativas e volume de microporos compatível com os dados relatados na literatura para a MCM-22.

CAPITULO 4- Parte II

METODOLOGIA e RESULTADOS (MCM-22/MCM-41)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

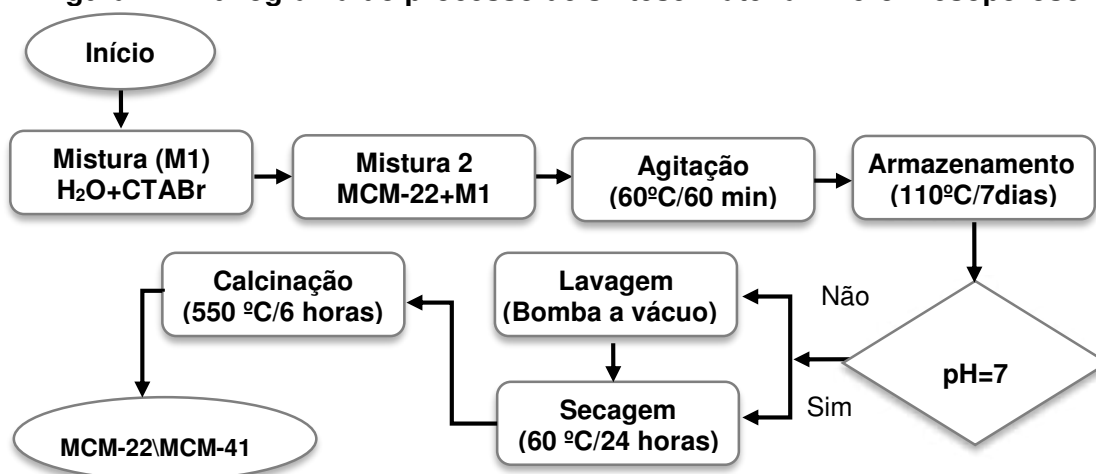
4.1. Materiais do processo de síntese do material micro-mesoporoso do tipo MCM-22/MCM-41

- Brometo de cetiltrimetilamônio - CTABr – $C_{19}H_{42}NBr$, AMRESCO;
- Água deionizada – H_2O ;
- Hidróxido de amônia – NH_4OH – VETEC;
- Tetraetilortosilicato - TEOS-Aldrich

4.1.1. Método 1: Avaliação da temperatura de síntese

Baseou-se nos procedimentos desenvolvido por Li, *et al.*, (2012). O procedimento consistiu em tratar 2 g da zeólita MCM-22, com 25 mL de uma solução de cetiltrimetilamônio (CTABr), a 10 % em massa, permanecendo em agitação durante 60 minutos a 60 °C. Após cessado este tempo, a amostra foi armazenada em cadinhos de teflon sendo acondicionadas em autoclaves para a completa cristalização em estufa por 7 dias a 110 °C. Decorrido o tempo de armazenamento em estufa o material foi lavado até pH 7, e seco em estufa a 60 °C por 24 horas. Todo o processo de síntese foi exposto no fluxograma contido na Figura 22.

Figura 22. Fluxograma do processo de síntese material micro-mesoporoso



Fonte: Adaptação de Li, *et al.*, (2012).

4.1.2. Método 2: Avaliação da concentração de amônia (NH_4OH)

Com o intuito de avaliar o comportamento da amônia (NH_4OH), foi adaptadas a metodologia descrita no item 4.1.1 onde: A agente mineralizante CTABr foi

tratado com diferentes concentrações de amônia de 2,5 M, 5,0 M e 7,5 M a 40 °C por 30 minutos. Em seguida foi adicionado 2 g da zeolita MCM-22 permanecendo sob agitação por 30 minutos. O material recém sintetizado foi acondicionado em cadinhos de teflon inseridos em autoclaves de aço inoxidável, onde permaneceu por 24 horas em estufa a 30 °C. Após decorrido o tempo de cristalização o material foi lavado até pH=7,0 e posteriormente ativado por meio da calcinação a 550 °C por 6 horas em fluxo de ar.

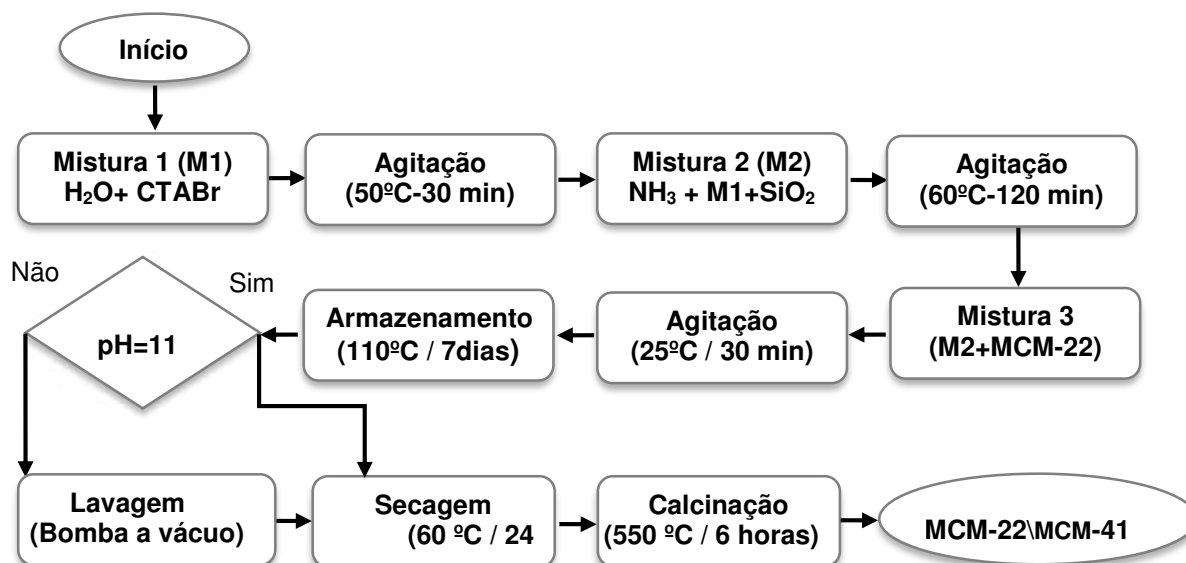
4.1.3. Método 3: Avaliação do tempo de cristalização

Os procedimentos de síntese desse novo material seguiu a metodologia descrita no item 4.1.1. Após decorrido as etapas iniciais de obtenção do gel de síntese do material micro-mesoporos, foi encaminhado a estufa por 7 dias a 30 °C onde a cada foi retirado uma autoclave. As primeira 24 horas de aquecimento o material foi resfriado a temperatura ambiente e lavado com água deionizada até pH=7 e seco em estufa à 60 °C, durante 24 horas.

4.1.4. Método 4: Síntese direta com adição de semente

Utilizou-se a metodologia adaptada de Bing, X, *et al.* (2010) e Li, H *et al.* (2013) a síntese foi realizada adicionando-se (CTABr) em água deionizada a 50 °C sob agitação durante 30 minutos, logo após esfriou-se a solução até atingir a temperatura ambiente. Em seguida adicionou-se o agente mineralizante, NH₄OH, por 15 minutos e logo após foi adicionado à fonte de sílica, (TEOS), deixando-se sob agitação por duas horas após o termino da adição. Adicionou-se diferentes percentagens de MCM-22 (5%, 10% e 15%) ao gel de síntese da peneira molecular mesoporosa MCM-41 e deixou-se sob agitação por 30 minutos. O material obtido foi armazenado em cadinhos de teflon e colocado em autoclaves de aço inoxidável que foram levados a estufa por um período de 24 horas a uma temperatura de 30 °C. Após as 24 horas, o material foi lavado com água deionizada para ajuste do pH = 11, posteriormente levou-se o mesmo para a estufa para secagem a temperatura de 60 °C durante 24 horas. O processo de síntese do novo material é representado na Figura 23.

Figura 23. Fluxograma do processo de síntese do material micro-mesoporoso



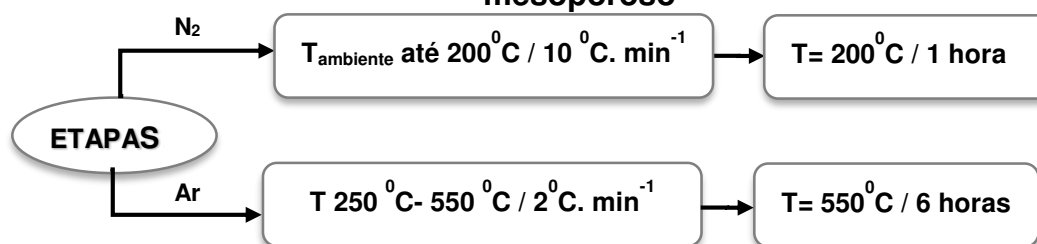
Fonte: Adaptado de Bing, X, *et al.* (2010), Li, H *et al.* (2013).

4.1.5. Processo de ativação por calcinação do material micro-mesoporoso

Os materiais obtidos neste trabalho foram ativados através dos procedimentos desenvolvidos por Souza, (2009). Na primeira etapa a amostra foi colocada em reator de vidro e aquecido até 200 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C. min⁻¹, sob vazão de 100 mL.min⁻¹ em atmosfera de gás nitrogênio (N₂), permanecendo nesta temperatura por 1 horas.

Na segunda etapa, a amostra foi aquecida de 200 até 550 °C, sob uma rampa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ em atmosfera de ar sintético, permanecendo nesta temperatura por 6 horas, para oxidação do direcionador orgânico remanescente. As etapas da ativação são descritas no fluxograma a seguir visualizado na Figura 24.

Figura 24. Fluxograma do processo de ativação do material micro-mesoporoso



Fonte: SOUZA, (2009).

4.1.6. Caracterização dos materiais

4.1.6.1. Difração de raios – X

Esta caracterização seguiu o procedimento descrito no item 3.1.4.1.

4.1.6.2. Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV)

Esta caracterização seguiu o procedimento descrito no item 3.1.4.3.

4.1.6.3. Adsorção Física de N_2 (Método do BET)

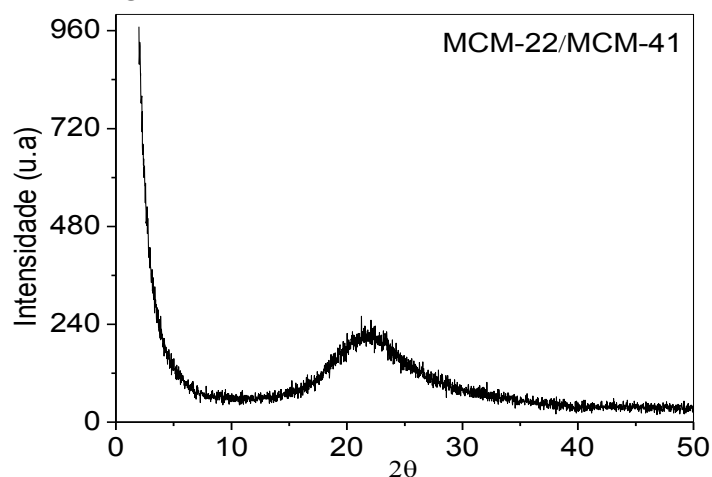
Esta caracterização seguiu o procedimento descrito no item 3.1.4.4.

4.2. RESULTADOS E DISCUSSOES

4.2.1. Difratogramas de raios - X do material micro-mesoporoso com diferentes rotas de sínteses.

Na Figura 25 apresenta o difratograma de raios – X, dos materiais recém sintetizados.

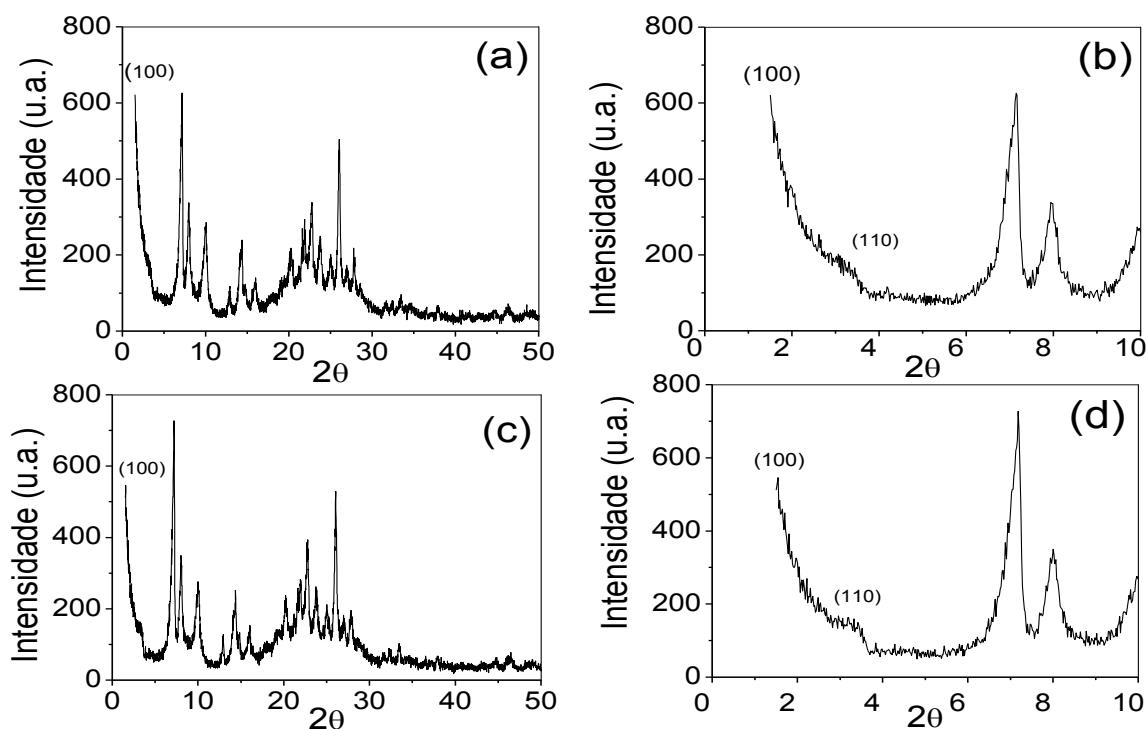
Figura 25. Difratograma de raios - X do material micro-mesoporoso.



Com base no difratograma de raios - X, na Figura 25 pode-se observar uma estrutura completamente amorfa, sem nenhuma definição dos picos característicos da zeólita MCM-22 e da peneira molecular MCM-41. A metodologia utilizada não foi significativa na obtenção da estrutura micro-mesoporoso, sendo necessário ajuste na metodologia de síntese .

Na Figura 26 são apresentados os difratogramas de raios-X, avaliando a influência da temperatura no processo de recristalização da estrutura micro-mesoporosa.

Figura 26. Difratogramas de raios - X dos material micro-mesoporoso: (a , b) sintetizado a 60 °C; (c , d) sintetizado a 25 °C.



Na Figura 26 (a, b,c,d) observa-se que houve a formação da fase mesoporosa da MCM-41 em união inorgânica com a fase zeolítica da MCM-22. Verifica-se a identificação da fase microporosa identificada pelos principais picos característicos entre em $2\theta = 6,0$ e 50° os quais estão de acordo com Lawton *et al.*,(1996). A fase mesoporosa foi identificado pelos principais picos característicos deste entre $2\theta = 1,5^\circ$ à $6,0^\circ$ estando de acordo com o material obtido por Beck *et al.*(1992).

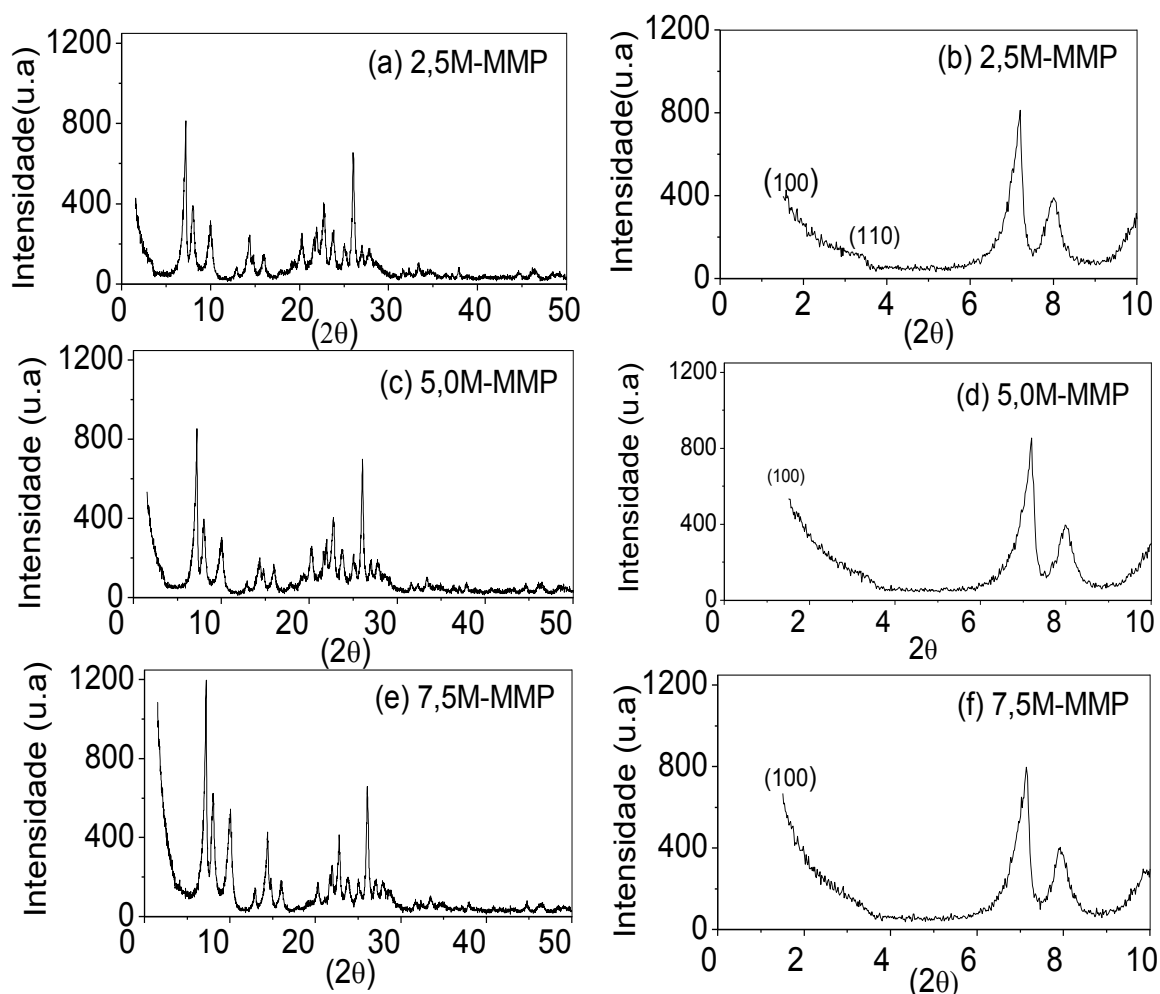
Observa-se no material sintetizado a 60 °C, Figura 26 (a , b) o pico de reflexão da peneira MCM-41 em $2\theta = 1,5$ a $3,3^\circ$ para os planos (1 0 0) e (1 1 0), respectivamente. Os picos da MCM-22 que foram identificados no intervalo $2\theta = 6,17$, $27,5^\circ$ caracterizam a topologia MWW.

As Figuras 26 (c , d) mostram que a diminuição da temperatura favoreceu a organização da estrutura mesoporosa.

No entanto a diferença de temperatura não interferiu na organização cristalina da fase microporosa da zeólita MCM-22.

A Figura 27 apresenta os difratogramas de raios - X do material micro-mesoporoso, onde avaliou-se a influência do agente mineralizante (NH_4OH) na obtenção das estruturas porosas.

Figura 27. Difratogramas de raios - X do material micro-mesoporoso de (NH_4OH), nas concentrações de (a , b) 2,5 M, (c , d), (5,0 M) e (e , f) 7,5 M.



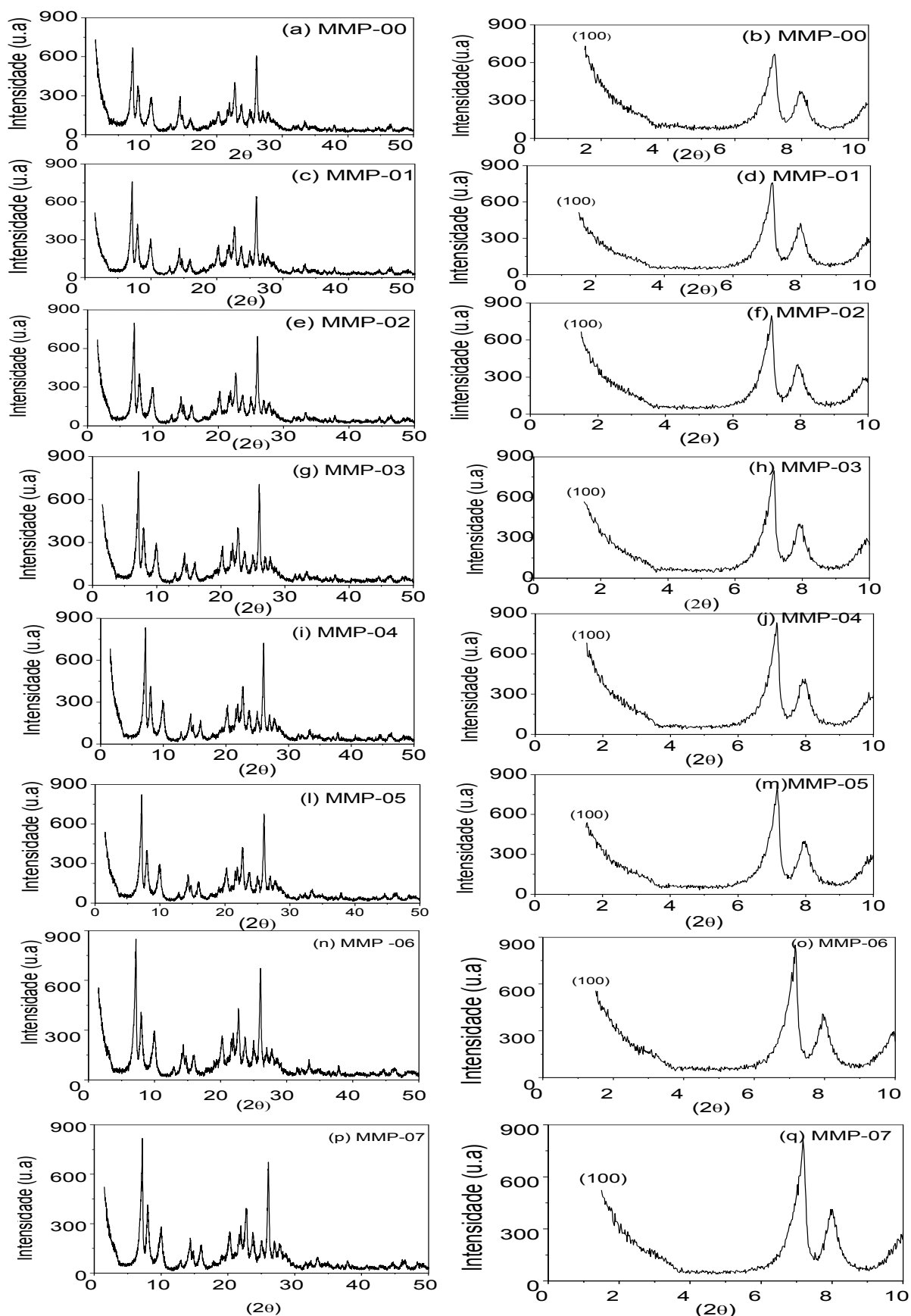
Legenda: MMP= Micro-mesoporoso.

Ao analisarmos, os difratogramas apresentados nas Figuras 27,(b, d , f) observou-se que houve a formação da fase mesoporosa, identificada por meio dos picos de reflexão (1 0 0) em $2\theta = 1,7^\circ, 1,56^\circ, 1,52^\circ$ respectivamente. É possível perceber nas Figuras (a, c , e) que o aumento da concentração do hidróxido de amônia favoreceu a organização cristalina da estrutura cristalina da MCM-22.

O controle da alcalinidade é um ponto importante no desenvolvimento de materiais micro-mesoporosos, que combine de forma satisfatória uma fase mesoporosa com um bom ordenamento da fase microporosa sem perdas de cristalinidade, conservando suas propriedades ácidas (SANTANA, 2014).

Nas Figuras 28 observa-se uma série de difratogramas de raios – X, na qual foi possível variar o tempo de cristalização de (0 a 7) dias em estufa em meio estático. Onde foi possível pontuar duas regiões distintas no plano cristalográfico, em baixo ângulo entre $2\Theta = 1,5-10^0$ pertencente a região mesoporosa, coexistindo em união inorgânica com a fase microporosa da em $2\Theta = 6 - 50^0$ a uma temperatura de 30 °C.

FIGURA 28. Difratomogramas de raios - X, avaliando a Influência do tempo de até 7 dias de recristalização do material micro-mesoporoso.

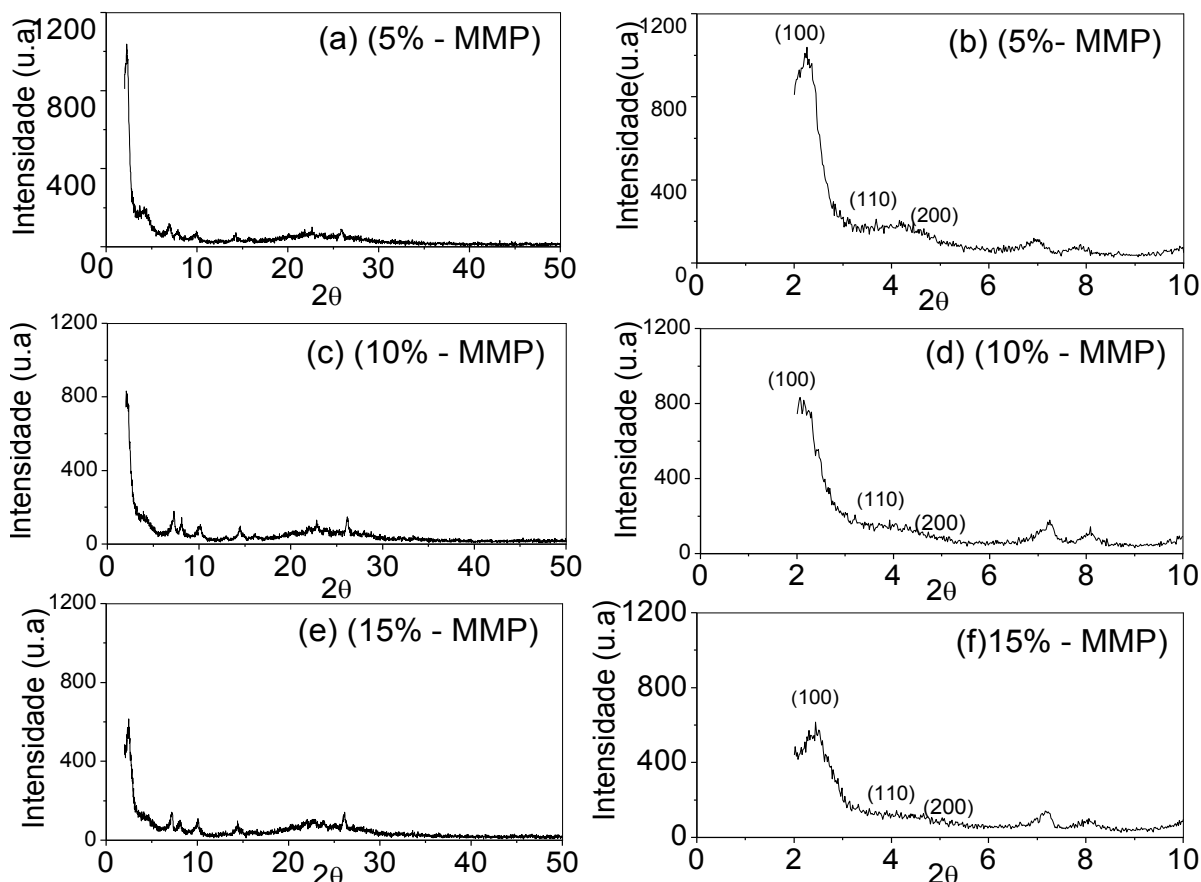


Visando avaliar o efeito da cristalização na formação do material micro-mesoporoso, observou-se nas Figuras 28 (a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, l, m, n, o, p, q) no tempo de permanência em estufa de até 7 dias, pelo procedimento de síntese proposto, ocorreu a formação da fase mesoporosa e da fase microporosa em um único material. A Figura 28 (a , b), (c , d), (e , f), (g , h) a (i , j) que não houve danos estruturais no tempo decorrido de cristalização, porém a partir do 3 dias os planos cristalográficos estão mais definidos, com a identificação do pico cristalográfico (1 0 0) entre $2\Theta = 1,6 - 6^\circ$. No tempo (4, 5, 6 , 7) dias material, tendeu a diminuir a intensidade da fase mesoporosa, afetando assim o ordenamento da fase hexagonal. Isto é indicativo que após atingir o ponto máximo de ordenamento, o aumento no tempo de síntese favorece o desordenamento da estrutura cristalina (Santana, 2014). A fase microporosa não sofreu mudanças significativas em $2\Theta = 6 - 50^\circ$ com seus picos intensos e agudos característicos da zeólita MCM-22 (LAWTON *et al.*, 1996).

4.2.2. Difratogramas do material micro-mesoporoso utilizando a MCM-22 como semente nos teores de 5%, 10% e 15%.

Na Figura 29 são apresentados os difratogramas de raios – X na região de baixo ângulo entre $2\Theta = 1,5 - 6,0^\circ$ e em alto ângulo respectivamente em $2\Theta = 6 - 50^\circ$.

Figura 29. Difratogramas do material micro-mesoporoso contendo 5%, 10% e 15% de MCM-22.



Legenda: MMP= Micro-mesoporoso.

Nos difratogramas de raios – X, Figura 29 observa-se os picos de reflexão da fase mesoporosa $2\theta = 1,5$ a $6,0^\circ$ atribuídos ao plano (1 0 0) de alta intensidade e outros dois picos de menor intensidade dos planos (1 0 0) e (2 0 0), respectivamente, característicos da estrutura hexagonal mesoporosa conforme estudada por Beck *et al.*, (1992). A elevada intensidade dos picos tem relação com a retirada do direcionador orgânico CTABr, incorporado no interior dos poros da MCM-41 a condensação dos grupos silanóis e o desbloqueio dos poros Santana, (2014). Verifica-se que a intensidade da fase mesoporosa tendeu a diminuir com o aumento dos teores da zeólita MCM-22, havendo um maior depósito de material nas superfícies dos cristalitos (BING.X, *et al.*, 2010).

Observou-se uma diminuição drástica na fase microporosa, causado pelo aumento dos teores de (5%, 10 % e 15%) em relação a fase mesoporosa da MCM-41, situação comprovada por Bing X *et al.*, (2010). Visto que a intensidade tem

relação com a diferença de densidade de elétrons na superfície da zeólita (MARLER *et al.*, 1996).

Nota-se que a introdução de diferentes teores de MCM-22 foi satisfatório na síntese e obtenção do material, micro-mesoporoso, com a definição das fases micro e mesoporosa, quando a proporção em peso da zeólita MCM-22 é menor do que 3: 1 (BING, X, *et al.*, 2010).

Por meio da Tabela 7 podemos analisar os parâmetros cristalográficos, obtidos a partir dos difratogramas de raios – X dos materiais envolvidos nessa pesquisa.

TABELA 7. Parâmetros cristalográficos, dos sólidos porosos: MCM-22/MCM-41 e MCM-22 a partir da análise dos difratogramas de raios - X.

Parâmetros	5% MMP	10% MMP	15% MMP	MCM-41 (SOUSA, 2015)	MCM-22 (Pesquisa)
2 θ	2,22	2,10	2,42	2,39	7,13
d ₁₀₀ (Å)	39,79	42,07	36,51	36,96	12,40
a _h (Å)	45,95	48,58	42,15	42,68	14,32
TC (nm)	22,72	17,94	12,84	23,81	21,38
Δa_h (Å)	0,59	0,57	0,63	0,62	0,87

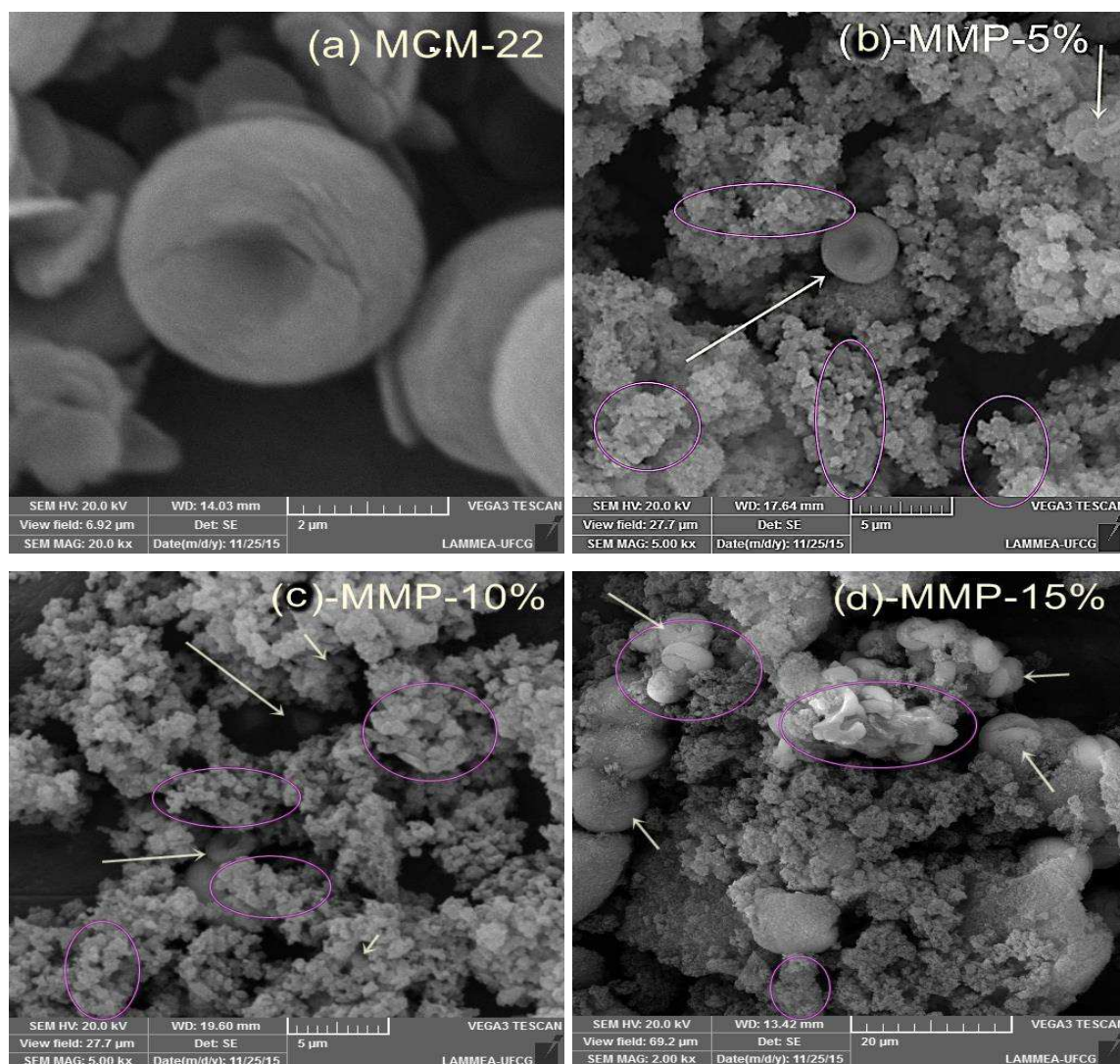
Fonte: SOUSA, (2015), dados da pesquisa.

Comparando os resultados obtidos para os parâmetros cristalográficos dos materiais poroso, com os dados de Sousa, (2015) e com a MCM-22, percebe-se que o material micro-mesoporoso obtido com diferentes percentuais de zeólita MCM-22. A distância interplanar e o parâmetro de rede hexagonal indicam a formação da fase mesoporosa da MCM-41. A contração do parâmetro mesoporoso, foram 0,59Å, 0,57 Å e 0,63 Å tendeu a diminuir pois essa retração está relacionada a oxidação do direcionador orgânico estrutural e dos grupos silanóis Cheng *et al.*, (1997). O tamanho do cristalito apresentou uma tendência similar aos demais parâmetros , visto que a medida que aumentou-se o teor de MCM-22 na superfície do material, ocorreu uma diminuição do cristalito de 22,72 nm, 17,94 nm e 12,84nm.

4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 30 observamos as micrografias da MCM-22 com (Si/Al = 30) obtido através do método hidrotérmico estático com 9 dias.

Figura 30. Micrografias dos materiais micro-mesoporoso: (a) MCM-22, (b) 5%/MMP, (c) 10%/MMP e (d) 15%/MMP



As imagens de micrografias visualizadas na Figura 30 observou-se que o material MCM-22/MCM-41 com diferentes porcentagens da zeólita MCM-22. A estrutura micro-mesoporosa apresentou aglomerados de partículas esféricas de tamanhos de 10,62 μm , 14,37 μm e 14,58 μm para os materiais micro-mesoporosos de 5, 10 e 15%, respectivamente, que estão sendo construídos ao redor dos cristais da zeólita. Nota-se que a MCM-22 exibe uma morfologia com partículas

esféricas, compatível com o padrão relatado por He *et al.*,(2013). A fase mesoporosa que está sendo constituída em torno da fase microporosa, possui forma de bastões arredondados formando aglomerados de partículas, característica essa evidenciada por (GOMES, 2005).

4.2.4. Adsorção Física de N_2 (Método do BET)

Na Tabela 8 são apresentados os valores texturais dos materiais Micro-mesoporosos MCM-22/MCM-41, com os seguintes teores de MCM-22 (5%, 10% e 15%), obtidos através do método do BET.

Tabela 8. Parâmetros texturais dos materiais micro-mesoporoso

Amostras	S_{BET} (m ² g)	S_{ext} (m ² g)	S_{micro} (m ² g)	V_{total} (cm ³ g)	V_{micro} (cm ³ g)	V_{meso} (cm ³ g)	D_p (Å)	W_{t=} (Å)
MCM-22 ^a	492	67	425	0,378	0,226	0,152	-	-
MCM-41 ^b	961,5	-	-	0,91	0,001	0,91	30,6	-
HIB 5%	619	76	542	0,733	0,295	0,438	31,4	10,75
HIB 10%	441	91	349	0,693	0,197	0,496	42,0	8,50
HIB 15%	367	93	275	0,773	0,164	0,609	42,9	4,21

Fonte: Dados da pesquisa, MCM-41^b = LIU, Y *et al.*, 20016.

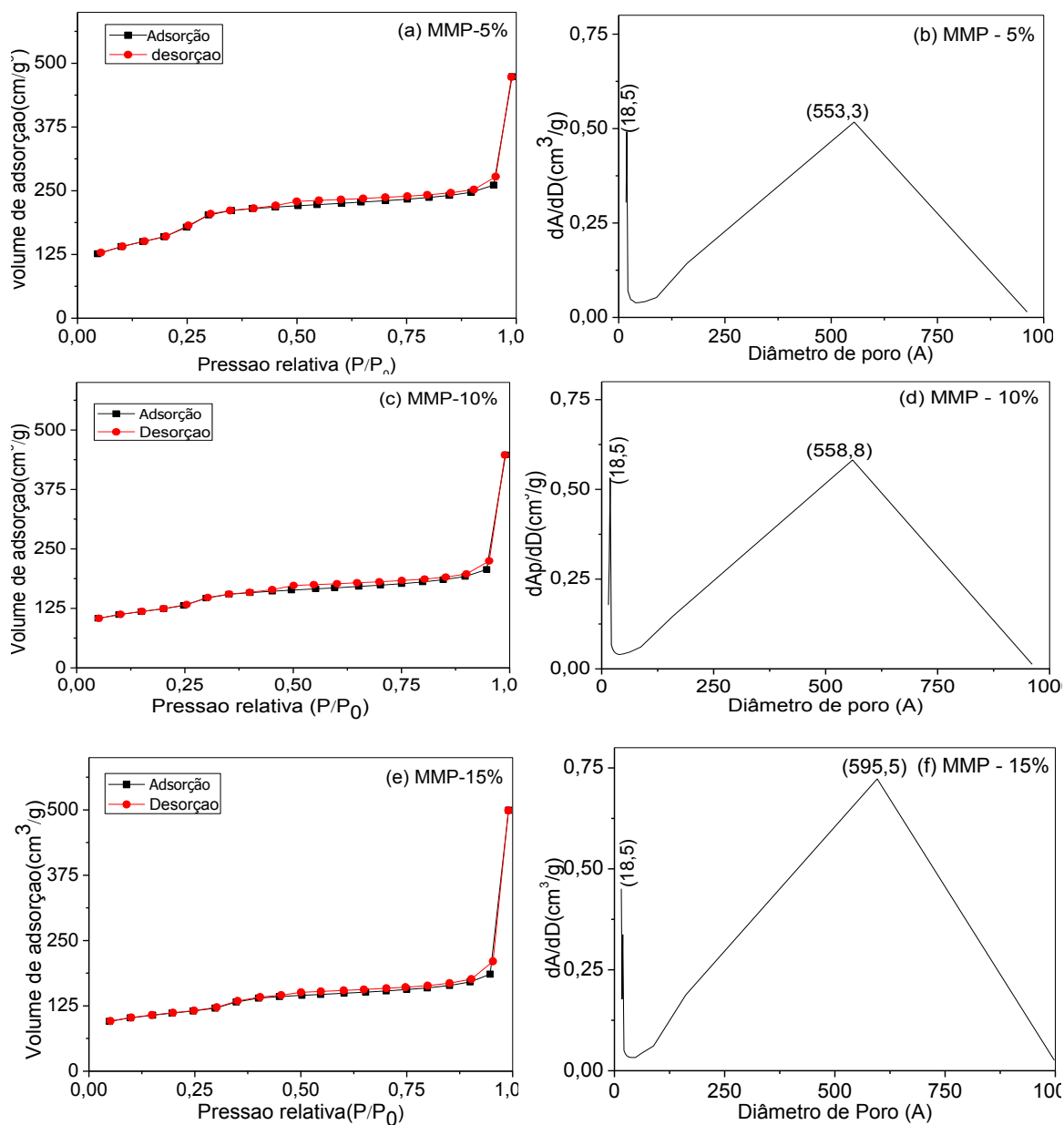
Os resultados dos parâmetros texturais apresentados na Tabela 8, com uma área superficial (S_{BET}) entre 619,40 e 367,36 m².g⁻¹ estes valores configuram entre os resultados para a microporosidade e mesoporosidade áreas para síntese estática, como relatados na literatura entre 525 m².g⁻¹ (CARRIÇO, 2012) e da MCM-41 S_{BET}=700 m².g⁻¹ (CASTRO, 2009).

Os valores da superfície externa S_{ext}, variou entre 76,46, 91,61 a 93,61 m²g, logo o valor da superfície externa tendeu a aumentar com a variação do teor de MCM-22 (5, 10 e 15) %, isto ocorreu provavelmente pelo acúmulo de material na superfície do cristalito. Verifica-se que o volume de mesoporos tendeu a aumentar de 0,438, 0,496 a 0,609 cm³g ao ponto que o volume de microporos V_{micro}, diminuiu entre 0,295, 0,197 a 0,164 cm³g, o volume total de poros V_{total}, tendeu a variar entre 0,733, 0,690 a 0,773 cm³g. Estes resultados foram comparados com os valores da literatura para a zeólita MCM-22 Marques *et al.*, (1999), Ravishankar *et al.*, (2005), Carriço, (2012), com os da peneira molecular MCM-41 Castro,

(2009), Liu, Y *et al.*, (2016), constatando-se similaridade entre os valores gerado pela combinação das duas estruturas porosas. Notou-se que o diâmetro de poros dos materiais tendeu a aumentar a medida que o houve um maior depósito de zeólita na superfície do cristalito, com diâmetro de 31,4 Å, 42,0 Å e 42,9 Å respectivamente, resultando em uma diminuição da espessura da parede de 10,75 Å, 8,50 Å e 4,21 Å, para os teores de (5, 10 e 15)% de MCM-22.

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para os materiais micro-mesoporosos e os gráficos de distribuição de tamanho de poros representados na Figura 31 (a, c, e).

Figura 31. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (a) materiais micro-mesoporosos (b) Gráfico de distribuição de diâmetro de poros.



E possível perceber nas perfis das isotermas apresentadas nas Figuras (a,c, e) que na pressões relativas entre $P/P_0 = 0,1$ à $0,3$ está relacionada à microporosidade da MCM-22, e que a inflexão em torno de $P/P_0 = 0,4 - 0,9$ é uma característica da presença de mesoporosidade. O loop de histese na faixa de $P/P_0 = 0,4 - 0,9$ é uma contribuição de ambos materiais coexistindo em um mesmo sólido poroso. De acordo com Pinho e Silva, (2009) a presença de mesoporosidades, mais provavelmente originária da agregação de algumas partículas externas à solução

coloidal que deu origem a estrutura da zeólita. O ciclo de adsorção e dessorção faixa na $P/P_0 = 0,9 - 1$ está relacionada a fase de macroporos, como também pode-se relacionar a fase de mesoporos devido a presença de poros médios mais largos (HUIYONG, C *et al.*, 2009).

Observa-se que esses perfis são do tipo IV, com a presença de um loop de histerese do tipo H2, para regiões de baixa pressão na faixa de $P/P_0 = 0,4 - 0,9$ que pode ser considerada uma contribuição de ambas as estruturas. Essa topologia da histerese está relacionada com o tipo de sólidos formados a partir de aglomerados de partículas com geometrias diferentes (LEOFANTI *et al.*, 1998).

O loop de histerese representa a união dos núcleos inorgânicos. Isto ocorre porque a medida que aumenta-se o teor de zeólita MCM-22 no gel de síntese da peneira molecular MCM-41, nota-se que houve uma redução nos *loops* de histereses devido ao preenchimento da monocamadas da MCM-41 pela zeólita.

Nas Figuras 31 (b,d, f) estão representadas, os gráficos de distribuição de poros para o material micro-mesoporo. que representa a quantificação do tamanho dos poros sob o fenômeno de adsorção. Estas premissas são baseadas nas isotermas e ciclo de histereses nas regiões de adsorção, conforme a variação do teor de MCM-22. De acordo com a análise dos gráficos de distribuição de poros, nota-se que o material apresentou uma distribuição de poros uniforme, com um pico intenso e agudo de 18,5 Å, em união com a fase microporosa com seu pico largo e intenso em torno de 569,2 Å

O tamanho dos poros e a estrutura das zeólitas são importantes nas atividades catalíticas, afetando assim o processo de difusão de massa Yang, *et al.*, (2014). Obsevar-se essas duas regiões distintas, contém tamanhos de poros diferentes, por este motivo podemos classificar os resultados da distribuição de poros entre a microporosidade de ($dP < 20 \text{ \AA}$), mesoporosidade ($20 > dP < 500 \text{ \AA}$) e macroporosidade ($dP > 500 \text{ \AA}$) (GIANETTO, 1990).

4.3. CONCLUSÃO PARCIAL

Diante dos difratogramas de raios – X da estrutura micro-mesoporosa, pode-se observar as diferenças estruturais obtidas pelo método 1 síntese direta.

- Pode-se avaliar a influência da temperatura no ordenamento da fase mesoporosa, mantendo a fase microporosa sem diferenças significativas.

- O teor de amônia (NH_4OH) de 2,5M, 5,0M e 7,5M alterou o ordenamento da fase mesoporosa e manteve a fase microporosa sem grandes perdas no ordenamento cristalino.

- O estudo de 7 dias notou-se que esse parâmetro afetou a intensidade dos picos de ambas as fases micro e mesoporosa e a organização do material.

Os aspectos cristalográficos, morfológicos e texturais foram obtidos utilizando o método 2 por síntese direta com adição de semente. Os materiais micro-mesoporoso apresentaram os picos de inflexão de ambos os materiais de origem, com morfologia de aglomerados de partículas de MCM-41 sendo constituído ao redor da MCM-22.

Os resultados da adsorção física de N_2 para o material micro-mesoporoso foi possível observar isotermas tipo IV e *loop* de histerese 2 com os teores de (5, 10 e 15)%. Conclui-se que o teor de 5% apresentou características que melhor atende aos objetivos do trabalho com uma ordenada com a fase microporosa e mesoporosa coexistindo em equilíbrio inorgânico, sendo a melhor condição de síntese favorável na obtenção das estruturas.

CAPITULO 5

CONCLUSÃO

CONCLUSÃO FINAL

Diante dos resultados das caracterizações de difração de raios $-X$, MEV e BET da zeólita MCM-22 constatou-se a obtenção da estrutura microporosa, compatível com a topologia MWW, com morfologia de partículas esféricas e parâmetros texturais com a definição de seus parâmetros representativos.

No método 1 para síntese direta, por meio dos difratogramas foi possível verificar a obtenção de uma estrutura cristalina com a definição da fase microporosa em união inorgânica em um mesmo material micro-mesoporoso.

No método 2 foi utilizado o artifício de semente, onde os resultados cristalográficos, morfológicos e texturais do material micro-mesoporoso foi sintetizado com os teores 5%, 10% e 15 % de MCM-22. Os picos de inflexão da MCM-22 e da MCM-41 foram identificados e comparados com os materiais de partida comprovando o êxito da síntese. As imagens de MEV, confirmaram a presença de aglomerados de partículas em forma de bastões sendo constituída em torno das esferas da MCM-22.

A análise de BET confirmou a união sinérgica entre os dois materiais, com a porcentagem de 5% com melhor resultado dos parâmetros texturais sendo compatível com o objetivo deste estudo.

CAPITULO 6

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

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*, vol. 35, pag. 585-595, 2000.

BHASKAR, P. M.; LOGANATHAN, D. H. **ono- and Beta Zeolite as an Efficient Catalyst for Per-O-Acetylation of Misaccharides**; *Synlett*, pag.129-131, 1999.

BU, X.; FENG, P.; in YANG, P. **The Chemistry of Crystalline Microporous and Open Framework Materials**; USA: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 2003.

BRAGA, A. A. C; MORGON, N. H. **Descrições estruturais cristalinas de zeólitas**. *Química Nova*, vol. 30, nº. 1, pag.178-188, 2007.

BARBOSA, A. S. **Síntese e caracterização dos sólidos: zeólita mcm-22 membrana Zeólítica (MCM-22/ α -alumina)**. 2009, 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) –Universidade Federal da Paraíba, UFCG, Campina Grande – PB.

BERLIER, G., POURNY, M., BORDIGA, S., SPOTO, G., ZECCHINA, A., LAMBERTI, C., **Coordination and oxidation changes undergone by iron species in Fe-MCM-22 upon template removal, activation and red-ox treatments: an in situ IR, EXAFS and XANES study**, *Journal of Catalysis*. vol. 229, pag. 45-54, 2005.

BECK, J. S.; VARTULI, C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; McCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. **A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates**. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, pag. 10834, 1992.

BING, XUE, J. XU, R. WU, L. YONGXIN, K. ZHANG. **A novel, shape-selective H-MCM-22/MCM-41 composite catalyst: Synthesis, characterization and catalytic performance**. *Catalysis Communications*, vol.12, pag.12 95–99 2010.

CARRIÇO, C. S. **Desidratação de glicerol a acroleína, em fase gasosa, sobre catalisadores derivados do precursor lamelar de estrutura MWW**. 2013, 108f. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal da Bahia UFB, Salvador, 2013.

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 f**

toluene with propylene. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 53, pag. 121-133, 2002.

COSTA, J. A. S., GARCIA, A.C. F. S., SANTOS, D. O., SARMENTO, V. H. V., PORTO, A. L. M., MESQUITA, M. E, ROMÃO L. P. C. **A New Functionalized MCM-41 Mesoporous Material for Use in Environmental Applications.** *Chemistry Society*, vol. 25, n^o 2, pag.197-207, 2014.

COSTA, M. J. F. **Síntese e caracterização de materiais nanoporosos para pirólise catalítica de Óleos pesados.** 2008, 124 f. Dissertação (Mestrado em Química) –Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, UFRN, Rio Grande do Norte.

CORMA, A; KAN, Q.; NAVARRO, M.; PÉREZ-PARIENTE, J.; REY, F. **Synthesis of MCM-41 with different pore diameters without addition of auxiliary organics.** *Chemistry Material*, vol.9, pag. 2123-2126, 1997.

CORMA, A.; CORELL, C.; PÉREZ-PARIENTE, J. **Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite.** *Zeolites*, vol. 15, pag. 2-8, 1995.

CORIOLOANO, A. C. F; SILVA, C. G. C; COSTA, M. J.F; PERGHER, S. B.C; CALDEIRA, V. P. S; ARAUJO, A. S. **Development of HZSM-5\AL-MCM-41 hybrid microporous material and application for pyrolysis of vacuum gasoil.** *Microporous and Mesoporous Materials*, vol.172, pag.206-212, 2013.

CHENG, M.; HU, G.; TAN, D.; X. BAO. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 50, pag.69-76 2001.

CULLITY, B.D. **Elements of X - ray Diffraction.** Addison – Wesley, London, 1978.

CUNDY, C. S, COX, P. A. **The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism.** *Microporous and Mesoporous Materials* vol.82, pag.1-78, 2005.

DAHLHOFF, G.; BARSNICK, U.; HÖLDERICH, W.F. **The use of MCM-22 as catalyst for the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to ϵ -caprolactam.** *Applied Catalysis A: General*, vol. 210, pag.83-95, 2001.

DETONI, C.; PERGHER, S. B. C. **Estudo da influência do template no processo de cristalização das zeólitas MCM-22 e ZSM-5.** *Eletrônica de Extensão da URI*, vol. 1, ano 1, n^o. 2, pag. 74-90, 2006.

DĚDEČEK, J, SOBALÍK Z, WICHTERLOVÁ, B. **Siting and Distribution of Framework Aluminum Atoms in Silicon-Rich Zeolites and Impact on**

Catalysis. Catalysis Reviews: Science and Engineering, vol.54 pag.135-223, 2012.

DEDAVID, B. A, GOMES, C.I, MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** Porto Alegre: EDIPUCRS, vol.6, 2007.

DELITALA, C., ALBA, M.D., BECERRO, A.I, DELPIANO, D, MELONI D, MUSU E FERINO, I. **Synthesis of MCM-22 zeolites of different Si/Al ratio and their structural, morphological and textural characterization.** Microporous and Mesoporous Materials, vol. 118, pag.1-10, 2009.

DIAZ, U, FORMÉS, CORMA A. **On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites.** Microporos, Mesoporos. vol.90, p.73-80, 2006.

ELYASSI, B.; ZHANG, X, T.; TSAPATSIS, M. **Long-term steam stability of MWW structure zeolites (MCM-22 and ITQ-1).** Microporous and Mesoporous Materials, vol. 193, pag. 134-14415, 2014.

FASOLO, W. V. **Peneiras Moleculares MCM-41 Apresentando Propriedades Ácidas Obtidas Por Várias Técnicas.** 2006, 54f. Dissertação (Mestrado em Química) -Universidade Federal do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2006.

FIROUZI, A.; ATEF, F.; OERTLI, A. G.; STUCKY, G. D.; CHMELKA, B. F. **Alkaline lyotropic silicate-surfactant liquid Crystal.** Journal American Chemical Society, vol.119, pag.3596-3610, 1997.

FLANIGEN, E.M.; PATTON, R.L.; WILSON, S.T.; Stud. Surf. Science Catalisys.vol.37-13, 1998.

FRENHANI, G. H. **Formação de Micro-mesoporosos e compósitos a partir de peneiras moleculares.** Dissertação (Mestrado em Química) -, Universidade de Campinas, Campinas, São Paulo 2002.

GARCIA, R. A.; SERRANO, D. P.; OTERO, D. **Catalytic cracking of HDPE over hybrid zeolitic-mesoporous materials.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. vol.74, pag. 379-386, 2005.

GIANNETTO, G. P. **Zeólitas: características, propiedades y Aplicaciones Industriales.** Caracas: Innovación Tecnológica, 1989/1990.

GIBSON, L.T. **Materiais Mesosílica e adsorção poluente orgânico: a parte A remoção do ar.** Chemistry Society Revistry. vol.43, pag.5163-5172, 2014.

GONÇALVES, M. L. **Sólidos micro-mesoestruturado tipo ZSM-5/peneira molecular MCM-41- Síntese e estudo de propriedades.** 2006,107 f. (Dissertação Mestrado), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos SP.

GRECCO, S. T.F; RANGEL, M.C; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. **Zeólitas Hierarquicamente Estruturadas.** Química Nova, vol. 36, nº. 1, pag. 131-142, 2013.

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, vol.25, pag.207-224, 1998.

HUIYONG C, HONGXIA X, XIANYING C, YU Q. **Experimental and molecular simulation studies of a ZSM-5–MCM-41 micromesoporous molecular sieve.** Micropor Mesoporos Materials.vol.118, pag.96–402, 2009.

HUO, Q, MARGOLESE, CIESLA, U. DEMUTH, D.G, FENG, P, GIER, T.E, SIEGER, P, FIROUZI, S.A, CHMELKA, B.F, SCHUTH. F, STUCKY, G. **Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species, into Nanocomposite Biphase Arrays.** Chemistry Materials, vol.6, nº.8 pag.1176-1191, 1994.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. **Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações.** Química Nova, vol. 28, pag. 121-128, 2005.

JÚNIOR, O. S. L; CAVALCANTI, R; M; MATOS, T. M; VENÂNCIO J. B; BARROS, I. B; VEIGA-JÚNIOR, V. F; BARROS, I. C. L. **Síntese do material mesoporoso MCM-41 usando esponja de água-doce como fonte de sílica.** Química Nova, vol.36, nº.9, 2013.

JUTTU, G.G.; LOBO, R.F. **Characterization and catalytic properties of MCM-56 and MCM-22 zeolites.** Microporous and Mesoporous Materials, vol.40, pag. 9-23, 2000.

KEATTCH, C. J.; DOLLIMORE, D. **An Introduction to Thermogravimetry.** New York: Heyden, 1975.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E; ROTH, W. J.; VARTULLI; BECK. J. S. **Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism.** Nature, vol.359, pag.710, 1992.

KLOETSTRA, K. R.; ZANDBERGEN, H. W.; JANSEN, J. C.; BEKKUM, H. V. **Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasita.** Microporous Materials. vol.6, pag. 287-293 1996.

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, vol.100, pag.3788-3798, 1996.

LAWTON, S. L.; LEONOWICZ, M. E.; PARTRIDGE, R. D.; CHU, P.; RUBIN, M. K. **Twelve-ring pockets on the external surface of MCM-22 crystals**. Microporous and Mesoporous Materials, vol.23, pag.109-117, 1998.

LAFORGE, S.; AYRAULT, P.; MARTIN, D.; GUISET, M. **Acidic and catalytic properties of MCM-22 and MCM-36 zeolites synthesized from the same precursors**. Applied Catalysis A: General, vol.279, pag.79-88, 2005.

LEITE, R. C. N. **Desenvolvimento de zeólitas do tipo mcm-22 destinadas a serem utilizadas como aditivos em catalisadores de FCC**. 2007, 93f. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) -, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande PB.

LEITE, R. C. N. **síntese hidrotérmica de zeólitas do tipo MCM-22 com rotas de síntese com mínimo de direcionadores orgânicos e preparação de catalisadores contendo níquel, platina e rutênio**.2011, 146f. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande, 2011.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. **Surface área and pore texture of catalysts**. Catalysis Today, vol. 41, pag. 207-219, 1998.

LI H; HE, S; MA, K, WU, Q; JIAO, Q; SUN, K. **Micro-mesoporous composite molecular sieves H-ZSM-5/MCM-41 for methanol dehydration to dimethyl ether: Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio in H-ZSM-5**. Applied Catalysis A: General, pag. 152-159, 2013.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. **Modificação de zeólitas para uso em catálise**. Química Nova, vol.24, nº.6, pag. 885-892, 2001.

LEONOWICZ, ME, LAWTON, J.A, LAWTON, S.L RUBIN, M.K. **MCM-22: A Molecular Sieve with Two Independent Multidimensional Channel Systems**. Science, vol.24, 1994.

LIU, Y, LI, Z, YANG, X, XING, Y, TSAI, C, YANG, Q, WANG, Z e YANG, R. **Desempenho de sílicas mesoporosas (MCM-41 e SBA-15) e de carbono (CMK-3) na remoção de naftaleno em fase gasosa: capacidade de adsorção, e taxa de regenerabilidade**. RSC Adv. , nº.6, pag. 21.193-21.203, 2016.

LU, A.-H.; SCHÜTH, F. **Nanocasting pathways to create ordered mesoporous solids**. Comptes Rendus Chimie. vol.8, pag.609-620, 2005.

LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro. CETEM/CNPq, 1995.

KOLLÁR, M.; MIHÁLYI, R. M.; BORBÉLY, G. P.-; VALYON, J. **Micro/mesoporous aluminosilicate composites from zeolite MCM-22 precursor**. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 99, pag. 37-46, 2007.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULLI; BECK. J. S. **Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism**. *Nature*, vol.359, pag.710, 1992.

MALISKA, A.M. **MICROSCÓPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.htm>. Acesso em: 17 de Abril de 2016.

MARQUES, A. L. S. **Preparação de MCM-22 em sistemas estático e agitado**. Dissertação de (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, UEC, 2000.

MARQUES, A. L.S, MONTEIRO, J.L.F, PASTORE, H.O. **Static Crystalization of zeolites MCM-22 na MCM-49**. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol.32, pag.131-145, 1999.

MASCARENHAS, A. J. S. **Utilização dos catalisadores zeólíticos Fe-, Co e Cu-MCM-22 na decomposição dos óxidos de nitrogênio**. 2004, 269f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, UEC- SP.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE H. O. **Peneiras moleculares mesoporosas selecionando as moléculas por seu tamanho**. *Cadernos temáticos de Química Nova*. pag. 25-34, 2001.

MAGALHÃES, J. B. T. **Síntese de peneiras moleculares MCM-41 ativas em catálise básica para a produção de chalconas**. 2006, 51f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Tecnologia, UFRRJ, Seropédica, Rio de Janeiro.

MARTINS, L, CARDOSO, D. **Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas**. *Química. Nova*, vol. 29, n^o. 2, pag. 358-364, 2006.

MELONI, D.; LAFORGE, S.; MARTIN, D.; GUISENT, M.; ROMBI, E.; SOLINAS, V. **Acidic and catalytic properties of H-MCM-22 zeolites: Characterization of the acidity by pyridine adsorption**. *Applied Catalysis A: General*, vol. 215, pag. 55-66, 2001.

OCCELI, M. L.; ROBSON, H. E. **Zeolite: Synthesis**. Washington: American Chemical Society. pag.108-169, 1989.

PERGHER, S. B. C, FORNÉS, A.C. V. **Preparación y caracterización de la zeolita mcm-22 y de su precursor laminar**. Química Nova, vol. 26, nº. 6, pag.795-802, 2003.

PORPINO, K. K. P. **Biossorção de Ferro (II) por Casca de Caranguejo Ucides Cordatus**. 2009, 90f. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal de João Pessoa, UFPB, João Pessoa Paraíba-PB.

PÉREZ-RAMIREZ, J. EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C.H.; GROEN, Chemical Society Reviews. vol.37, pag.25-30, 2008.

PIRES, C. T. G. V. M. T. **Síntese e caracterização de carbonos microporosos a partir da replicação dos zeólitos com estrutura FAU e MWW**. Dissertação (Mestrado em Engenharia química) - Universidade Estadual de Campinas, UEC, Campinas – SP, 2006.

PRASKASH, A.M; KEVAN, L. **Formation of monovalent Nickel in NiNa-MCM-22 zeolite and its interaction with various inorganic and organic adsorbates: Electron spin resonance studies**: Journal of physical and chemical, vol.100, pag.19587-19594, 1996.

RAMÍREZ, S.; DOMÍNGUEZ, J. M.; GARCÍA, L. A.; MANTILLA, M. A.; FLORES, C. A.; SALMONES, J.; JERÓNIMO, D. **One-pot synthesis of hybrid materials composed by crystalline ZSM-5 and noncrystalline MCM-41 phases**. Petroleum Science and Technology, vol.22, pag. 119-127, 2004.

RODRIGUES, M.V, VIGNATTI, C, GARETTO, T, PUKCINELLI, S.H, SANTILLI, C. V. **Desidratação do glicerol catalisada por zeólitas MWW e as mudanças na desativação do catalisador causada pela modificação da porosidade**. Applied Catalysis, vol.495, pag. 84-91, 2015.

RIBEIRO. D. A, GONÇALVES, M.L.A, FIGUEIREDO TEIXEIRA, A.M.R, MOTA, D.A.P D.A.P, TEIXEIRA, M.A.G. **Estudos por análise térmica da influência dos asfaltenos no craqueamento de resíduo de destilação atmosférica de petróleos brasileiros**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETROLEO E GÁS, 3, 2004.

RUBIN, M. K., CHU, P., **Composition of Synthetic Porous Crystalline Material, Its Synthesis and Use**. U.S. Patent vol.4, pag.959 - 325, 1990.

RODELLA, C.B. **Preparação de catalisadores de V2O5 Suportados por TiO2**. 2001, 155p. Tese (Ciência e Engenharias de Materiais) – São Carlos.

RODRIGUES, M. G. F, BARBOSA, A. S, CORIOLANO, A. C. F, SILVA, E. F. B, ARAUJO, A. S. **Evaluation of the acid properties of aluminosilicate MCM-22 material synthesized under static conditions.** *Materials Science-Poland*, vol.33, pag.131-136, 2015.

SANTANA, J. C. **Desenvolvimento de materiais Micro-mesoporosos micro-mesoporoso, do tipo ZSM-12\ MCM-41 para utilização no craqueamento de frações de petróleo.** 2014, 100f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Sergipe, UFS- São Cristóvão.

SANTILLI, C. V. E PULCINELLI, S. H. **Análise da Textura de Materiais Cerâmicos a Partir das Isotermas de Adsorção de Gases.** *Cerâmica*, vol. 39, nº. 259, pag. 11 – 16, 1993.

SCHMIDT, R. S. **Síntese de zeólitas ZSM-5 a partir da casca de arroz e metacaulim comercial como fontes alternativas de sílica e alumina.** 2014. 80f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), UFSC, Joinville, 2014.

SILVA, M. L. P. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AIMCM-41 a partir de fontes alternativas de alumínio e silício.** 2009, 63f. Tese (Doutorado em Engenharia de materiais), UFRN, Natal, Rio Grande do Norte, 2009.

SILVÉRIO, F. **Preparação e caracterização de materiais Micro-mesoporosos formados pela interação entre hidróxidos duplos lamelares e siliconas aniônicas.** Tese (Doutorado em química), USP, Ribeirão Preto, 2009.

SETTLE, F. **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry.** USA: Prentice Hall, 1997.

SCHMAL, M. Preparação de Catalisadores, **In: Curso especial de catalisadores metálicos -COPPE/UFRJ.** Rio de Janeiro, 1989.

SMÍSEK, M.; CERNY, S. **Active carbon: manufacture, properties and applications.** New York: Elsevier, 1970.

SOUSA, B. V. **Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados a Reação de Fischer-Tropsch.** 2009, 164f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Programa de recursos humanos da agência e nacional de petróleo PRH-25 para o setor de petróleo e gás PRH-ANP), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

SEVERO, W.K.G. **Estudo do efeito de micro-ondas na síntese da zeólita MCM-22**. 2013, 178f Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Campina Grande PB.

SCHUH, F., BUNSENGES B. *Physics, Chemistry*, vol.99, pag.1306, 1995.

SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. C. **Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41: Uma Perspectiva Histórica, O Papel de Cada Reagente na Síntese e Sua Caracterização Básica**. *Perspectiva*, Erechim. vol.36, nº.135, pag.113-125, 2012.

SUVANTO, S.; HUKKAMAKI, J.; PAKKEAMAKI, T. T.; PAKKANEN, T. A. **High-Cobalt-Loaded MCM-41 via Gas-Phase Method**. *Langmuir*, vol. 16, pag. 4109-4115, 2000.

TEIXEIRA, A. L. **Síntese e caracterização de material micro-mesoestruturado a partir de precursores microporosos**. 2013, 90f. Dissertação (Mestrado em Química) -, Universidade de Brasília UFB, Brasília – Distrito Federal.

TEIXEIRA, V.G, COUTINHO, F.M.B, GOMES, A.S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno**. *Quim. Nova*, vol. 24, nº. 6, pag.808-818, 2001.

TREACY, M. M. J., HIGGINS, J. B., ***Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites***. Elsevier, 4th Revised Edition, 2001.

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*, vol. 113, pag. 773-779, 2009.

WANG, Y, YOKOI, T, NAMBA, S, KONDO, J. N, TATSUMI, T. **Improvement of catalytic performance of MCM-22 in the cracking of *n*-hexane by controlling the acidic property**. *Journal of Catalysis*, vol.333, pag.17-28, 2016.

VASCONCELLOS, A. **Sínteses e caracterização de novos catalisadores zeolíticos e sua utilização como suportes inorgânicos para imobilização de lipase produzida por *Rhizomucor miehei* e seu estudo catalítico na reação de transesterificação do óleo de soja para a produção de biodiesel**. 2010, 126f. Dissertação (Mestrado em química), UEP, José do Rio Preto, 2010.

VINU, A; ARIGA, K; SARAVANAMURUGAN, S; HARTMANN, M; MURUGESAN, V. **Synthesis of highly acidic and well-ordered MgAl-MCM-41 and its catalytic performance on the isopropylation of *m*-cresol**. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 76, pag. 91–98, 2004.

XING, E; SHI, Y; XIE, W; ZHANG, F; UM, X; SHU, X. **Síntese, caracterização e aplicação de zeólitos MCM-22 através de um percurso HMI convencional e fase de síntese hidrotérmica transferência de temperatura controlada.** RSC Adv., vol.5, pag . 8.514-852, 2015.

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, vol. 55, pag. 81-91, 2002.

YUPING, L; WEI, Z; WANG XIAOLI; TAO, D; XIE K. **Synthesis of MCM-22/MCM41 composites with zeolite MCM-22 as a precursor.** Elsevier B.V. All rights reserved 2007.

ZHAO, X. S; LU, G. Q; MILLAR, G.J. **Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41.** Industria & engineering Chemistry Research, vol. 35, pag. 2075-2090. 1996.