

PRPG | Pró-Reitoria de Pós-Graduação
PIBIC/CNPq/UFPG-2009

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES (Pt-Ni/MCM-22) DESTINADOS A ISOMERIZAÇÃO

Everton R. F. dos Santos¹, Antonielly dos Santos Barbosa², Romulo C. N. Leite³, Bianca Viana de Sousa⁴, Meiry G. F. Rodrigues⁵

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo principal produzir a zeólita do tipo MCM-22, através do método estático e desenvolver catalisadores (Platina-Níquel suportada na zeólita MCM-22 (Pt-Ni/MCM-22)). Os referidos catalisadores foram obtidos por troca iônica competitiva utilizando solução aquosa de complexo de platina e níquel, onde foram preparados Pt/MCM-22, Ni/MCM-22 e Pt-Ni/MCM-22. Estes materiais MCM-22 (P) e MCM-22) foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX), Espectrometria por Energia Dispersiva (EDX), Análise Termogravimétrica (ATG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As difrações dos precursores MCM-22 (P) apresentaram picos típicos da topologia composta pelas camadas lamelares intercaladas com moléculas orgânicas que são constituintes do direcionador (HMI). De acordo com o padrão de DRX da amostra calcinada, não foram observados picos relacionados ao material orgânico que é responsável pela produção da zeólita MCM-22. Foi verificado pela Termogravimetria que o direcionador foi removido no intervalo entre 500 e 650 °C, evidenciando a eficiência do processo. Concluímos que foi possível obter a zeólita MCM-22 como um material cristalino e puro através da síntese estática.

Palavras-chave: Zeólita MCM-22, Pt-Ni/MCM-22, Troca iônica.

DEVELOPMENT OF CATALYST (Pt-Ni/MCM-22) DESTINED TO THE ISOMERIZATION

ABSTRACT

This work aims the preparation of the MCM-22 zeolite, by the static synthesis and develop catalysts (Platinum-Nickel supported on zeolite MCM-22 (Pt-Ni/MCM-22)). Those catalysts were obtained by competitive ion exchange using aqueous solution of platinum and nickel complexes, catalysts which were prepared Pt/MCM-22, Ni/MCM-22 e Pt-Ni/MCM-22. These materials (MCM-22 (P) and MCM-22) were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray energy dispersion spectrophotometer (EDX), Thermogravimetry (DTA) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The Diffractions of the precursor MCM-22 (P) presented typical peaks of the MWW topology composed by intercalated lamellar layers with organic molecules that are constituents of the template (HMI). According to the XRD pattern of the calcinated sample, no peaks related to the organic material which is responsible to produce the MCM-22 zeolite were detected. By thermogravimetry it was verified that the removal of the template took place between 500 and 650 °C proving the effectiveness of the removal process. However, it was possible to obtain the MCM-22 zeolite as a crystalline and pure material by the static synthesis.

Keywords: Zeolite MCM-22, Pt-Ni/MCM-22, ion exchange.

¹ Aluno do Curso de Engenharia Química, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: everton.ufcg@gmail.com

² Aluna do Curso de Mestrado em Engenharia Química, Unidade Acadêmica Engenharia de Química, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: antoniellybarbosa@yahoo.com.br

³ Aluno do Curso de Doutorado em Engenharia Química, Unidade Acadêmica Engenharia de Química, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: romulo_fas@yahoo.com.br

⁴ Professora. Doutora, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: biancaviana_cg@yahoo.com.br

⁵ Engenheira Química, Professora. Doutora, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: meiry@deq.ufcg.edu.br

INTRODUÇÃO

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tridimensionais compostas de tetraedros do tipo TO_4 (T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co) geralmente Si e Al (Figura 1) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio (LUZ, 1995). Sendo o alumínio trivalente, os tetraedros AlO_4 induzem cargas negativas na estrutura as quais são neutralizadas por cátions de compensação (Figura 2). Estes cátions juntamente com as moléculas de água, outros adsorbatos e sais, estão localizados nos canais e cavidades desta estrutura (GIANETTO, 1990). O Al^{3+} coordena-se tanto tetraédrica como octaédricamente com átomos de oxigênio em silicatos. Esta propriedade exerce uma profunda influência na composição e na estrutura dos silicatos (FRENHANI, 2002).

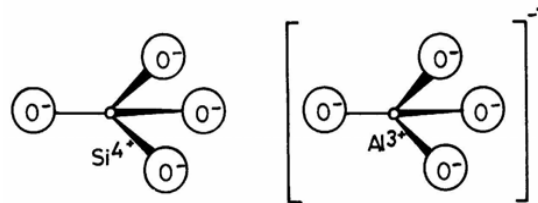


Figura 1. Unidade estrutural básica das zeólitas
Fonte: GIANETTO, 1990; PEGUIN, 2002

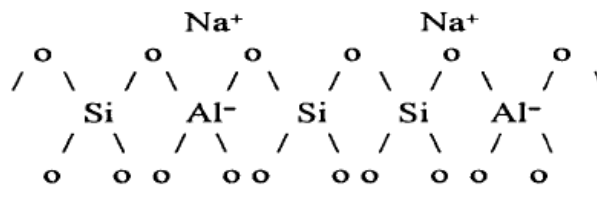


Figura 2. Cátions Na^+ compensando a carga da zeólita
Fonte: GIANETTO, 1990; PEGUIN, 2002

Os tetraedros unem-se através do compartilhamento dos átomos de oxigênio que ocupam os vértices do tetraedro, resultando em uma combinação que gera o esqueleto cristalino tridimensional do material (Figura 3). A complexidade das estruturas de silicatos e aluminossilicatos provêm das diversas maneiras em que estes tetraedros podem estar conectados (FRENHANI, 2002).

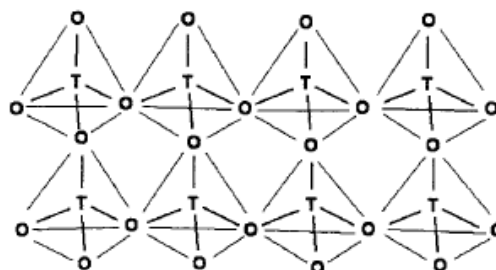
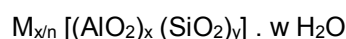


Figura 3. Formação da estrutura tridimensional das zeólitas pelo compartilhamento dos vértices dos tetraedros TO_4
Fonte: FRENHANI, 2002

A fórmula química por célula unitária das zeólitas pode ser escrita como:



Onde:

M = cátion de valência n

w = número de moléculas de água

x + y = número de tetraedros por célula unitária

Atualmente, os minerais de zeólitas são classificados segundo um código (três letras maiúsculas) para a estrutura-tipo, definido pela Structure Commission of the International Zeolite Association – IZA (2004). Uma

forma usual de se classificar as zeólitas leva em consideração a dimensão cristalográfica principal dos poros, a qual é determinada pelo número de átomos de oxigênio que formam os anéis através dos quais se penetra ao espaço intracristalino. A Tabela 1 apresenta alguns exemplos.

Tabela 1. Classificação das zeólitas quanto ao tamanho dos poros e número de átomos de oxigênio.

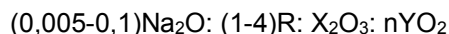
Classificação	Átomos de Oxigênio	Diâmetro do poro (Å)	Exemplos
Zeólitas de microporo extragrande	18	d>12	MCM-9, VPI-5, MCM-41
Zeólitas de microporo grande	12	6<d<9	Y, β, Ω, MOR, MCM-22
Zeólitas de microporo médio	10	5<d<6	ZSM-5, ZSM-11, MCM-22
Zeólitas de microporo pequeno	8	3<d<5	ZSM-11

Fonte: Modificada de GIANNETTO, 1990.

São conhecidas 34 zeólitas naturais e centenas de zeólitas sintéticas (BAERLOCHER et al., 2001). Novas estruturas vêm sendo relatadas, graças aos esforços de síntese em grupos de pesquisa em peneiras moleculares em todo mundo (PETERSEN et al., 2002).

O grande interesse na obtenção de novas zeólitas deve-se, principalmente, ao amplo campo de aplicações industriais destes materiais como adsorventes e catalisadores no refino de petróleo, petroquímica, síntese orgânica e química fina (MASCARENHAS, 2004).

A zeólita MCM-22 foi sintetizada pela primeira vez em 1990, pelos pesquisadores da Mobil Oil Corporation (DELITALA et al., 2008). Esse material foi preparado por tratamento hidrotérmico de géis com composição molar geral dada pela fórmula química:



Onde:

X é tipicamente Al, mas também pode ser B, Fe ou Ga;

Y é tipicamente Si ou ainda Ge;

R é a hexametilenimina

A hexametilenimina é a substância utilizada como o agente direcionador da estrutura (Figura 4), embora outras aminas cíclicas e heterocíclicas também pareçam capazes de orientar a formação do MCM-22 (MASCARENHAS, 2004).

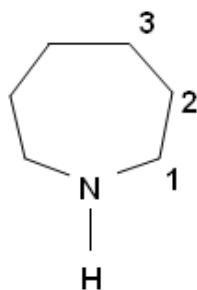


Figura 4. Estrutura da hexametilenimina (HMI). Os números 1,2 e 3 indicam os átomos de carbono quimicamente distintos por RMN de ^{13}C .

Fonte: MASCARENHAS, 2004.

Os primeiros estudos feitos sobre a estrutura da MCM-22 foram realizados por Leonowicz e colaboradores, em 1994 (MARQUES, 2000). A estrutura da zeólita MCM-22 quando recém preparada apresenta uma estrutura constituída por camadas lamelares (espessura de 2,5 nm) ordenadas perpendicularmente ao eixo central c e intercaladas por moléculas do direcionador estrutural orgânico (hexametilenimina (HMI)), originando o material precursor, denominado MCM-22 (P), (Figura 5). Sua estrutura consiste em dois sistemas de canais independentes, ambos acessados por janelas de 10 membros TO_4 (T= Si ou Al). O primeiro sistema é constituído por canais sinusoidais bidimensionais de 10 membros, cujo diâmetro livre é de 0,40 x 0,59 nm. O outro sistema, tridimensional, é formado pelo empilhamento das camadas lamelares onde se encontram os canais sinusoidais, levando a formação das

supercavidades cilíndricas de 12 membros, cujo diâmetro livre é de 0,71 nm e altura de 1,82 nm, onde seus enormes vácuos intracristalinos são acessíveis apenas por aberturas de 10 membros (KUMAR et al., 2007; MIHÁLYI et al., 2008; AGUILAR et al., 2008; CHOI et al., 2008).

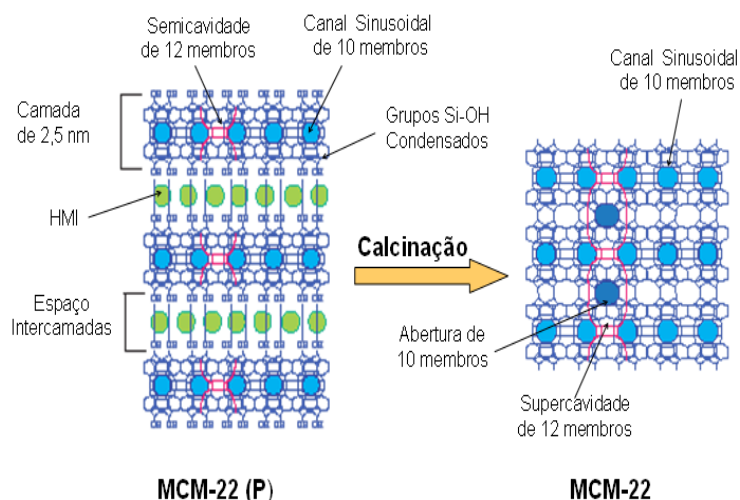


Figura 5: Representação esquemática estrutural da Zeólita MCM-22.
Fonte: Adaptado de Díaz et al., (2006).

De acordo com a Comissão de Estrutura da *International Zeolite Association* (IZA-SC) essa topologia é denominada de MWW (Mobil tWenty tWo) e suas supercavidades encontradas na zeólita MCM-22 foram denominadas cavidades MWW. A Figura 6 mostra a representação esquemática da estrutura da MCM-22, da cavidade MWW e da pequena cavidade, através das quais a rede é construída (DELITALA et al., 2008; ALBURQUERQUE et al., 2006),

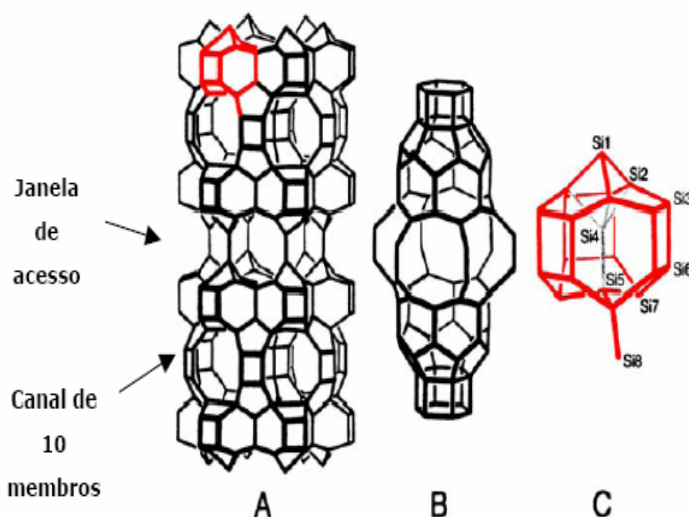


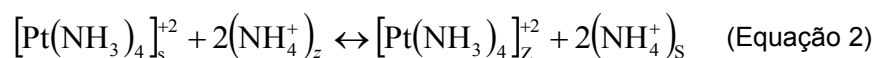
Figura 6. Representação esquemática da estrutura (MWW); (A) representação completa mostrando as duplas camadas ligadas por pontes Si – O – Si, (B) a grande cavidade MWW, no centro da representação (A) e (C) a pequena unidade de construção indicando os sítios T cristalograficamente distintos.
Fonte: (MASCARENHAS, 2004)

Uma característica da zeólita MCM-22 é o fato de que sua estrutura tridimensional só se completa após a calcinação e conseqüente degradação do material orgânico direcionador de estrutura, presente no material recém-sintetizado (precursor). O material precursor obtido após o tratamento hidrotérmico é de natureza lamelar, e cada lamela é constituída por uma dupla camada de arranjos da pequena unidade de construção (Figura 6c), contendo o canal sinusoidal de 10 membros. A superfície de cada dupla camada é formada por semicavidades MWW que, durante a calcinação, se condensam via a formação de uma ponte Si – O – Si, originando a cavidade MWW completa (DÍAZ et al. 2006).

Uma das características mais importantes das zeólitas é sua capacidade de trocar seus cátions de compensação. Essa troca iônica tem como objetivo obter catalisadores contendo átomos de metais ligados

ou localizados na estrutura zeolítica (BARSÍ, 2005). O método de troca iônica competitiva permite uma distribuição mais homogênea e uma melhor dispersão dos metais na zeólita quando comparado ao método convencional de troca iônica. Esse método consiste em introduzir na fase líquida (solução de zeólita) um grande excesso de íons de competição (NH_4^+) com os íons do metal desejado (YOSHIOKA, 2008).

As equações 1 e 2 exemplificam o processo da troca iônica utilizando o complexo de tetraminoplatínico $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$ e hexaminoníquel $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$, suportado na zeólita Z em sua forma amoniacal ((NH_4) a 25 °C :



Onde: s: solução; z: zeólita

O excesso de íons NH_4^+ de competição, presentes na solução, desloca o equilíbrio da reação para o lado esquerdo (Equações 1 e 2), permitindo uma alta concentração de íons metálicos em solução. Dessa forma, aumenta a velocidade de difusão destes íons, favorecendo e assegurando a difusão e migração da platina para o interior do suporte (BARSÍ, 2005).

É de fundamental importância observar a interação entre o metal e o suporte (MARTINS, 2006). Estudos realizados por Treesukol et al (2005), mostraram que o suporte pode modificar significativamente as propriedades catalíticas do metal. Outros fatores tais como, tamanho de partícula e estado de oxidação encontrado pelo metal suportado podem afetar e interferir na atividade dos catalisadores. Estes fatores podem ser controlados pelas condições de preparação dos catalisadores e pela acidez do suporte. A acidez elevada favorece a formação de partículas menores de metal com maior interação com o suporte, promovendo, assim estabilidade na dispersão dos metais.

Através da reação de isomerização, é possível melhorar a octanagem da gasolina convertendo hidrocarbonetos de cadeia linear em alcanos contendo ramificações (AZEVEDO et al., 2007). A isomerização é considerada uma reação importante para a indústria de refino de petróleo, pois melhora a qualidade da gasolina resultante desta corrente, contribuindo para o atendimento das novas regulamentações ambientais fixadas pelo Clean Air Act – emenda americana que tem como principal meta garantir a qualidade do ar atmosférico (PADILHA et al., 2004).

Em geral, os catalisadores utilizados para a isomerização de alcanos lineares são bifuncionais, à base de platina (função metálica) suportada em alumina com propriedades ácidas, como a alumina clorada ou fluorada (PADILHA et al., 2004; BARSÍ, 2005). Por outro lado, estudos mostraram que o suporte dos catalisadores contendo platina vem sendo atualmente substituído por zeólitas, devido a sua maior densidade de sítios ácidos, maior concentração capilar nos poros da zeólita e maior resistência ao envenenamento por enxofre e água (BARSÍ, 2005; YOSHIOKA, 2008). O uso de zeólitas como suporte ácido de catalisadores tem agregado muitas vantagens, como o aumento da atividade e melhor seletividade aos produtos desejados (AZEVEDO et al., 2007).

Este trabalho teve como objetivos produzir a zeólita do tipo MCM-22, através do método estático e desenvolver catalisadores (Platina-Níquel suportada na zeólita MCM-22 (Pt-Ni/MCM-22)). Os referidos catalisadores foram obtidos por troca iônica competitiva utilizando solução aquosa de complexo de platina e níquel, onde foram preparados Pt/MCM-22, Ni/MCM-22 e Pt-Ni/MCM-22.

MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Novos Materiais (LABNOV) do Departamento de Engenharia Química no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande – PB.

Síntese estática do precursor da zeólita MCM-22

O processo de síntese utilizado para a obtenção do precursor da zeólita MCM-22, denominado MCM-22 (P), foi o processo estático seguindo o procedimento descrito por Marques et al., (1999).

Reagentes e Materiais de Partida:

Fonte de alumínio: Aluminato de sódio (50-56% Al_2O_3 , máximo 0,05% Fe_2O_3 , 40-45% Na_2O , Readel-del-Haën).

Fonte de silício: Sílica amorfa (SiO_2 , Aerosil 200, Degussa).

Agente mineralizante: Hidróxido de Sódio (NaOH , 97%, Merck).

Direcionador estrutural: Hexametilenoimina (HMI) (99%, Aldrich).

Solvente: Água deionizada.

Método: Preparou-se inicialmente uma solução de hidróxido de sódio, onde 1,930 g de NaOH foi dissolvida em 415 g de água deionizada, à temperatura ambiente, em seguida adicionou-se 3,110 g de aluminato de sódio, sob agitação mecânica por 20 min, para total dissolução do sal. Após a total dissolução, adicionou-se 25,4 g da hexametilenimina (HMI), gota a gota por 40 min e 30,7 g da sílica. Este último reagente foi adicionado durante um período de 30 min, obtendo um gel, o qual foi envelhecido por 30 min sob agitação mecânica, à temperatura ambiente (Figura 7).



Figura 7. Aparato utilizado para a formação do gel de síntese.
Fonte: Laboratório de Novos Materiais (LABNOV) – UFCG

Após o envelhecimento, mediu-se o pH em torno de 13. Em seguida a amostra foi adicionada numa autoclave (Figura 8) e levada para a estufa a 150 °C por 10 dias (tratamento hidrotérmico estático). Retirou-se a amostra da estufa, separou-se a água-mãe do material, e mediu-se o pH, cujo valor obtido foi aproximadamente 12, e centrifugou com aproximadamente 2 L de água deionizada até atingir um valor de pH 9,0. O precipitado resultante foi transferido para um vidro de relógio e levado à estufa numa temperatura de 70 °C para secar, obtendo-se então o precursor MCM-22 (P). Logo após, este material foi submetido às caracterizações.

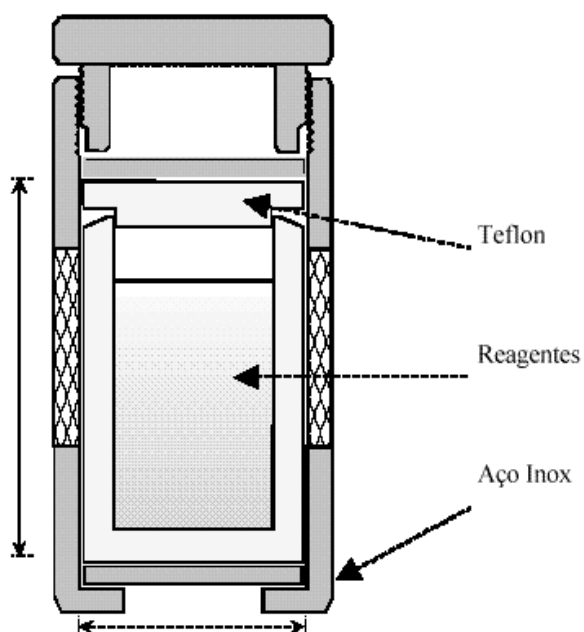


Figura 8. Sistema utilizado na síntese da zeólita.
Fonte: PEGUIN 2002.

Obtenção da forma sódica zeólita MCM-22 (Na-MCM-22)

O precursor MCM-22 (P) obtido pelo método de síntese estático foi calcinado a 650 °C por 7 h em forno mufla, sem fluxo de ar, para remoção da água e da matéria orgânica (direcionador orgânico HMI). A programação da mufla consistiu de uma rampa de 5 °C/min.

Este procedimento de calcinação adotado apresenta um grande diferencial em relação aos procedimentos de calcinação convencional, uma vez que dispensa a utilização de gases (nitrogênio e oxigênio) para a queima do material orgânico, resultando então numa redução de custos operacionais. O procedimento de calcinação resultou na obtenção da zeólita MCM-22, em sua forma sódica (Na-MCM-22), que logo foi caracterizada e posteriormente submetida à troca iônica.

Troca iônica da forma sódica (Na-MCM-22) para a forma amoniacal (NH₄-MCM-22)

Para realização da troca iônica, inicialmente pesaram-se 13 g da zeólita Na-MCM-22 e 10,45 g de cloreto de amônio; e mediu-se 19,88 mL de água deionizada. Após misturar os reagentes em um Becker de 250 mL, adicionou-se a solução de ácido clorídrico 0,1 M com o objetivo de diminuir o pH para 4,0. Em seguida, a solução foi levada para o aquecedor durante 30 min, onde se manteve a temperatura na faixa de 60 °C. Depois do tempo decorrido filtrou-se a amostra em um funil de büchner acoplado a uma bomba a vácuo. Logo após, iniciou-se a lavagem com a solução de cloreto de amônio para melhorar a fixação dos íons amônio e facilitar a eliminação dos cloretos. Posteriormente, recolheu-se o primeiro filtrado para analisar a presença de sódio e, em seguida lavou-se com água deionizada, retirando alíquotas do filtrado e fazendo testes com a solução de nitrato de prata para verificação da presença de íons cloreto. Após a eliminação dos cloretos, levou-se o material resultante, zeólita NH₄-MCM-22, a estufa a 80 °C pelo período de 24 h.

Preparação dos Catalisadores Monometálico Pt/MCM-22 e Ni/MCM-22

O catalisador monometálico foi preparado a partir da zeólita na forma amoniacal (NH₄-MCM-22). Para incorporação do metal Pt, foram feitos cálculos químicos a partir daí foram determinadas as quantidades de todos os reagentes, obtendo-se assim o catalisador desejado. Desta forma, o processo utilizado para a dispersão dos metais na zeólita foi a troca iônica competitiva que consiste em adicionar de forma lenta, a solução de cátion do complexo [Pt(NH₃)₄]⁺² e os íons de NH₄⁺ sobre a suspensão a temperatura ambiente. Após a troca, a solução permaneceu sob agitação durante 1 h. Em seguida, o sólido foi centrifugado e lavado com água deionizada para remoção dos íons cloretos. Finalmente os sólidos foram submetidos ao processo de secagem em uma estufa a temperatura de 80°C por 24 h.

Procedimento idêntico foi utilizado para a preparação do catalisador contendo somente Ni.

Preparação dos Catalisadores Bimetálicos Pt-Ni/MCM-22

Na preparação do catalisador bimetálico Pt-Ni, as soluções dos complexos dos metais Pt e Ni, necessárias para um dado teor metálico e uma dada proporção Pt/Ni, foram misturadas e adicionadas a suspensão aquosa da zeólita, tal como descrito anteriormente.

Após a adição das soluções dos complexos, o processo de agitação seguiu-se por 1 h, com o subsequente processo de lavagem e secagem do material nas mesmas condições do item anterior.

Processo de Calcinação

Os catalisadores Pt/MCM-22, Ni/MCM-22 e Pt-Ni/MCM-22 seguiram o mesmo procedimento para a calcinação que será explicitado a seguir:

A amostra foi colocada em um reator de vidro e este posto em um forno vertical. A temperatura do forno foi controlada mediante um termopar tipo chromel-alumel acoplado a um controlador de temperatura. O processo de calcinação envolveu duas etapas.

Etapa I: consistiu em aquecer a amostra, sob fluxo contínuo de nitrogênio com vazão de 100 mL/g_{cat}.min, da temperatura ambiente até 200 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min., permanecendo nesta temperatura pelo período de 60 min.

Etapa II: foi realizada através de aquecimento sob o fluxo contínuo de ar sintético, com uma rampa de aquecimento de 2 °C/min, de 200 °C até 450 °C, permanecendo nesta temperatura por 120 min.

A Figura 9 representa o fluxograma do processo de calcinação em duas etapas.

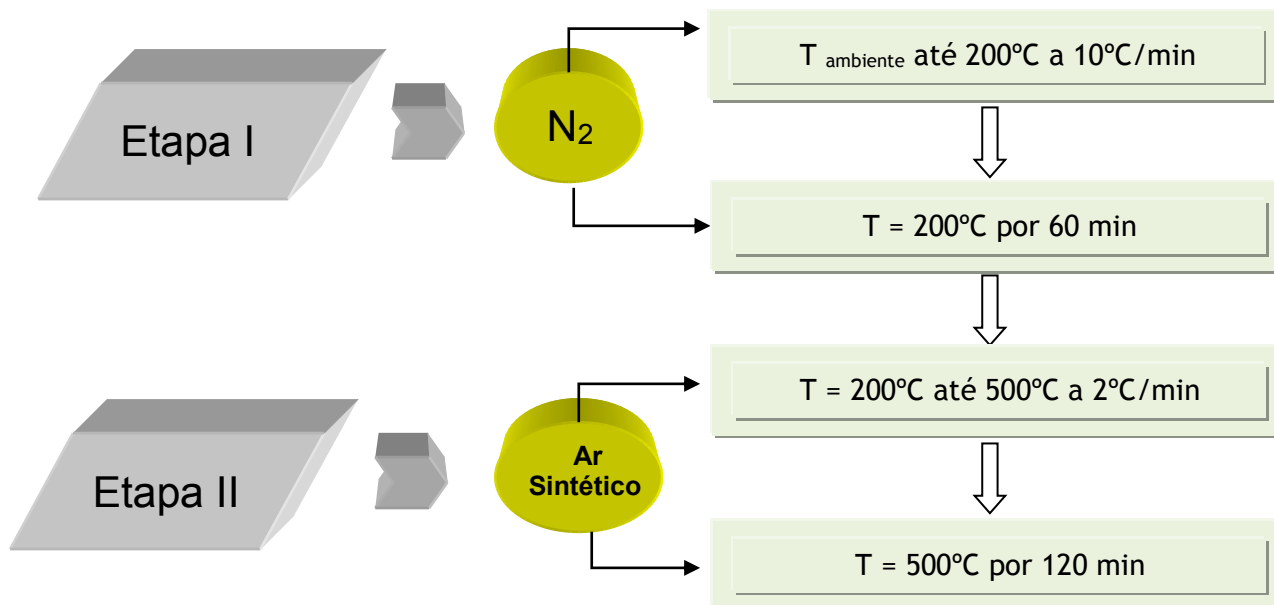


Figura 9. Fluxograma do processo de calcinação.
 Fonte: Laboratório de Novos Materiais (LABNOV) – UFCG

CARACTERIZAÇÕES

Difração de raios-X (DRX)

Foi utilizado o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 3 a 50° .

Análise química através do espectrômetro de raios-X por energia dispersiva (EDX)

Esse ensaio consiste em determinar a composição química do material em termos qualitativo e semiquantitativo. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva - EDX-700 Shimadzu.

Os parâmetros de análise estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Condições de análise pelo EDX

Método	Qual-Quant
Atmosfera:	He
Canais:	Na-Sc, Ti-U
Amostra:	Pó
Forma do Resultado:	Elemento

Fonte. Dados da pesquisa

Análise termogravimétrica (TG/DrTG)

Para o ensaio de termogravimétrica foi utilizado 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 temperatura 30–100 °C, em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e uma taxa de fluxo de 50 mL/min, sob o ar.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise microestrutural realizada através de MEV é utilizada para verificar a morfologia e o tamanho dos cristais. O aparelho utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30 equipado com a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) para a aquisição das micrografias das amostras analisadas. As amostras receberam recobrimento em ouro "SPUTTERING".

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de raios-X

A Figura 10 apresenta o difratograma de raios-X referente à amostra do precursor da zeólita MCM-22 (MCM-22 (P)) sintetizado em laboratório.

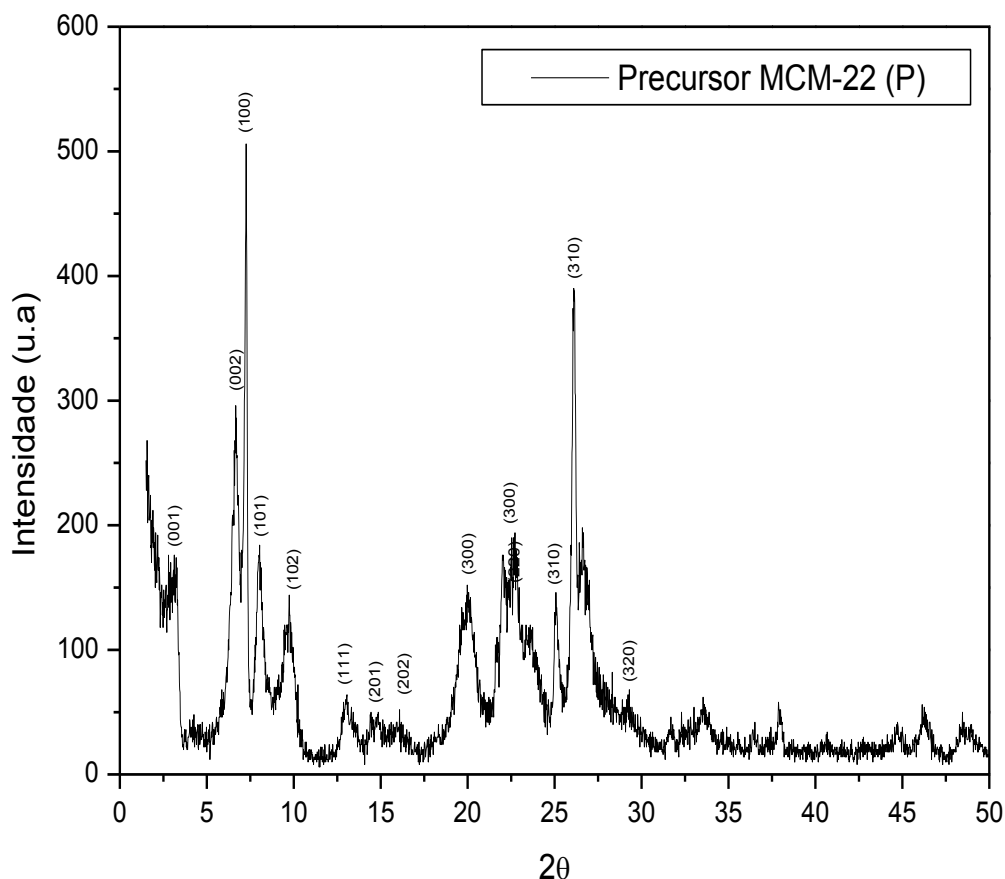


Figura 10. Difratograma do precursor MCM-22 (P)

Fonte. Dados da pesquisa

A partir da difratograma do precursor MCM-22 (P), podemos observar os picos indexados como (001) e (002) que é característico da topologia **MWW** (PERGHER et al. 2003; LEITE, 2007). O mesmo está localizado no material precursor em: $2\theta = 6,68^\circ$ (MCM-22 (P)). A topologia **MWW** presente nos precursores MCM-22 (P) corresponde a uma estrutura lamelar, composta por lamelas de 2,5 nm intercaladas por moléculas da HMI (DÍAZ et al. 2006; PERGHER et al. 2003; LEITE, 2007).

Os dados resultantes dos difratogramas de raios-X dos precursores da zeólita MCM-22 descrito na literatura (LAWTON et al., 1996) e o obtido neste trabalho, denominado precursor MCM-22 (P), são comparados na Tabela 3, comprovando que o material obtido corresponde ao precursor da zeólita MCM-22.

Tabela 3. Comparação dos picos de raios-X entre os precursores da MCM-22 (LAWTON et al., 1996) e os obtidos neste trabalho.

Precursor da MCM-22 (LAWTON et al., 1996)			Precursor MCM-22 (P)		
hkl	2θ	d(Å)	Hkl	2θ	d(Å)
002	6,53	13,53	002	6,68	13,23
100	7,14	12,38	100	7,27	12,16
101	7,94	11,13	101	8,00	11,05
102	9,67	9,14	102	9,77	9,05
111	12,85	6,89	111	13,01	6,80
201	14,70	6,02	201	14,48	6,11
202	15,85	5,59	202	16,10	5,51
300	19,85	4,47	300	20,00	4,44
300	22,53	3,95	300	22,65	3,93
220	24,98	3,57	220	25,08	3,55
310	25,98	3,43	310	26,11	3,41
310	26,56	3,36	310	26,62	3,35
320	29,15	3,06	320	29,27	3,05

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

A Figura 11 apresenta os difratogramas de raios-X referente à amostra zeolítica Na-MCM-22.

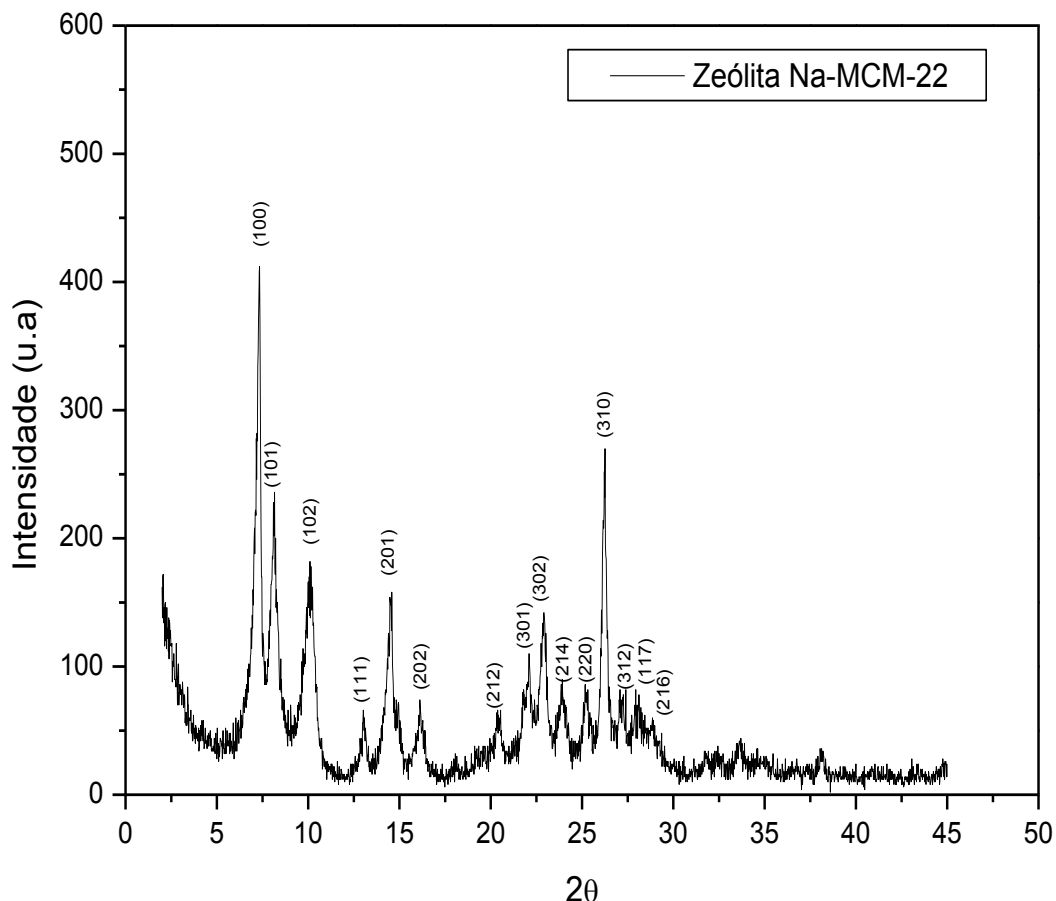


Figura 11. Difratograma da zeólita Na-MCM-22

Fonte. Dados da pesquisa

Os dados resultantes do difratograma de raios-X da zeólita MCM-22 descrita na literatura (LAWTON et al., 1996) e obtida neste trabalho, denominada zeólita Na-MCM-22, são comparados na Tabela 4, comprovando que o material precursor MCM-22 (P), resultou na obtenção do material zeolítico tridimensional MCM-22.

Tabela 4. Comparação dos picos de raios-X entre a zeólita MCM-22 (LAWTON et al., 1996) e os obtidos neste trabalho.

Precursor da MCM-22 (LAWTON et al., 1996)			Zeólita Na-MCM-22		
hkl	2 θ	d(Å)	hkl	2 θ	d(Å)
100	7,17	12,34	100	7,35	12,01
101	8,03	11,02	101	8,14	10,86
102	9,94	8,90	102	10,11	8,74
111	12,89	6,87	111	12,98	6,81
201	14,77	6,00	201	14,56	6,08
202	15,98	5,55	202	16,14	5,50
212	20,28	4,38	212	20,40	4,35
301	21,92	4,06	301	22,07	4,03
302	22,71	3,92	302	22,98	3,87
214	23,76	3,75	214	23,95	3,71
220	25,01	3,56	220	25,25	3,53
310	26,03	3,42	310	26,21	3,40
312	26,98	3,30	312	27,18	3,28
117	27,82	3,21	117	28,01	3,18
216	28,65	3,12	216	28,95	3,08

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

De acordo com Pergher et al, (2003), a calcinação do precursor MCM-22 (P), resultou no desaparecimento dos picos indexados como (001) e (002), que se sobrepõe originando a zeólita Na-MCM-22 representada na Figura 11. Conforme Lawton et al. (1996), após o processo de calcinação os picos (001) e (002) presente no precursor MCM-22 (P) desapareceu tornando-se agudo e sobrepostos aos pico (100) localizados em $2\theta = 7,35^\circ$ na zeólita Na-MCM-22. Este deslocamento para um valor mais elevado de 2θ , bem como o fato desses picos tornarem-se agudos contribui para a diminuição do parâmetro c da cela unitária.

É possível perceber que após o processo de calcinação as amostras em estudo apresentaram picos mais intensos e agudos ocasionando uma pequena mudança no padrão de DRX devido à remoção do material orgânico (HMI) do sistema de poros das amostras precursoras (MOCHIDA et al., 1997).

Segundo He et al. (1998) as diferenças observadas entre os difratogramas de raios-X para os materiais precursores e zeolíticos estão relacionadas à união ordenada entre as camadas lamelares dos precursores durante o procedimento da calcinação. Onde os precursores MCM-22 (P) apresentam-se como uma camada bidimensional com a estrutura porosa hexagonal (Figura 12 (a) e (b)). O sistema tridimensional correspondente a zeólita MCM-22 resulta das ligações na direção c devido à condensação dos grupos OH durante a calcinação do precursor MCM-22 (P) (Figura 12 (c)). Ocorrem ainda mudanças nos valores da distância interplanar (Figura 12(d)) que correspondem aos planos (001), (002), (111), (201), (202), (212), (300), (301), (302) e (312).

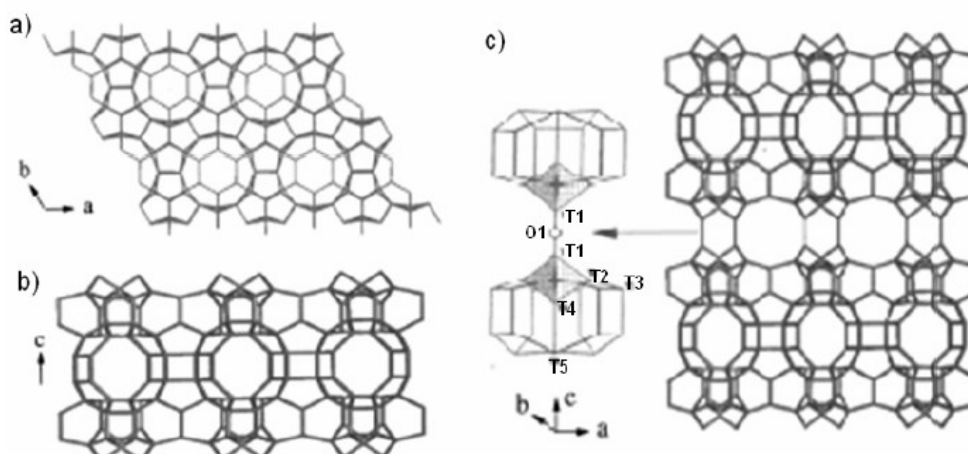


Figura 12. Representação esquemática da camada estrutural da MCM-22: (a) uma folha hexagonal vista ao longo do eixo c , (b) estrutura porosa com janelas com 10 membros, (c) MCM-22 calcinada.

Fonte: Lawton et al. (1998).

Avaliação dos parâmetros cristalográficos obtidos por DRX

Na Tabela 5 são apresentados os parâmetros cristalográficos (parâmetros de rede e volume de cela unitária), obtidos via difração de raios-X, do precursor MCM-22 (P).

Tabela 5. Resultado dos parâmetros cristalográficos obtidos via difração de raios-X do precursor MCM-22 (P).

Precusores	Parâmetros de rede (nm)			Volume da cela unitária (nm) ³
	a	b	c	
MCM-22 (P) (LAWTON et al., 1996)	1,4260	1,4260	2,6800	4,7194
MCM-22 (P)	1,4210	1,4210	2,6464	4,6277

Fontes. Lawton et al. (1996) e dados da pesquisa

O precursor da zeólita MCM-22 possui simetria hexagonal caracterizada pelos parâmetros de cela unitária $a = b \neq c$. Os valores dos parâmetros cristalográficos para o precursor MCM-22 (P) são, $a = b = 1,4210$; $c = 2,6464$.

Comparando os valores dos parâmetros $a = b$, apresentados neste trabalho e os apresentados por Lawton et al. (1996), foi obtido um erro percentual de 0,35%. Em relação ao parâmetro c , o precursor MCM-22 (P) apresenta uma diferença de 1,25%. Os erros apresentados mostram que os parâmetros da cela unitária para os precursores obtidos neste trabalho são próximos aos apresentados por Lawton et al. (1996).

Os valores dos volumes da cela unitária apresentados da Tabela 5 foram calculados através da equação (3) dada abaixo, que é específica para materiais com simetria hexagonal:

$$V = 0,866 * a^2 * c \quad (\text{Equação 3})$$

Na Tabela 6 são apresentados os parâmetros cristalográficos, obtidos via difração de raios-X, na zeólita MCM-22.

Tabela 6. Resultado dos parâmetros cristalográficos obtidos via difração de raios-X do precursor MCM-22 (P).

Precusores	Parâmetros de rede (nm)			Volume da cela unitária (nm) ³
	a	b	c	
MCM-22 (LAWTON et al., 1996)	1,4270	1,4270	2,5160	4,4369
MCM-22	1,4180	1,4180	2,4970	4,3480

Fontes. Lawton et al. (1996) e dados da pesquisa

O deslocamento do pico (002) característico do material precursor MCM-22 (P) para um maior valor de 2θ , tornando-se um pico mais agudo na zeólita MCM-22, resulta na diminuição do parâmetro c da cela unitária, esse parâmetro por sua vez torna-se mais ordenado nesta zeólita. O parâmetro a da cela unitária permanece praticamente constante após a calcinação (LAWTON et al., 1996).

Comparando os parâmetros, apresentados nas Tabelas 5 e 6, relatados por Lawton et al. (1996) e os obtidos neste trabalho é possível perceber que os parâmetros a não sofreram grandes modificações podendo ser considerados praticamente constantes. Entretanto os valores dos parâmetros c foram expressivamente reduzidos conforme o comentário acima.

As Figuras 13, 14 e 15 apresentam os difratogramas de raios-X referente à amostra zeolítica Pt/MCM-22, Ni/MCM-22 e Pt-Ni/MCM-22 respectivamente após processo de troca iônica competitiva e calcinação.

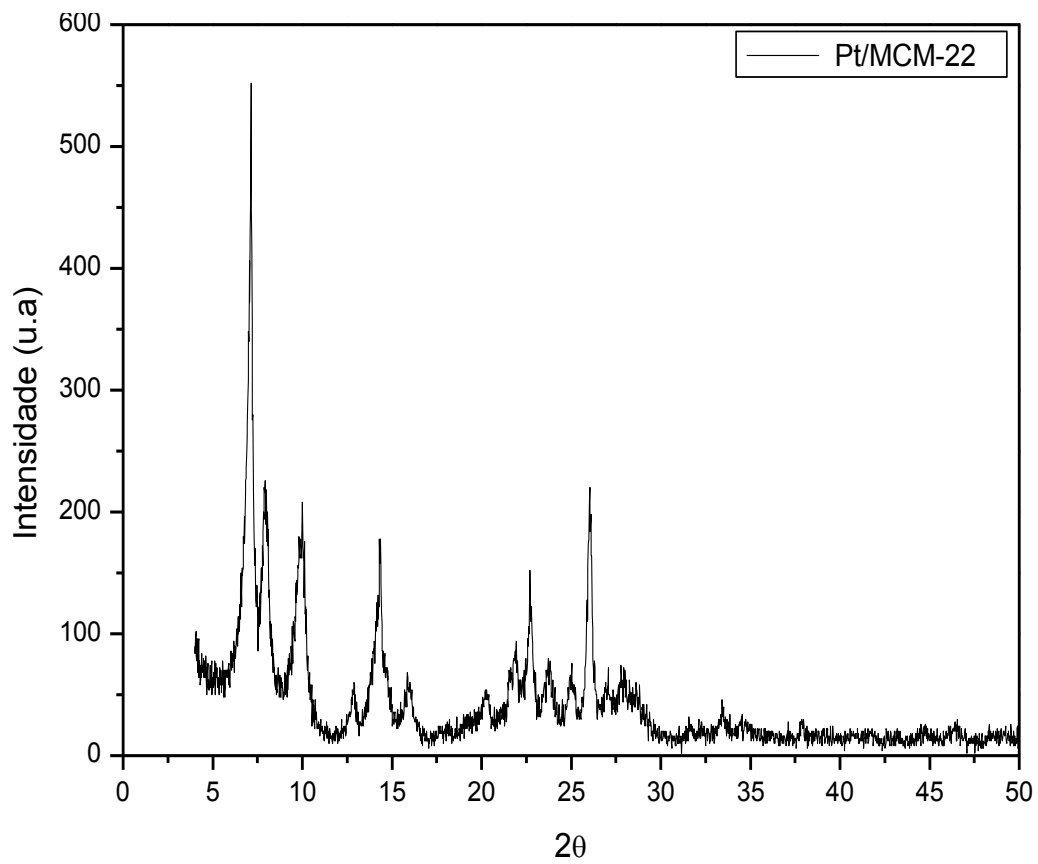


Figura 13. Difratograma do catalisador Pt/MCM-22 após o processo de calcinação
Fonte: Dados da pesquisa

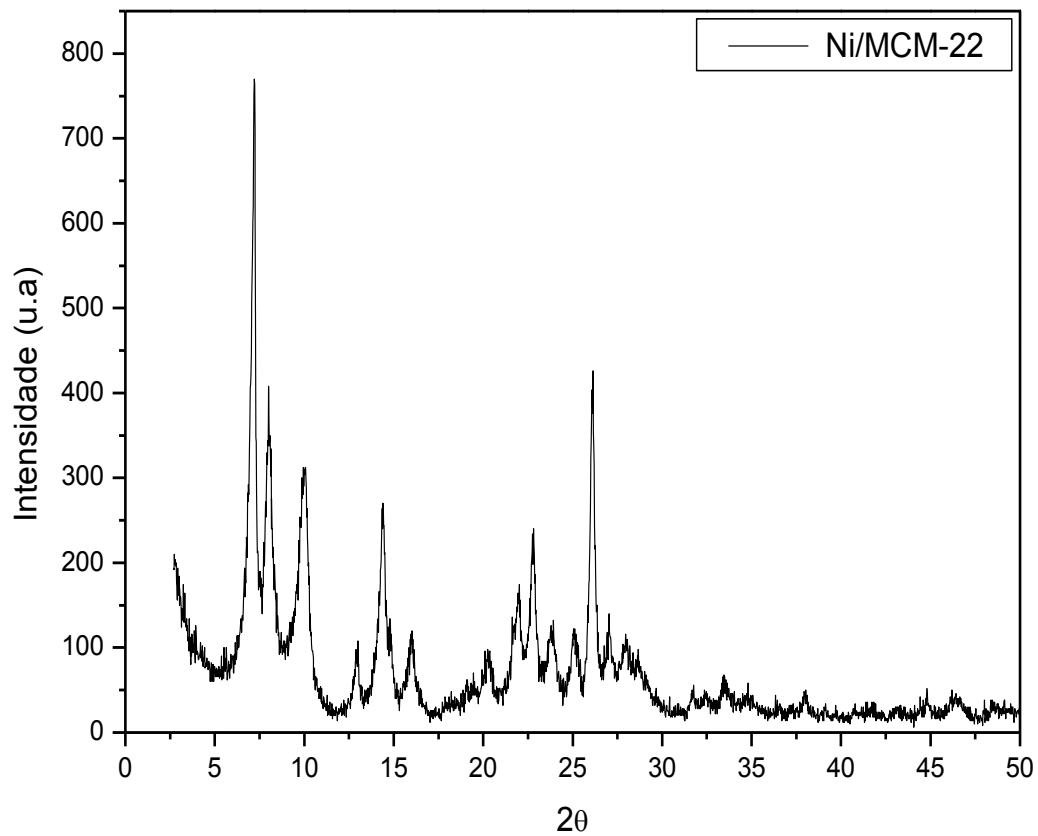


Figura 14. Difratograma do catalisador Ni/MCM-22 após o processo de calcinação
Fonte: Dados da pesquisa

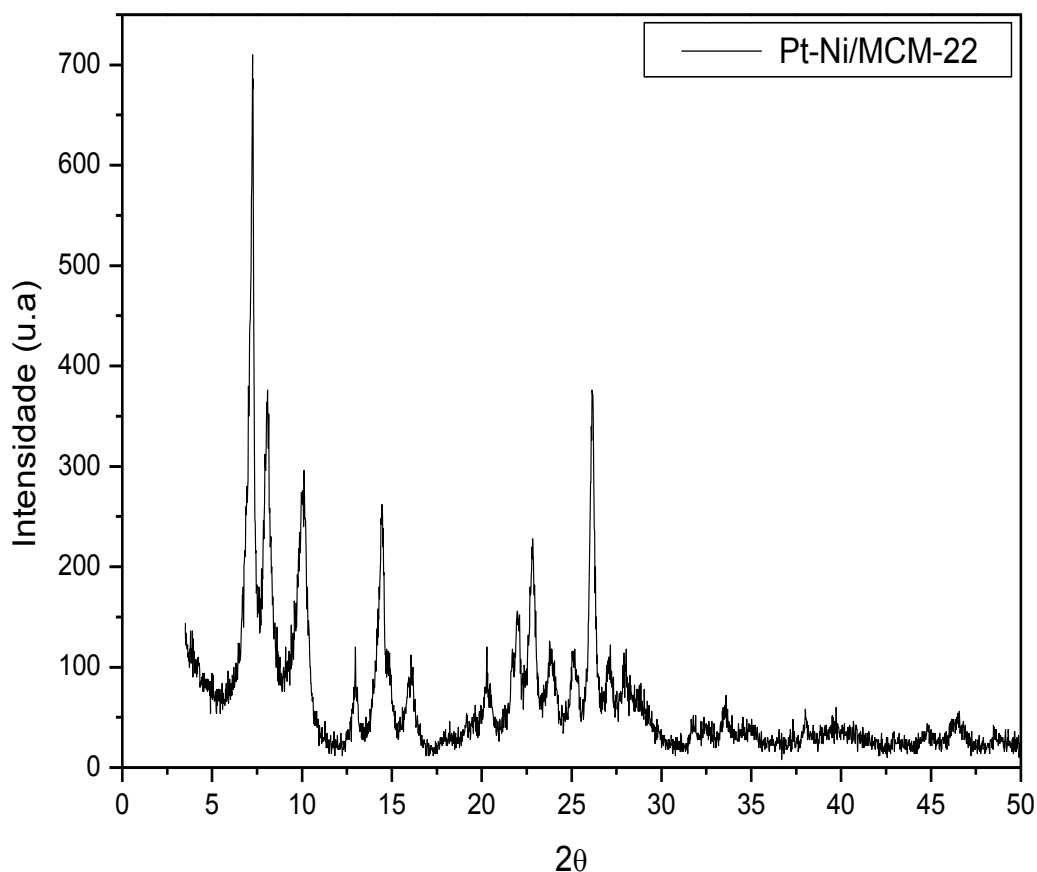


Figura 15. Difratograma do catalisador Pt-Ni/MCM-22 após o processo de calcinação
 Fonte: Dados da pesquisa

Comparando os difratogramas dos catalisadores Pt/MCM-22, Ni/MCM-22 e Pt-Ni/MCM-22 após troca iônica com complexo de tetraminoplatínico $[Pt(NH_3)_4]$, hexaminoníquel $[Ni(NH_3)_6]$ e uma solução com ambos os complexos, após o processo de calcinação (Figuras 13, 14 e 15 respectivamente) com o difratograma da zeólita Na-MCM-22 (Figura 11) foi possível verificar que os picos permaneceram intactos.

Análise química através do espectrômetro de raios-X por energia dispersiva (EDX)

A Tabela 7 apresenta os resultados da análise química do material precursor MCM-22 (P) e zeolítico Na-MCM-22 e do catalisador com de platina sobre o suporte MCM-22 após o processo de troca iônica e calcinação.

Tabela 7. Composição química do material precursor MCM-22 (P), zeolítico Na-MCM-22 e Pt/MCM-22.

Amostras	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	PtO ₂	Impurezas (%)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Precursor MCM-22 (P)	91,646	7,936	--	0,418	11,55
Zeólita MCM-22	91,557	8,061	--	0,383	11,36
Pt/MCM-22	91,128	8,066	0,664	0,142	11,30

Fonte: Dados da Pesquisa

A partir dos dados apresentados na Tabela 7 é possível confirmar que tanto os materiais precursores quanto os materiais zeolíticos apresentaram alto teor de sílica (SiO₂) e baixo teor de alumina (Al₂O₃) na estrutura zeolítica, o que lhes confere uma razão SiO₂/AlO₃ característicos da estrutura **MWW** (LAWTON et al., 1998).

É possível verificar, na Tabela 7, que após a calcinação houve uma pequena redução da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para a zeólita Na-MCM-22 essa razão permaneceu praticamente constante. Este fato encontra-se de comum acordo com a literatura (PERGHER et al., 2003), uma vez que após a calcinação as razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ podem ser consideradas praticamente constantes, ou podem ser submetidas a pequenas reduções (MARQUES et al., 1999).

Após o processo de troca iônica competitiva da platina na MCM-22 é possível verificar a sua presença através do teor do óxido de platina (PtO_2) presente na amostra. Pode-se verificar que os percentuais de impurezas foram decrescentes à medida que o catalisador Pt/MCM-22 foi obtido, resultando assim em um material mais puro.

Análise termogravimétrica (TG/DrTG)

Segundo a literatura (MARQUES, 2000; RAVISHANKAR et al., 2005) as perdas mássicas para a zeólita MCM-22 realizam-se em três eventos, descritos abaixo:

- Abaixo de 150 °C correspondente à dessorção água.
- Entre 150 °C tem-se a remoção da maioria da hexametilenimina (HMI), que pode ser dividida em duas regiões: 150 °C - 401 °C (baixa temperatura) e 401 °C - 550 °C (alta temperatura).
- Acima de 550 °C observa-se desidroxilação e partes ainda presentes do direcionador ou de resíduos de sua composição.

Os eventos em baixas e altas temperaturas estão relacionados às moléculas/ions da HMI na intercamada e nos sistemas de canais (LAWTON et al., 1996).

As curvas da análise termogravimétrica para o material precursor MCM-22 (P) é mostrada na Figura 16.

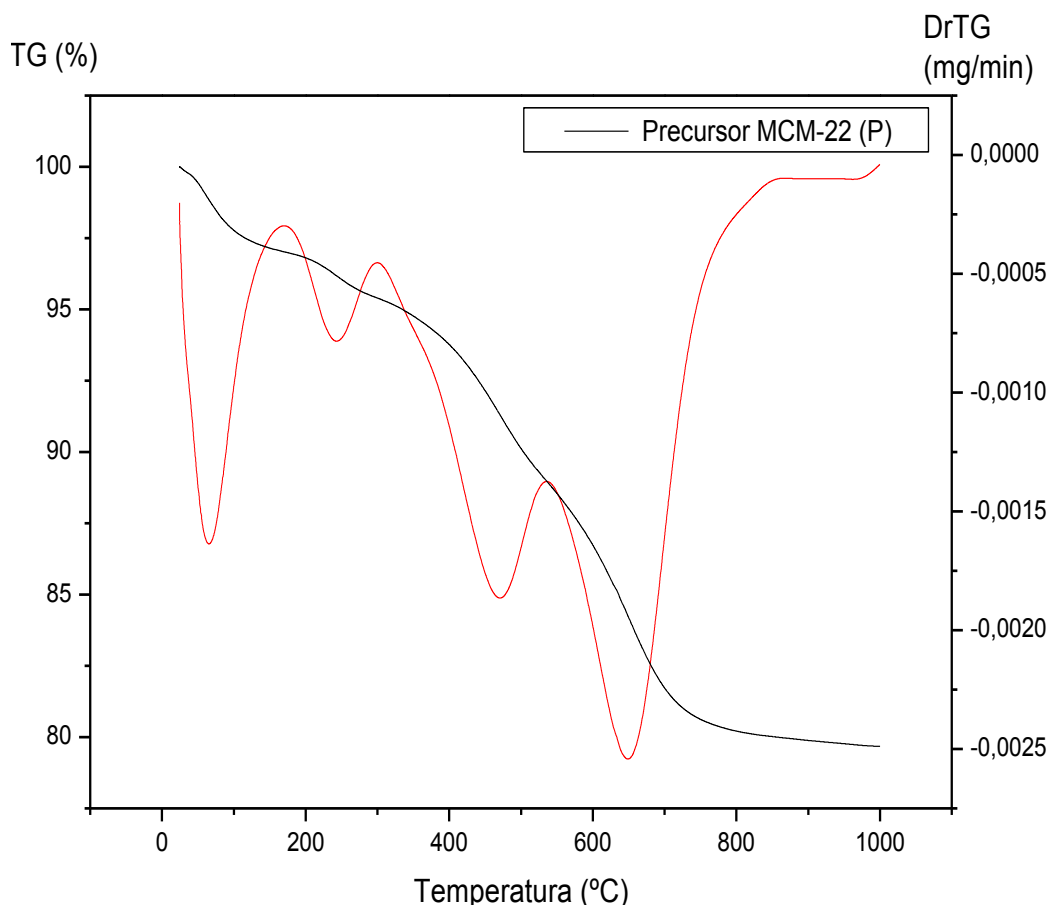


Figura 16. Curva de análise termogravimétrica (TG) e sua derivada para o precursor MCM-22 (P).
Fonte. Dados da pesquisa.

Verifica-se que a amostra apresenta três eventos de perdas mássicas conforme relatadas por Marques (2000) e Ravishankar et al. (1995).

Para o precursor MCM-22 (P) os intervalos de perdas mássicas destacados foram:

- 2,95 % (até 167 °C) correspondente a dessorção de água, que referente à ocupação dos poros por molécula do direcionador (MARQUES et al., 1999).
- 1,66 % (174 - 300 °C) e 6,87 % (300 - 540 °C) referente à perda da matéria orgânica e água procedente da condensação dos grupos silanóis.
- 9,95 % (540 - 855 °C) associada à remoção da matéria orgânica residual.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A micrografia, obtida a partir da microscopia eletrônica de varredura, referente à zeólita Na-MCM-22, está apresentada na Figura 17.

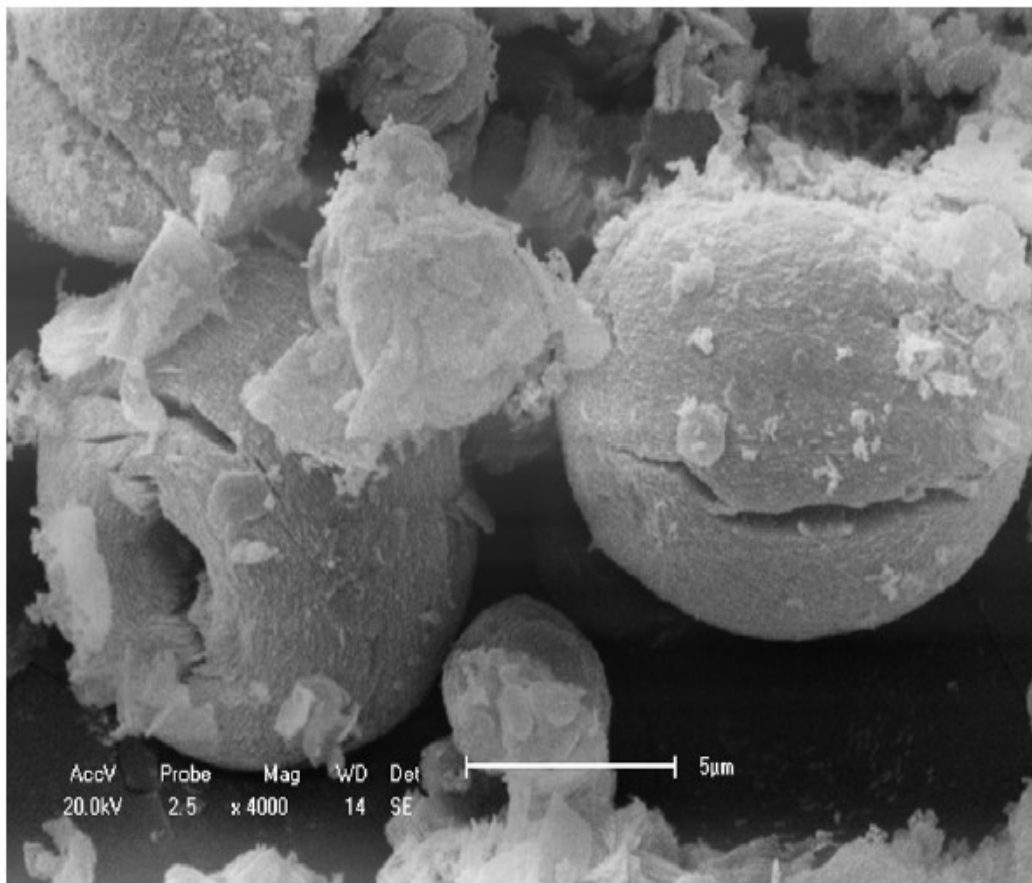


Figura 17. Micrografia da zeólita Na-MCM-22.
Fonte. Dados da pesquisa

A MCM-22 é uma zeólita sintética cristalizada como placas (lamelas) de espessura muito fina (LAWTON et al., 1996).

A zeólita Na-MCM-22 (Figura 15) apresenta uma morfologia, cujas partículas finas crescem na forma de estruturas esféricas, resultante da aglomeração dessas partículas, com uma depressão na região central. De acordo com Ravishankar et al., (2005) essas esferas são perfeitamente definidas com aproximadamente 11 μm de diâmetro, algumas exibindo uma fratura ao longo da linha central *c*, devido à eliminação do direcionador orgânico (HMI) durante a calcinação (MARQUES et al., 1999).

CONCLUSÕES

A síntese estática de precursores zeolíticos lamelares conhecidos como MCM-22 (P) é possível para um período de 10 dias a 150 °C. Este precursor foi identificado pelos difratogramas de Raios-X, especialmente os picos (001) e (002) que representa um composto lamelar. Este material quando submetido ao processo de calcinação, resultou num material cristalino e puro, a zeólita MCM-22, onde os padrões de difração de raios-X apresentaram uma melhor definição dos picos característicos.

Após a incorporação dos metais (Pt, Ni e Pt-Ni) foi possível observar a partir dos difratogramas que não houve alteração nos picos característicos.

Através do EDX foi possível confirmar que os precursores MCM-22 (P), a zeólita Na-MCM-22 e o catalisador Pt/MCM-22 apresentam altos teores de sílica, quando comparado com outras espécies que estão presentes no material analisado.

A partir dos resultados obtidos por análises termogravimétrica do precursor MCM-22 (P) foi possível observar uma perda de massa total de 18,87 %, atribuída ao material orgânico estrutural da HMI que é provavelmente distribuído entre uma região interlamelar e os canais sinusoidais.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica. Agradecemos ao Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela-Diaz e ao Dr. Kleber Ricardo de Oliveira Pereira (Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais (PMT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP) pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUILAR, J.; PERGHER, S.B.C.; DETONI, C.; CORMA, A.; MELO, F.V.; SASTRE, E. Alkylation of biphenyl with propylene using MCM-22 and ITQ-2 zeolites **Catalysis Today**, v. 133–135, p. 667-672, 2008.
- ALBUQUERQUE, A.; MARCHESE, L.; LISI, L.; PASTORE, H.O. [V,Al]-MCM-22: A novel acid/redox bifunctional molecular sieve. **Journal of Catalysis**, v. 241, p. 367–377, 2006.
- AZEVEDO, V.; CARDOSO, D.; ROSSI, S. A. C.; YOSHIOKA, C. M. N. **Estudo de catalisadores bifuncionais Pt-Co e Pt-Cu/Hbea na isomerização do n-hexano usando ativação rápida**. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 15, 2007. São Carlos. Anais de Eventos da UFSCar, v. 3, p. 398, 2007.
- BAERLOCHER, C.; MÉIER, W. M.; OLSON, D. H. **Atlas of Zeolite Framework Types**, 5th ed. (revised), Elsevier, London, 2001.
- BARSI, F. V. **Isomerização de n-hexano sobre Pt-Ni/USY empregando zeólita com alto teor de Al**. São Carlos, 132 p., Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, 2005.
- CHOI, S.; CORONAS, J.; LAI, Z.; YUST, D.; ONORATO, F.; TSAPATSIS, M. Fabrication and gas separation properties of polybenzimidazole (PBI)/nanoporous silicates hybrid membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 316, p. 145-152, 2008.
- DELITALA, C.; CADONI, E.; DELPIANO, D.; MELONI, D.; MELIS, S.; FERINO, I. Liquid-phase thiophene adsorption on MCM-22 zeolite and activated carbon. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 110, p. 197-215, 2008.
- DÍAZ, U.; FORNÉS, V.; CORMA, A. On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites. **Microporous and Mesoporous**, v.90, p.73-80, 2006.
- FRENHANI, G. N. **Formação de híbridos e compósitos a partir de peneiras moleculares**. Campinas, 102 p., Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, 2002.
- GIANNETTO, G. P. **Zeólitos: características, propriedades y aplicaciones industriales**. Caracas: Innovación Tecnología, 1990.
- HE, Y. J.; NIVARTHY, G. S.; EDER, F.; SESHAN, K.; LERCHER, J. A. Synthesis, characterization and catalytic activity of the pillared molecular sieve MCM-36. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.25, p.207-224, 1998.
- KUMAR, G.S.; SARAVANAMURUGAN, S.; HARTMANN, M.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. Synthesis, characterisation and catalytic performance of HMCM-22 of different silica to alumina ratios. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 272, p. 38-44, 2007.
- LAWTON, S. L.; FUNG, A. S.; KENNEDY, G. J.; ALEMANY, L. B.; CHANG, C., D.; HATZIKOS, G. H.; LISSY, D. N.; RUBIN, M. K.; TIMKEN, H.-K.C.; STEUERNAGEL, S.; WOESSNER, D. E. Zeolite MCM-49: A Three-Dimensional MCM-22 Analogue Synthesized by *in Situ* Crystallization. **Journal of Physical and Chemical**, v.100, p.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**, v.23, p.109-117, 1998.
- LEITE, R. C. N. **Desenvolvimento de zeólitas do tipo MCM-22 destinadas a serem utilizadas como aditivos em catalisadores de FCC**. Campina Grande, 89 p., Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande, 2007.
- LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro. CETEM/CNPq, 1995.
- MARQUES, A. L. S. **Preparação de MCM-22 em sistemas estático e agitado**. Campinas, 144 p., Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, 2000.
- MARQUES, A. L. S.; MONTEIRO, J. L. F.; PASTORE, H. O. Static crystallization of zeolites MCM-22 and MCM-49. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 32, p.131-145, 1999.

MARTINS, G. S. V. **Desenvolvimento de catalisadores Ni-Pt/ Mordenita destinados a reação de isomerização do n-hexano.** Campina Grande, 74 p., Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande, 2006.

MASCARENHAS, A. J. S. **Utilização dos catalisadores zeolíticos Fe-, Co- e Cu-MCM-22 na decomposição dos óxidos de nitrogênio.** Campinas, 236 p., Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, 2004.

MIHÁLYI, R.M.; LÁZAR, K.; KOLLÁR, M.; LÓNYI, F.; PÁL-BORBÉLY, G.; SZEGEDI, Á. Structure, acidity and redox properties of MCM-22 ferrisilicate. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 110, p. 51-63, 2008.

MOCHIDA, I.; EGUCHI, S.; HIRONAKA, M.; NAGAO, S.; SAKANISHI, K.; WHITEHURST, D. D. The effects of seeding in the synthesis of zeolite MCM-22 in the presence of hexamethyleneimine. **Zeolites**, v.18, p.142-151, 1997.

PADILHA, J. F., GRAU, J. M., SILVA, A. M. C., PONTES, L. A. M. e YORI, J. C. **Isomerização-craqueamento de n-decano sobre Pt/WO_x-ZrO₂ em Micro-Reactor Berty.** In: Simpósio Ibero-americano de Catálise, 19, México, 2004.

PEGUIN, R. P. S. **Síntese e caracterização de catalisadores Cu e Co/ZSM-5 – avaliação catalítica na redução de NO com propano ou metano.** São Carlos, 136 p., Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, 2002.

PERGHER, S. B. C.; CORMA, A.; FORNÉS, V. Preparación y caracterización de la zeolita MCM-22 y de su precursor laminar. **Química Nova**, v.26, p.795-802, 2003.

PETERSEN, O. V.; GIESTER, G.; BRANDSTATTER, F.; NIEDERMAYR G. Nabesite, Na₂BeSi₄O₁₀, a new mineral species from the Ilimaussaq alkaline complex, South Greenland. **Can. Mineral.** v. 40, p. 173, 2002.

RAVISHANKAR, R.; LI, M. M.; BORGNA, A. Novel utilization of MCM-22 molecular sieves as supports of cobalt catalysts in the Fischer–Tropsch synthesis. **Catalysis Today**, v.106, p.149-153, 2005.

RUBIN, M. K.; CHU, P. **Patente Americana 4954325**, 1990.

TREESUKOL, P.; SRISUK, K.; LINTRAKUL, J. E.; TRUONG, T. Nature of the Metal-Support Interaction in Bifunctional Catalytic Pt/H-ZSM-5 Zeolite, **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p.11940-11945, 2005.

YOSHIOKA, C. M. N. **Influência do método de preparação de catalisadores bifuncionais, Pt-Ni/HUSY, na isomerização do n-hexano.** São Carlos, 131 p., Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, 2008.