



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DESENVOLVIMENTO DE ZEÓLITAS DO TIPO MCM-22 DESTINADAS
A SEREM UTILIZADAS COMO ADITIVOS EM CATALISADORES DE
FCC**

ROMULO CHARLES NASCIMENTO LEITE

Campina Grande - PB
Julho – 2007

Romulo Charles Nascimento Leite

**DESENVOLVIMENTO DE ZEÓLITAS DO TIPO MCM-22 DESTINADAS
A SEREM UTILIZADAS COMO ADITIVOS EM CATALISADORES DE
FCC**

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

Área: Catálise Heterogênea.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Campina Grande - PB

Julho – 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

L533d

2007 Leite, Rômulo Charles Nascimento.

Desenvolvimento de zeólitas do tipo MCM-22 destinadas a serem utilizadas como aditivos em catalisadores de FCC / Rômulo Charles Nascimento Leite. — Campina Grande: 2007.

89f. : il.

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

Referências.

Orientadora: Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues.

1. Zeólita MCM-22. 2. Aditivos. 3. FCC. 4. Síntese Dinâmica. 5. Síntese Estática. I. Título.

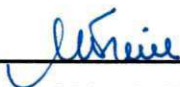
CDU 549.67(043)

**DESENVOLVIMENTO DE ZEÓLITAS DO TIPO MCM-22 DESTINADAS
A SEREM UTILIZADAS COMO ADITIVOS EM CATALISADORES DE
FCC**

ROMULO CHARLES NASCIMENTO LEITE

Dissertação defendida e aprovada em, 23 / 07 / 2007, pela banca
examinadora constituída por:

BANCA EXAMINADORA



Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues (Orientadora) – UAEQ/UFMG



Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves (Examinador Interno) - UAEQ/UFMG



Prof. Dr. Vimário Simões Silva (Examinador Interno) - UAEQ/UFMG



Dr. Lam Yiu Lau (Examinador Externo) - CENPES/PETROBRAS

Campina Grande – PB

Julho - 2007.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus por seu amor e fidelidade para comigo em todos os momentos de minha vida.

Aos meus pais, Argemiro e Josefa, por serem meus idealizadores.

Aos meus irmãos, Romero, Rosângela e Rose, por dedicação e ajuda em todos os momentos de minha vida.

A minha namorada, Fernanda, por seu amor, paciência e auxílio em todos os momentos.

Aos meus companheiros de laboratório por toda a ajuda e dedicação para a realização deste trabalho, em especial a Bianca por toda confiança e auxílio.

A minha orientadora, por sua dedicação e respeito, ajudando-me na aquisição de valores não apenas acadêmicos e sim para a construção de um verdadeiro profissional.

AGRADECIMENTOS

A Deus, fundamentalmente, por ter cumprido suas promessas que me fortaleceram, não deixando que eu jamais desistisse diante de qualquer adversidade.

Aos meus pais e irmãos, em especial a minha mãe Josefa e a minha irmã Rose por oferecerem total dedicação e apoio nos momentos mais difíceis no intuito de proporcionar-me um futuro melhor.

A minha namorada Fernanda Almeida, que se mostrou uma companheira fiel nos momentos mais turbulentos, permanecendo sempre ao meu lado.

A minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Meiry Gláucia Freire Rodrigues, pelo apoio, paciência, dedicação, perseverança e credibilidade, que me proporcionaram uma orientação digna e confiável refletida em diversas oportunidades de sucesso em minha carreira acadêmica.

Aos professores do curso de Engenharia Química que colaboraram para minha formação ética e profissional.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande pela oportunidade de realizar o curso de mestrado. Especialmente, agradeço ao professor Luis Gonzaga (Coordenador) e Romildo Brito por seu profissionalismo e ao chefe da Unidade Acadêmica de Engenharia Química, José Jailson Nicácio Alves, por sua dedicação e empenho em sempre nos ajudar.

A Agência Nacional de Petróleo (ANP) e ao Programa de Recursos Humanos da ANP (PRH-25) pelo apoio financeiro. Em especial, ao Prof.^o Dr.^o Francisco Antônio Morais de Souza (Coordenador), pelo seu excelente trabalho

desempenhado a frente desta instituição e por sempre contribuir diretamente na nossa formação ética e profissional; a Luciana Amorim (Pesquisadora Visitante) por seu esforço e dedicação, como também aos funcionários Ana Maria Pires e Anchieta B. Queiroz.

Aos professores José Jailson Nicácio Alves, Vimário Simões Silva e ao pesquisador Lam Yiu Lau pela boa vontade em participarem da minha banca.

Aos pesquisadores Ricardo D. M. Pimenta (Petrobras/CENPES) e Marcelo M. Pereira (UFRJ), assim como as suas equipes de trabalho, pela colaboração e contribuição na execução deste trabalho.

A Kleberson Ricardo (USP-SP) pela ajuda na realização da caracterização de algumas amostras.

Aos amigos e companheiros do Laboratório de Catálise, Alfredina, Wellington, Arthur, Geovana, Otávia, Cláudia, enfim a todos que fazem parte deste laboratório. De forma especial quero agradecer a Bianca que se mostrou uma grande amiga e excelente colaboradora em todos os momentos de execução deste trabalho.

A todos os funcionários da Universidade Federal de Campina Grande, em especial aos da Unidade Acadêmica de Engenharia Química, a Maricé, Eranildo, Selma, Sr. João e Cajá por seus serviços prestados.

Aos meus amigos Adriano Almeida, Adriano Elísio, Eddy, Valmir, Débora, Moacir e Ingrid pelo companheirismo.

Finalmente a todas as pessoas que se mostraram amigas e contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

É maravilhoso chegar ao fim de uma grande jornada e poder dizer:

“Até aqui o Senhor Jesus tem nos ajudado e cuidado de nós de forma justa e fiel”.

RESUMO

Os aditivos são introduzidos no catalisador de FCC para craquear os hidrocarbonetos pesados, aumentar a octanagem da gasolina e/ou formar olefinas leves. A zeólita MCM-22, devido sua forma estrutural, quando utilizada como aditivo pode ser comparada a zeólita ZSM-5. A zeólita MCM-22 foi sintetizada preparando-se inicialmente os materiais precursores através de dois tratamentos hidrotérmicos distintos, dinâmico e estático. Os precursores foram caracterizados por DRX, EDX, TG/DrTG e FT-IR, e foram calcinados, em forno mufla a 650 °C obtendo-se as zeólitas (Na-MCM-22), as quais foram caracterizadas por DRX, EDX e MEV. Para obter a zeólita na forma ácida (H-MCM-22) foi realizada uma troca iônica com o cloreto de amônio (NH₄Cl) e, posteriormente, calcinada sob fluxo de N₂ e ar sintético a 500 °C. Estas zeólitas foram caracterizadas por Adsorção Física de N₂ (Método B.E.T.) e reação modelo de craqueamento do n-hexano. Foram realizados testes de desativação hidrotérmica em mufla a 800 °C por 5 horas em uma atmosfera rica em vapor de água. Os resultados obtidos por DRX, EDX, TG/DrTG e FT-IR, mostraram que, independentemente do tipo de tratamento hidrotérmico utilizado, as características apresentaram-se similares. As micrografias apresentaram diferenças quanto à morfologia das partículas formadas, devido ao tipo de tratamento hidrotérmico utilizado. Através dos resultados de Adsorção Física de N₂ (Método B.E.T) foi possível verificar que a zeólita H-MCM-22 método dinâmico apresentou características texturais superiores a zeólita H-MCM-22 método estático. Os testes realizados pela reação modelo de craqueamento do n-hexano revelaram que as amostras não desativadas das zeólitas H-MCM-22, métodos dinâmico e estático, apresentaram maiores conversões globais em relação às amostras desativadas hidrotérmicamente em mufla a 800 °C por 5 horas em uma atmosfera rica em vapor de água, indicando a ação degenerativa da desaluminização. Com base nos testes de desativação foi possível concluir que as zeólitas MCM-22, obtidas através dos métodos dinâmico e estático, apresentaram boa estabilidade hidrotérmica indicando serem materiais promissores para serem utilizados como aditivos em catalisadores de FCC.

Palavras-chave: Zeólita MCM-22, Aditivos, FCC, Síntese Dinâmica, Síntese Estática.

ABSTRACT

The additives are introduced in the FCC catalyst to crack the heavy hydrocarbons, to increase the gasoline octane number and/or to form lighter olefins. The MCM-22 zeolite, due to its framework form, when used like additive it can be compared with the ZSM-5 zeolite. The MCM-22 zeolite was synthesized preparing initially, the precursor materials, through two different hydrothermal treatments, dynamic and static ones. The precursors were characterized by XRD, EDX, TG/DrTG and FTIR, and they were calcined, in oven muffle to 650 °C being obtained the (Na-MCM-22) zeolites, which they were characterized by XRD, EDX and SEM. To obtain the zeolite in the acid form (H-MCM-22) it was realized an ionic exchange with the ammonium chloride (NH₄Cl) and, subsequent, calcination under N₂ and synthetic air flow at 500 °C. These zeolites were characterized by Physical Adsorption of N₂ (B. E. T. Method) and n-hexane cracking model reaction. Tests of hydrothermal deactivation were realized in muffle to 800 °C for 5 hours in a rich atmosphere in water steam. The results obtained by XRD, EDX, TG/DrTG and FTIR, showed that, independent of the kind of the hydrothermal treatment used, the characteristics were similar. The micrographs presented some differences in relation to the morphology of the formed particles, due the kind of the hydrothermal treatment used. Through the results of Physical Adsorption of N₂ (B.E.T. method) it was possible to verify that the H-MCM-22 zeolite obtained by the dynamic method presented textural characteristics superior to H-MCM-22 zeolite obtained by the static method. The tests realized by the n-hexane cracking model reaction revealed that the not deactivated samples of the H-MCM-22 zeolite, obtained by the dynamic and static methods, presented higher global conversions in relation to the hydrothermally deactivated samples in muffle to 800 °C for 5 hours in a rich atmosphere in water steam, indicating the degenerative action of the dealumination. With base in the deactivation tests was possible to conclude that the MCM-22 zeolites, obtained through the dynamic and static methods, presented good hydrothermal stability indicating to be promising materials to be used like additives in FCC catalysts.

Key-Words: MCM-22 zeolite, Additive, FCC, Dynamic Synthesis, Static Synthesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Formação das estruturas Y e A a partir de tetraedros TO_4	21
Figura 2: Representação esquemática estrutural da zeólita MCM-22	28
Figura 3: Visualização tridimensional das cavidades e dos canais internos da zeólita MCM-22	29
Figura 4: Estrutura lamelar individual da estrutura MWW	31
Figura 5: (a) Representação esquemática da zeólita MCM-22 (MWW); (b) a grande cavidade MWW, no centro da representação (a) e (c) a pequena unidade de construção indicando os sítios T cristalograficamente distintos	31
Figura 6: Esquema de uma unidade de FCC	41
FIGURA 7: Fluxograma do processo de calcinação	48
Figura 8: Fluxograma geral das etapas realizadas para o desenvolvimento desta dissertação	52
Figura 9: Difratograma do precursor MCM-22 (P) método dinâmico	55
Figura 10: Difratograma da zeólita Na-MCM-22 método dinâmico	55
Figura 11: Difratograma do precursor MCM-22 (P) método estático	56
Figura 12: Difratograma da zeólita Na-MCM-22 método estático	56
Figura 13: Representação esquemática da camada estrutural da MCM-22 (He <i>et al</i> , 1998): (a) uma folha hexagonal vista ao longo do eixo c , (b)	

estrutura porosa com janelas com 10 membros, (c) MCM-22 calcinada	59
Figura 14: Ilustração esquemática das duas camadas da zeólita MCM-22 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” formam a supercavidade. Para maior clareza, somente os átomos T são mostrados	62
Figura 15: Curva de análise termogravimétrica (TG) e sua derivada para o precursor MCM-22 (P) método dinâmico	65
Figura 16: Curva de análise termogravimétrica (TG) e sua derivada para o precursor MCM-22 (P) método estático	65
Figura 17: Espectro (FT-IR) para o precursor MCM-22 (P) método dinâmico ..	68
Figura 18: Espectro (FT-IR) para o precursor MCM-22 (P) método estático	68
Figura 19: Micrografia da zeólita Na-MCM-22 método dinâmico	70
Figura 20: Micrografia da zeólita Na-MCM-22 método estático	70

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Fórmula química por cela unitária das zeólitas	26
Equação 2. Composição química da cela unitária da MCM-22	30
Equação 3. Volume da cela unitária com estrutura hexagonal	60

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Classificação das zeólitas em relação ao tamanho dos poros	26
TABELA 2: Condições de análises pelo EDX	49
TABELA 3: Comparação dos picos de raios-X entre os precursores da MCM-22 (Lawton <i>et al.</i> , 1996) e os obtidos neste trabalho	53
TABELA 4: Comparação dos picos de raios-X entre as zeólitas MCM-22 (Lawton <i>et al.</i> , 1996) e as obtidas neste trabalho	54
TABELA 5: Resultado dos parâmetros cristalográficos obtidos via difração de raios-X dos precursores MCM-22 (P) método dinâmico e MCM-22 (P) método estático	59
TABELA 6: Resultado dos parâmetros cristalográficos obtidos via difração de raios-X das zeólitas Na-MCM-22 método dinâmico e Na-MCM-22 método estático	61
TABELA 7: Composição química dos materiais precursores MCM-22 (P) método dinâmico e MCM-22 (P) método estático e zeolíticos Na-MCM-22 método dinâmico e Na-MCM-22 método estático	63
TABELA 8: Análise textural das zeólitas H-MCM-22 método dinâmico e H-MCM-22 método estático antes e após a desativação hidrotérmica	72
Tabela 9: Valores das conversões globais apresentada pelas amostras da zeólita H-MCM-22 método dinâmico, antes e após a desativação hidrotérmica, no decorrer do tempo de reação do craqueamento do n-hexano	74
Tabela 10: Valores das conversões globais apresentada pelas amostras da zeólita H-MCM-22 método estático, antes e após a desativação hidrotérmica, no decorrer do tempo de reação do craqueamento do n-hexano	75
Tabela 11: Valores das conversões globais apresentada pelas amostras da zeólita H-ZSM-5, antes e após a desativação hidrotérmica, no decorrer do tempo de reação do craqueamento do n-hexano	76

LISTA DE ABREVIATURAS

DRX - Difração de raios-X

DrTG - Derivada da curva de termogravimetria

EDX - Espectrômetro de raios-X por energia dispersiva

FCC - Craqueamento catalítico em leito fluidizado

GLP - Gás liquefeito do petróleo

FT-IR - Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier

HMI - Hexametilenoimina

HMI⁺ - Hexametilenoimina protonada

H-USY - Zeólita Y ultraestabilizada na forma protônica

H-REY - Zeólita Y trocada ionicamente com terras raras na forma protônica

H-REUSY - Zeólita Y ultraestabilizada trocada ionicamente com terras raras na
forma protônica

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MWW - Mobil Twenty Two

rpm - Rotação por minuto

TG – Termogravimetria

u.b.c. - Unidades básicas de construção

LISTA DE SIGLAS

CENPES - Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras

CTGás - Centro de Tecnologia do Gás Natural

EPUSP - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

IZA - International Zeolite Association (Associação internacional de zeólita)

Labnov - Laboratório de Novos Materiais

LACCO – Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (Laboratório de Catálise em Química Orgânica)

LEMa - Laboratório de Engenharia de Materiais

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Justificativa	19
1.2 Objetivos	19
<i>1.2.1 Objetivo geral</i>	19
<i>1.2.2 Objetivos específicos</i>	19
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1 Zeólitas	21
<i>2.1.1 Propriedades e utilização das zeólitas</i>	22
<i>2.1.2 Síntese de zeólitas</i>	23
<i>2.1.3 Classificação das zeólitas</i>	25
2.2 Zeólita MCM-22	26
<i>2.2.1 Estrutura zeolítica MCM-22</i>	27
<i>2.2.2 Síntese da zeólita MCM-22</i>	34
2.3 Reações modelos	37
2.4 O processo de FCC	38
3 MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 Etapa 1: Síntese dos materiais zeolíticos MCM-22	43
<i>3.1.1 Síntese dinâmica do precursor MCM-22 (P)</i>	43
<i>3.1.2 Síntese estática do precursor MCM-22 (P)</i>	44
<i>3.1.3 Distinção entre os métodos de síntese dinâmica e estática</i>	45
<i>3.1.4 Obtenção da zeólita Na-MCM-22</i>	45
<i>3.1.5 Troca iônica da forma sódica (Na-MCM-22) para a forma amoniacal (NH₄-MCM-22)</i>	46
<i>3.1.6 Tratamento térmico para obtenção da zeólita H-MCM-22 (métodos dinâmico e estático)</i>	47
3.2 Etapa 2: Caracterizações das amostras MCM-22	48
<i>3.2.1 Difração de raios-X (DRX)</i>	48
<i>3.2.2 Análise química através do espectrômetro de raios-X por energia</i>	

<i>dispersiva (EDX)</i>	49
3.2.3 Análise termogravimétrica (TG/DrTG)	49
3.2.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	50
3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
3.3 Etapa 3: Desativação sobre vapor de água a 800 °C	50
3.3.1 Adsorção física de N₂ (método de BET)	51
3.3.2 Reação modelo de craqueamento do n-hexano	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1 Difração de raios-X	53
4.1.1 Avaliação dos parâmetros cristalográficos obtidos por DRX	59
4.2 Análise química através do espectrômetro de raios-X por energia dispersiva (EDX)	63
4.3. Análises Termogravimétricas (TG/DrTG)	64
4.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	67
4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	69
4.6 Adsorção física de N₂ (método BET)	71
4.7 Reação modelo de craqueamento do n-hexano	74
5 CONCLUSÕES	79
6 SUGESTÕES.....	81
REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é um dos processos mais importantes na indústria do refino de petróleo (CORMA; MATÍNEZ-TRIGUERO; MARTINEZ, 2001), podendo ser considerado como principal processo de produção de gasolina e GLP (RONCOLATTO et al., 2005). Suas unidades permitem a transformação de diferentes tipos de cargas pesadas, em gasolina com bom índice de octanagem ou em olefinas leves de alto valor agregado (C₃-C₄) (GUINET; RIBEIRO, 2004).

Devido as constantes preocupações com as questões ambientais, que se traduzem em legislações governamentais cada vez mais rigorosas, bem como a tendência mundial de processamento de frações de petróleo cada vez mais pesadas ricas em compostos sulfurados e nitrogenados, têm motivado a comunidade científica no sentido de tentar eliminar ou diminuir esses poluentes resultantes da queima do coque no regenerador das unidades de FCC (POLATO; HENRIQUES; MONTIERO, 2005).

No Brasil, particularmente, esta tendência é ainda mais marcante, devido ao petróleo encontrado apresentar elevados teores de metais e nitrogênio. A conversão do petróleo pesado em unidades de FCC exige requisitos técnicos bastante específicos, como catalisadores resistentes a metais contaminantes, condições mais severas de regeneração, remoção de contaminantes como nitrogênio e enxofre, etc. O FCC passa a ser um ponto central desta problemática, pois se apresenta como principal unidade de conversão de uma refinaria (SANTOS et al., 2005). Uma alternativa para minimizar a emissão dos gases poluentes é o uso de substâncias cataliticamente ativas como aditivos dos catalisadores de FCC (OLIVEIRA et al., 2004; POLATO; HENRIQUES; MONTIERO, 2005).

Além da função de redutor de gases poluentes os aditivos de catalisadores de FCC apresentam a função primordial de realizar o recraqueamento da carga pesada, uma vez que a zeólita Y (H-USY, H-REY ou H-REUSY) é o catalisador responsável pelo principal craqueamento devido as maiores dimensões de seus poros. Como o catalisador de FCC é envenenado rapidamente pela deposição do coque, reduzindo

sua atividade catalítica no processo de craqueamento, os aditivos zeolíticos tem a finalidade de realizar o segundo craqueamento das moléculas resultantes (CORMA; MARTÍNEZ-TRIGUERO, 1997).

Nos últimos anos, tem se dedicado considerável esforço na indústria de refino, buscando o aperfeiçoamento do processo de FCC. A crescente demanda das olefinas C_2-C_4 , que são usadas como matéria-prima para a produção de polietileno, polipropileno, estireno, cumeno-fenol, metilterc-butiléter e alquilação de gasolina está conduzindo muitas unidades de FCC para maximizar os seus rendimentos (CORMA; GONZÁLEZ-ALFANO; OCHILLÉS, 1999).

Devido ao sucesso da zeólita ZSM-5 como aditivo para catalisadores de FCC, existem possibilidades para o desenvolvimento de novas estruturas que possam melhorar os resultados alcançados usando o referido aditivo zeolítico (CORMA; GONZÁLEZ-ALFANO; OCHILLÉS, 1999). No entanto, a estrutura da zeólita MCM-22 faz com que esta se torne a candidata mais apropriada em comparação com a ZSM-5 (MARCHESE et al., 2002), por apresentar um sistema de poros sinusoidais bidimensionais muito semelhantes aos apresentados pela zeólita ZSM-5, o que torna possível compará-las quanto as suas atividades catalíticas (PALELLA et al., 2004).

A zeólita MCM-22 quando utilizada como um aditivo em combinação com o catalisador de FCC (zeólita USY), apresenta um comportamento catalítico para o recraqueamento do gasóleo comparado ao aditivo da zeólita ZSM-5. A MCM-22 produz menos gases totais e secos, com uma menor perda da gasolina do que a ZSM-5. A ZSM-5, por sua vez, é mais ativa do que a MCM-22 e em taxas baixas de adição (3% em peso), a ZSM-5 mostra um efeito maior do que a MCM-22, que requer quantidades maiores de adição (13% em peso). Todavia, a MCM-22 é mais estável hidrotermicamente ao vapor de água do que a ZSM-5 (CORMA; MARTÍNEZ-TRIGUERO, 1997).

Baseado neste contexto tem-se buscado novas alternativas de aditivos para o aperfeiçoamento do processo de FCC. Portanto, neste trabalho é formalizada a síntese de zeólitas do tipo MCM-22, por dois métodos distintos, dinâmico e estático, destinadas a serem utilizadas como aditivos nos catalisadores de FCC.

1.1 Justificativa

O processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é uma fonte importante de hidrocarbonetos leves tais como gás liquefeito de petróleo (GLP) e olefinas leves de alto valor agregado como o propeno e o isobuteno, entre outros. O propeno, matéria-prima básica para processos petroquímicos, vem apresentando uma crescente demanda no mercado. No cenário brasileiro a maximização destes produtos é especialmente atrativa tendo em vista que o Brasil é importador de GLP para o suprimento do mercado interno, enquanto existem excedentes de gasolina que são exportados. Assim é desejável obter através do processo de FCC o aumento do rendimento dessas matérias-primas de forma econômica e com menor impacto ao meio-ambiente. Neste contexto, é interessante pesquisar outros aditivos zeolíticos para serem utilizados no craqueamento catalítico.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é sintetizar zeólitas do tipo MCM-22, através de dois métodos distintos: dinâmico e estático, bem como caracteriza-las visando suas utilizações como aditivos nos catalisadores de FCC.

1.2.2 Objetivos específicos:

- Caracterização dos precursores MCM-22 (P) (métodos dinâmico e estático) através das técnicas: Difração de Raios-X (DRX), Análise Química através do Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX), Análise

Termogravimétrica (TG/DrTG) e Espectroscopia de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).

- Caracterização das zeólitas Na-MCM-22 (métodos dinâmico e estático) por Difração de Raios-X (DRX), Análise Química através do Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Desativação hidrotérmica em mufla a 800 °C por 5 horas em uma atmosfera rica em vapor de água das zeólitas H-MCM-22 (métodos dinâmico e estático).
- Caracterização por Adsorção Física de N₂ (método BET) das zeólitas H-MCM-22 (métodos dinâmico e estático) e H-ZSM-5 (PIMENTA et al., 2006), antes e após a desativação hidrotérmica em mufla a 800 °C por 5 horas em uma atmosfera rica em vapor de água.
- Avaliação das zeólitas H-MCM-22 (métodos dinâmico e estático) antes e após a desativação hidrotérmica em mufla a 800 °C por 5 horas em uma atmosfera rica em vapor de água utilizando a reação de craqueamento do n-hexano.
- Comparação do desempenho das zeólitas H-MCM-22 (métodos dinâmico e estático) antes e após a desativação hidrotérmica em mufla a 800 °C por 5 horas em uma atmosfera rica em vapor de água utilizando a reação de craqueamento do n-hexano, com a H-ZSM-5 (PIMENTA et al., 2006).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Zeólitas

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". Nos dias atuais, este termo engloba um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características estruturais comuns (GIANNETTO, 1990).

A estrutura das zeólitas é constituída por tetraedros de TO_4 (T= Si, Al, P, etc.), formados por um átomo central T cercado de quatro átomos de oxigênio localizados nos vértices, que se ligam entre si através de um átomo de oxigênio comum formando as unidades básicas de construção (u.b.c.) (LUNA; SCHUCHARDT, 2001), como esquematizada na Figura 1.

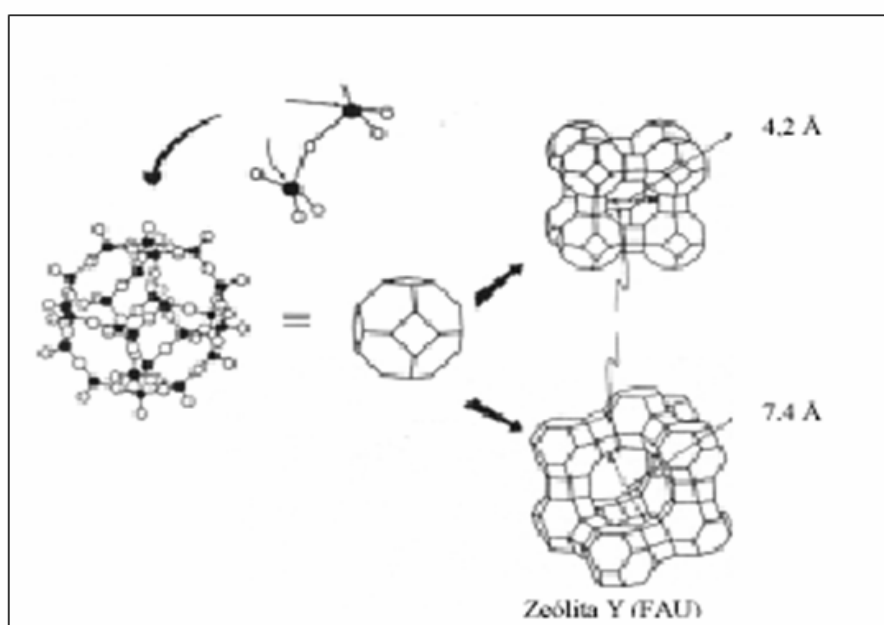


Figura 1: Formação das estruturas das zeólitas Y e A a partir de tetraedros TO_4 .
Fonte: Luna e Schuchardt (2001).

Arranjos tridimensionais variados das unidades básicas de construção resultam nas superestruturas contendo os canais de dimensões moleculares que caracterizam as peneiras moleculares. O termo peneira molecular pode ser aplicado a sólidos porosos capazes de adsorver de forma seletiva moléculas cujo tamanho permite sua entrada nos canais. O sistema de poros pode ser uni-, bi - ou tridimensional. A dimensionalidade do sistema de canais pode determinar a susceptibilidade de uma zeólita à desativação. A mobilidade das moléculas reagentes no interior de uma zeólita contendo canais em todas as três direções é maior do que em um sistema unidimensional, e, portanto menor a possibilidade de bloqueio dos canais (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

2.1.1 Propriedades e utilização das zeólitas

As zeólitas possuem uma série de propriedades (GIANNETTO, 1989; CORMA et al., 2005), tais como:

- Estrutura microporosa, com dimensões uniformes de poros, que permitem ou não o acesso de algumas moléculas ao interior dos cristais, conferindo a elas “seletividade de forma”.
- Capacidade de troca iônica, em virtude da mobilidade e acessibilidade dos cátions de compensação.
- Acidez interna – conferindo propriedades catalíticas.
- Estabilidade térmica, que depende da relação Si/Al, que quanto maior for maior será a estabilidade do material.

Essas características são responsáveis por diversas aplicações das zeólitas, tais como (GIANNETTO, 1990):

- Adsorventes/ dessecantes/ processos de separação: para purificação e secagem de gases industriais e de líquidos, remoção de enxofre do gás natural, adsorção de CO₂, NO₂, SO₂ e H₂O, descontaminante ambiental; e no processo de separação de parafinas lineares de ramificadas, dos isômeros do xileno, olefinas, nitrogênio/oxigênio e de frutose/glicose.

- Catalisadores e suportes de catalisadores, para diversas reações de refino de petróleo e petroquímica.
- Detergentes: como trocadores iônicos (remoção de Ca^{2+} e Mg^{2+}).
- Na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro cinético inferior a 10 Å.
- Diversas: tratamento de águas residuais, tratamento de efluentes, suplemento de ração animal, condicionador de solo, etc.

As zeólitas são materiais inorgânicos porosos cujas principais aplicações industriais estão relacionadas com a adsorção seletiva, a separação e a catálise (ZHOLOBENKO; GARFORTH; DWYER, 1997).

Entre os diferentes tipos de catalisadores sólidos ácidos, as zeólitas provaram ser particularmente úteis para realizar a transformação catalítica dos hidrocarbonetos de interesse comercial nos campos da refinaria de óleo, da petroquímica, e da produção química. Uma razão para seu sucesso é a possibilidade de modificar a força ácida de Brønsted que pode ser adaptada à acidez necessária para uma reação particular. Quando o controle da acidez superficial for importante, mais importante será a possibilidade de controlar a seletividade do produto por uma dimensão adequada de seus poros e cavidades (CORMA et al., 1997).

As zeólitas apresentam um grande potencial como catalisadores seletivos em processos químicos e petroquímicos pela criação de um ambiente adequado para a realização de processos catalíticos, através da síntese de zeólitas multidimensionais com poros grandes e médios (CORMA; CORELL; PÉREZ-PARIENTE, 1995).

2.1.2 Síntese de zeólitas

Desde os primeiros relatos sobre a síntese das zeólitas, muitos estudos têm sido dedicados à verificação da relação entre as condições de síntese e as fases resultantes. Inicialmente, não era fácil controlar completamente o material resultante; fazendo-se necessárias algumas modificações das condições iniciais de síntese:

composições do gel, temperatura e tempo de síntese. O uso de agentes orgânicos estruturais modificou esta situação, proporcionando a síntese de uma nova fase zeolítica pura com elevada quantidade de sílica. Portanto, é muito importante explorar as condições preferenciais da síntese para obter uma fase pura da zeólita desejada (YAMAMOTO et al., 2002).

Desde o início da década de 60 tem-se alcançado um grande progresso na preparação de zeólitas devido ao emprego dos agentes orgânicos estruturais como aminas, éteres e álcoois. Recentemente foram sintetizadas novas estruturas zeolíticas com propriedade e composição bem definidas (ZHOLOBENKO; GARFORTH; DWYER, 1997).

As zeólitas são sintetizadas por dois mecanismos de formação: a nucleação e a cristalização. A nucleação é a etapa de amadurecimento da mistura reacional (gel de síntese) à temperatura ambiente durante certo período de tempo. Este gel é composto de elementos necessários para a formação e posterior crescimento dos núcleos, sendo estes elementos: um cátion compensador de carga (geralmente metais alcalinos ou alcalinos terrosos), uma fonte de alumínio, uma fonte de silício e a água que são misturados em proporções adequadas (GIANNETTO, 1989).

Cada etapa do processo de síntese envolve um grande número de espécies reagentes com solubilidades variáveis que fazem parte nas numerosas reações de polimerização/despolimerização e nucleação. Atualmente, defende-se que o mecanismo da síntese envolve três estágios: (i) precipitação do gel, com a dissolução e o rearranjo dos reagentes seguidos pelo envelhecimento à temperatura ambiente, (ii) a nucleação e (iii) crescimento dos cristais (DÍAZ; FORNÉS; CORMA, 2006).

A nucleação é seguida pelo crescimento espontâneo desses mesmos núcleos depois que atingem um tamanho crítico (OCCELI; ROBSON, 1989). Estudos voltados para a síntese destes materiais concentram-se na preparação de novas estruturas e no entendimento do mecanismo de nucleação e de crescimento da zeólita. A caracterização de um novo material como sendo uma zeólita requer bastante atenção e uma considerável contribuição de uma variedade de técnicas que permitam a boa elucidação das propriedades e características do material analisado (GOULD, 1971).

A cristalização das zeólitas é um processo cooperativo, onde as diferentes reações ocorrem em um ambiente heterogêneo complexo. Muitos estudos tentaram responder aos questionamentos relacionados com a formação das diferentes estruturas dos materiais zeolíticos microporosos, mas há ainda muitas questões a serem respondidas da maneira como a cristalização das zeólitas ocorre. Existem diversos fatores determinantes no processo da cristalização: a concentração e a natureza dos reagentes, a temperatura do envelhecimento e da síntese, e o tempo da cristalização (DÍAZ; FORNÉS; CORMA, 2006).

Torna-se também necessário um alto pH, capaz de garantir que as soluções de aluminatos sejam compostas quase que exclusivamente por $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Por outro lado, nas soluções de silicato coexistem vários ânions de acordo com a natureza e concentração alcalina do meio. A mistura das soluções de aluminato e silicato resultarão usualmente na formação de um gel (OCCELI; ROBSON, 1989).

Para as sínteses hidrotérmicas é necessária a presença de mineralizadores clássicos, como água e íons hidroxila. Mineralizadores são espécies auxiliadoras na dissolução da fonte de sílica e sua remineralização, como também ajudam a estabilizar a estrutura a ser formada (LIN et al., 1999). Os íons alcalinos hidratados dissolvem óxidos anfotéricos promovendo sua mobilidade e a mistura de espécies moleculares e iônicas. A água estabiliza a estrutura através do preenchimento de seus canais e cavidades (OCCELI; ROBSON, 1989).

A presença e a natureza dos cátions inorgânicos também possuem grande importância na síntese das zeólitas, uma vez que eles influenciam grandemente no processo de cristalização (MARQUES, 2000).

A acessibilidade das estruturas zeolíticas parece ter um papel importante, sendo os materiais mais ativos os que possuem uma estrutura mais acessível (OLIVEIRA et al., 2004).

2.1.3 Classificação das zeólitas

As zeólitas podem ser classificadas de acordo com o número de átomos de oxigênio que formam os anéis ou poros pelos quais as moléculas penetram os

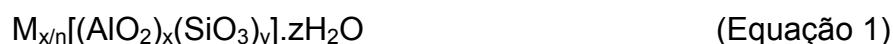
espaços intracristalinos, bem como pela dimensão cristalográfica principal dos poros (GIANNETTO, 1990) de acordo com a Tabela 1 descrita a seguir:

TABELA 1:
Classificação das zeólitas em relação ao tamanho dos poros

Tamanho do poro	Átomos de Oxigênio	Diâmetro do poro (Å)	Exemplos
Extragrande	18	$\theta > 9$	MCM-9, VPI-5
Grande	12	$6 < \theta < 9$	γ , β , Ω , MCM-22
Mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11, MCM-22
Pequeno	8	$3 < \theta < 5$	ZSM-5, ZSM-11

Fonte: Giannetto, 1990.

A fórmula química por cela unitária das zeólitas pode ser escrita (Eq. 1) como:



Onde:

M é um cátion metálico de valência n ;

z é o número de moles de água de hidratação;

A soma de **x** com **y** indicam o número total de tetraedros por cela unitária.

2.2 Zeólita MCM-22

A obtenção de materiais com características de peneiras moleculares com poros grandes e extras grandes que sejam ativos em reações catalíticas envolvendo grandes moléculas de reagentes ou produtos resulta da síntese de novas zeólitas. Esses novos materiais podem apresentar um impacto positivo em processos importantes como FCC, hidrocraqueamento e/ou química fina, resultando na

preparação de materiais zeolíticos bem definidos, de elevada área superficial com alguma característica de materiais microporosos (CORMA et al., 1999). Esta idéia foi aplicada a materiais do tipo **MWW**, cuja estrutura cresce em lamelas possibilitando a obtenção de um precursor, no qual as lamelas ainda não se encontram condensadas, e logo após a calcinação origina a estrutura zeolítica **MWW** através da condensação das lamelas (PERGHER; CORMA; FORNÉS, 2003a, p.795).

Em 1990 pesquisadores da Mobil Oil Corporation desenvolveram e patentearam um novo material zeolítico, denominado zeólita MCM-22 (**MWW**, código IZA). De acordo com sua patente, este novo material pode ser sintetizado numa faixa de razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 10 e 150. Todos os exemplos de síntese apresentados pela patente relatam a utilização do silício e do alumínio como átomos T, razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 e a hexametilenoimina (HMI) como agente direcionador orgânico, resultando em um material dotado de uma área superficial superior a $420 \text{ m}^2/\text{g}$, bem como uma alta estabilidade térmica acima de $925 \text{ }^\circ\text{C}$ (RUBIN; CHU, 1990).

2.2.1 Estrutura zeolítica MCM-22

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).

Estudos sobre a estrutura da zeólita MCM-22 mostram que este sólido quando recém preparado 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 (hexametilenoimina (HMI)), originando o material precursor, denominado MCM-22 (P) (DÍAZ; FORNÉS; CORMA, 2006). A superfície externa destas lamelas é formada por grupos silanóis (Si-OH) (HE et al., 1998).

Durante a calcinação a matéria orgânica constituinte do direcionador estrutural é eliminada dando lugar à condensação dos grupos silanóis presentes entre as camadas lamelares, com eliminação da água, formando assim a estrutura

tridimensional MCM-22 (PERGHER; CORMA; FORNÉS, 2003a, p.796; DÍAZ; FORNÉS; CORMA, 2006), constituída por dois sistemas de poros independentes que não se cruzam conforme a ilustração da Figura 2 (PERGHER; CORMA; FORNÉS, 2003a, p.795; HE et al., 1998).

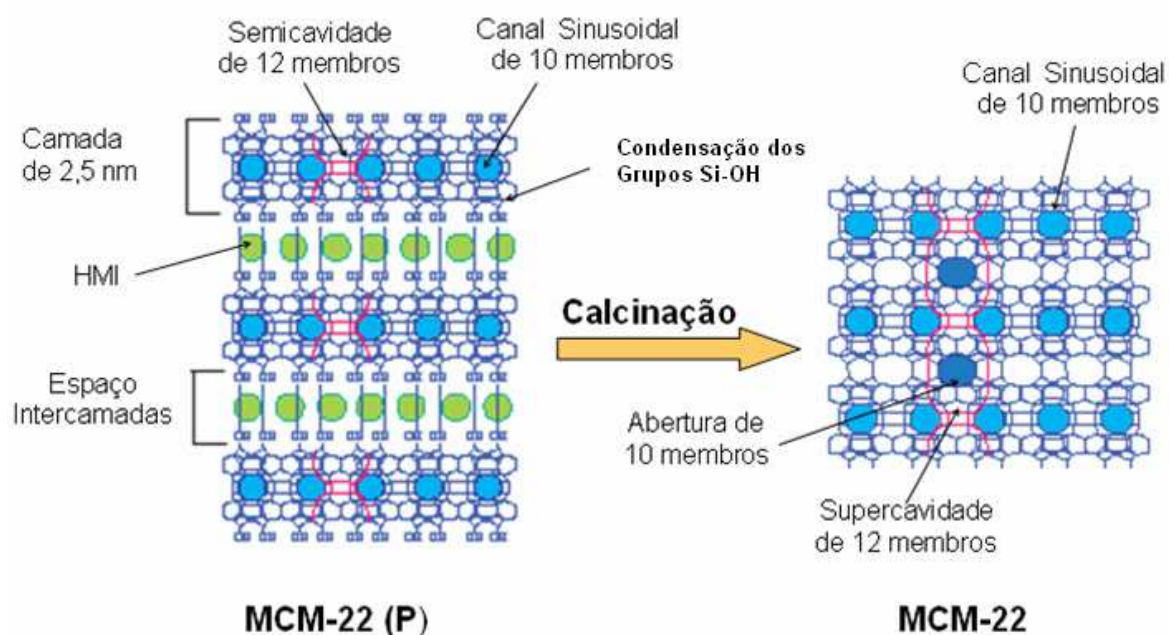


Figura 2: Representação esquemática estrutural da Zeólita MCM-22.

Fonte: Adaptado de Díaz, Fornés e Corma (2006).

Um destes sistemas de poros é formado por canais sinusoidais bidimensionais de 10 membros (0,40 x 0,59 nm), já presente no material precursor (CEJKA et al., 2002). 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 (TESTA et al., 1999). Essas supercavidades apresentam um diâmetro interno livre de 0,71 nm circunscrito por anéis de 12 membros e uma altura de 1,82 nm, onde seus enormes vácuos intracristalinos são acessíveis apenas por aberturas de 10 membros (MELONI et al., 2001; TESTA et al., 1999). Cada supercavidade é conectada a seis outras supercavidades através das aberturas de 10 membros (0,40 x 0,55 nm) (LAFORGE et al., 2003).

Uma visualização tridimensional destes dois sistemas porosos presentes na zeólita MCM-22 está esquematizada na Figura 3.

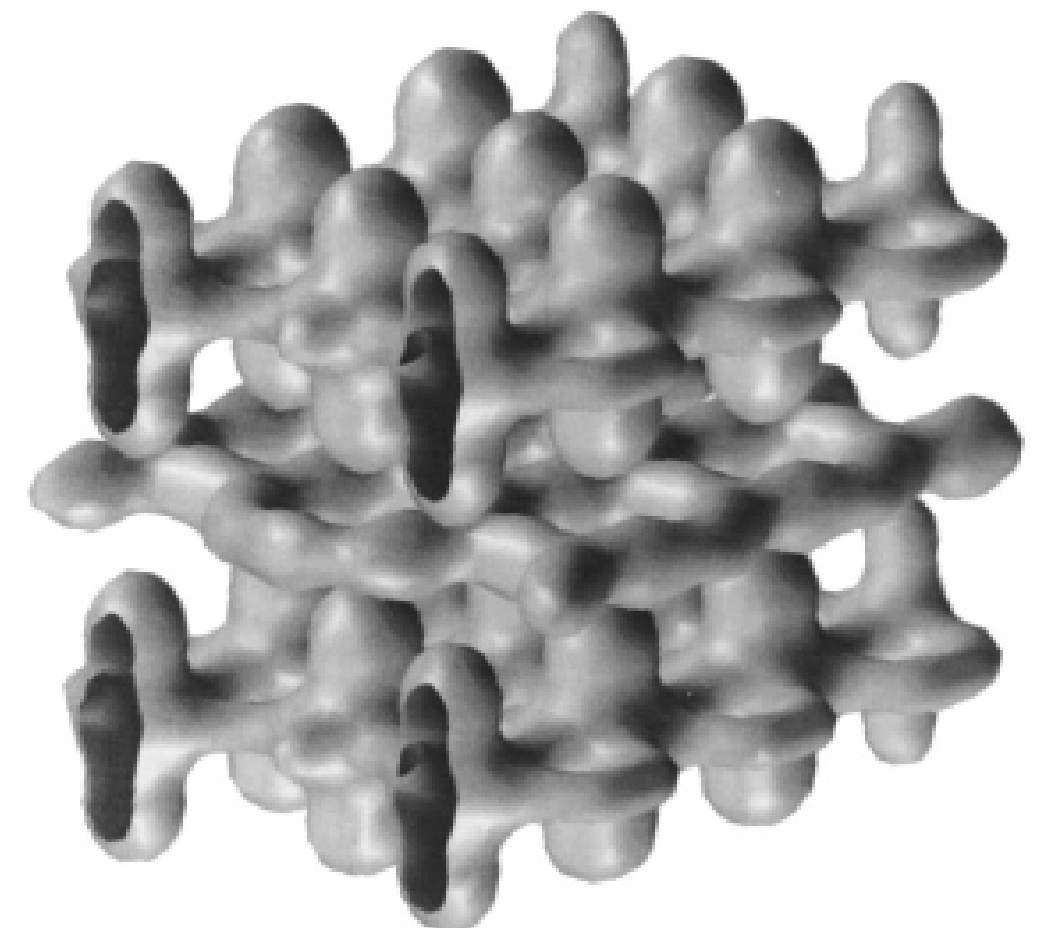
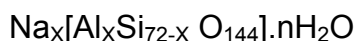


Figura 3: Visualização tridimensional das cavidades e dos canais internos da zeólita MCM-22.
Fonte: Lawton et al. (1998).

Os canais sinusoidais formam uma rede porosa da intracamada, enquanto as supercavidades vão situando-se entre as camadas (formando um sistema poroso de intercamada) (MARQUES; MONTEIRO; PASTORE, 1999; XIA et al., 2006).

A cela unitária da zeólita MCM-22 apresenta simetria hexagonal, $P6/mmm$ (grupo espacial cristalográfico), contendo 72 átomos T, apresentando assim a seguinte expressão da composição química (MASCARENHAS; MARQUES; PASTORE, 2000; MARQUES; PASTORE, 2000):



(Equação 2)

Onde:

x é o número de moléculas de sódio (Na), de alumínio (Al);

72-x é o número de moléculas de silício,

n é o número de moléculas de água.

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).

Adicionalmente, alguns autores propõem que a zeólita MCM-22 possui a particularidade de cristalizar-se na forma de um precursor com camadas lamelares finas com elevada área superficial contendo além do sistema de canais sinusoidais de 10 membros um outro sistema composto por grandes cavidades externas de 12 membros, denominadas “cups” (0,71 x 0,70 nm). Esses “cups” são formados pelas semicavidades, demonstradas na Figura 2, e encontram-se localizados na superfície externa cristalina (001) ao longo de cada canal sinusoidal do precursor MCM-22 (P) (MELONI et al., 2001; AYRAULT et al., 2004; LAFORGE et al., 2005; RIGOREAU et al., 2005). Após a calcinação (> 270 °C) ocorre a condensação das camadas lamelares criando o terceiro sistema de poros constituído pelas supercavidades (LAFORGE et al., 2005).

Os “cups”, conseqüentemente, correspondem à metade das supercavidades (LAFORGE et al., 2003), e são representados esquematicamente na Figura 4.

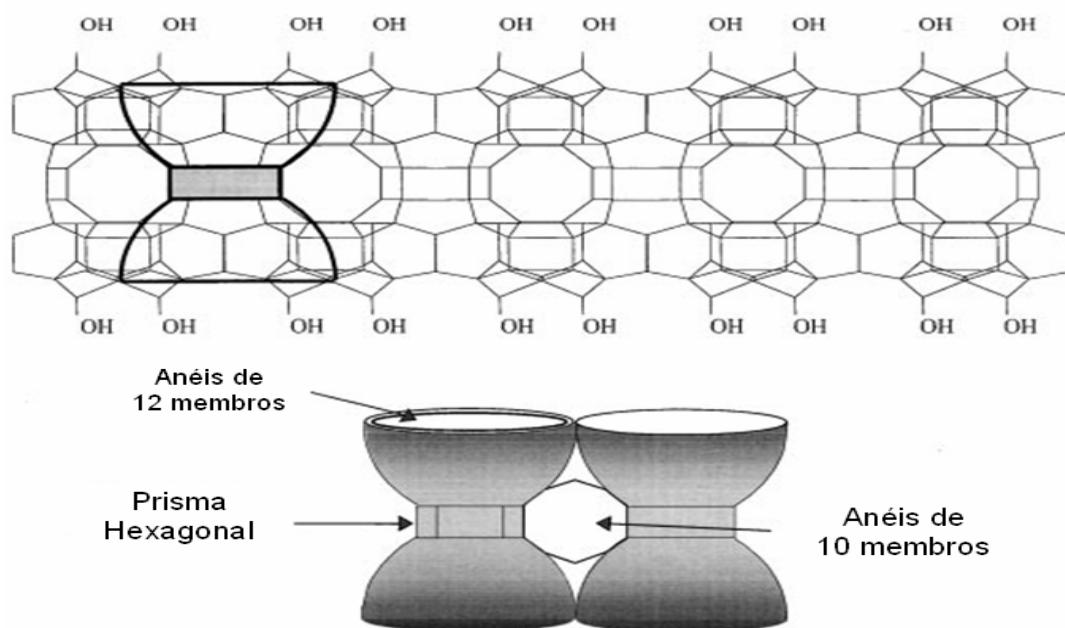


Figura 4: Estrutura lamelar individual da estrutura **MWW**.
Fonte: Corma *et al.* (1999).

Uma representação esquemática mais detalhada da zeólita MCM-22 é mostrada na Figura 5.

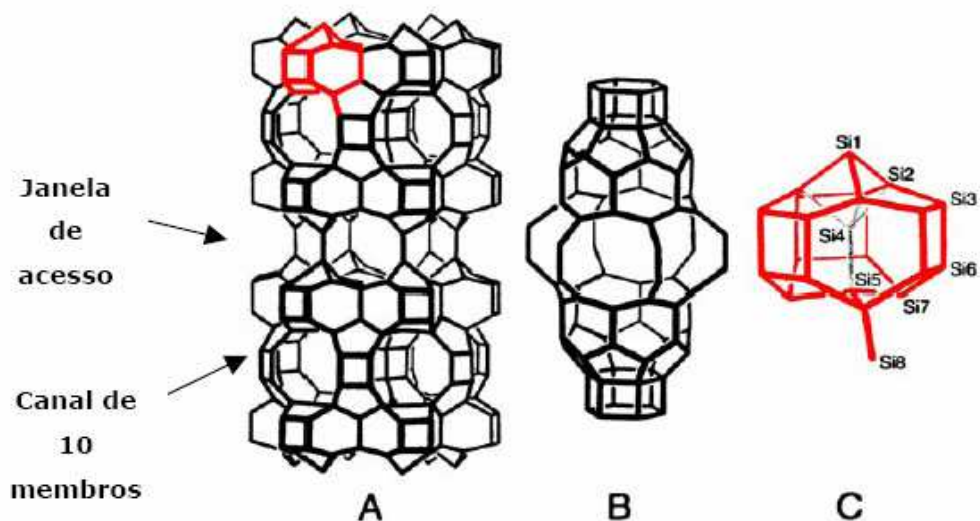


Figura 5: (A) Representação esquemática da zeólita MCM-22 (**MWW**); (B) a grande cavidade **MWW**, no centro da representação (A) e (C) a pequena unidade de construção indicando os sítios T cristalograficamente distintos.
Fonte: Cambor *et al.* (1998).

Cada uma das lamelas do material precursor MCM-22 (P) é constituída por uma dupla camada de arranjos da pequena unidade de construção (Figura 5c), contendo o canal sinusoidal de 10 membros. A superfície de cada dupla camada é formada por semicavidades **MWW** (Figura 5a) que, durante a calcinação, se condensam via a formação de uma ponte Si – O – Si (átomos Si1), originando a cavidade **MWW** completa denominada de supercavidade (Figura 5b) (CAMBLOR et al., 1998).

As diferenças existentes nas formas e nas dimensões dos três sistemas de poros da zeólita MCM-22 implicam em variações na atividade e seletividade de seus sítios ácidos. O que pode resultar em diferentes susceptibilidades quanto às reações de desativação pela deposição de moléculas do coque submetidas por cada um desses sistemas (RIGOREAU et al., 2005).

A susceptibilidade à desativação é provocada pelas diversas reações ácidas realizadas em cada um dos três sistemas e não depende exclusivamente da concentração dos sítios protônicos, mas também do tamanho relativo dos poros e das moléculas dos reagentes e dos produtos intermediários e finais (LAFORGE; MARTIN; GUISET, 2004).

A formação do coque é favorecida pelas características das supercavidades (cavidades grandes com aberturas pequenas), uma vez que as moléculas relativamente pequenas dos produtos podem ficar retidas nesta estrutura (LAFORGE; MARTIN; GUISET, 2004). O sistema de canais sinusoidais parece menos afetado pela desativação (MELONI et al., 2001) devido às dimensões de suas interseções serem bem aproximadas ao tamanho das aberturas dos poros, aonde poucas moléculas devem permanecer retidas (LAFORGE; MARTIN; GUISET, 2004; RIGOREAU et al., 2005).

O coque apresenta a particularidade de ser um produto não desorvido, cuja formação é influenciada pelas etapas reacionais ocorridas nos sistemas porosos. A facilidade de retenção de suas moléculas em um dos sistemas porosos apresenta uma função determinante de sua formação (LAFORGE; MARTIN; GUISET, 2004).

Obviamente, a acidez (o número, a posição e a força dos sítios ácidos) e o tipo de sítios (Lewis ou Brønsted) podem também apresentar uma função importante no comportamento da desativação (MELONI et al., 2001).

Muitas reações catalíticas foram avaliadas sobre a zeólita MCM-22 em sua

forma protônica (H-MCM-22), mostrando um comportamento intermediário entre as zeólitas de 10 membros (poros médios) e 12 membros (poros grandes) (LAFORGE; MARTIN; GUISET, 2004), procedente da contribuição dos sítios ácidos localizados na superfície externa, viabilizando a realização de diversas reações de conversão catalítica (DU et al., 2000). Este fato faz com que o interesse por este material seja crescente em vários processos catalíticos (GÜRAY et al., 1999; MELONI et al., 2001).

Este comportamento foi relacionado inicialmente as aberturas estreitas de 10 membros dos sistemas porosos internos que causam os efeitos da seletividade de forma dos reagentes e dos produtos, como ao fato de que as supercavidades permitirem a realização das reações bimoleculares envolvendo produtos intermediários volumosos. Entretanto, resultados mais recentes demonstram que uma ação catalítica significativa dos sítios protônicos está situada nos “cups” externos (LAFORGE; MARTIN; GUISET, 2004).

Por sua estrutura característica, a zeólita MCM-22 apresenta propriedades catalíticas incomuns (CORMA; MARTÍNEZ-TRIGUERO, 1997; XIA et al., 2006), podendo ser utilizada como um catalisador ácido em uma variedade de reações (DU et al., 2000; CHENG; TAN; BAO, 2000), devido à presença dos sítios ácidos acessíveis a grandes moléculas orgânicas (JUTTU; LOBO, 2000).

Como exemplo de suas diversas utilidades, a zeólita MCM-22 pode ser empregada como aditivo para craqueamento catalítico em leito fluidizado FCC (MELONI et al., 2001).

As zeólitas MCM-22 e ZSM-5 possuem um sistema de poros sinusoidais bidimensionais muito semelhantes, o que torna possível compará-las quanto as suas atividades catalíticas (PALELLA et al., 2004). Contudo, a estrutura **MWW** é hidrotermicamente mais estável (WU; KOMATSU; YASHIMA, 1998) apresentando baixas taxas de desaluminização quando comparada a outras zeólitas (ALBUQUERQUE, 2006). A estrutura de aluminossilicato da MCM-22 faz com que esta se torne a candidata mais apropriada para comparação com a ZSM-5; uma vez que, as estabilidades, térmica e hidrotérmica, da MCM-22 permitem sua utilização em temperaturas altas e na presença de água (MARCHESE et al., 2002).

A zeólita MCM-22, devido ao seu tipo de estrutura, mostra pouca atividade para craquear as moléculas grandes presentes na alimentação do gasóleo das unidades de FCC. Entretanto, quando utilizada como um aditivo para o FCC em combinação com o catalisador H-USY, o seu comportamento pode ser comparado com o aditivo da zeólita ZSM-5, atualmente utilizado. De alguma maneira se pode esperar que a zeólita MCM-22 apresente algumas das propriedades catalíticas da zeólita ZSM-5, junto com algumas características de seletividade das zeólitas de poros grandes (CORMA; MARTÍNEZ-TRIGUERO, 1997).

Dados experimentais mostram que o aditivo zeolítico MCM-22 rende mais gasolina e diesel e menos gases totais e secos do que o aditivo zeolítico ZSM-5, bem na linha das reivindicações expressas nas patentes da Mobil. Os resultados obtidos são importantes desde que alguns dos problemas relatados ao uso da ZSM-5 como aditivos na octanagem provocaram um aumento significativo no rendimento dos gases que podem causar limitações do compressor em algumas unidades. O recraqueamento ocorre nos dois sistemas de canais de 10 membros e 12 membros da MCM-22 (CORMA; MARTÍNEZ-TRIGUERO, 1997).

2.2.2 Síntese da zeólita MCM-22

Atualmente são dirigidos esforços na síntese dos materiais zeolíticos, buscando compreender os mecanismos de nucleação e da cristalização, assim como a função do agente direcionador estrutural, na tentativa de conseguir a síntese destes materiais de forma desejada. Novos materiais zeolíticos, que combinam diâmetros diferentes na mesma estrutura, têm sido sintetizados com a esperança de conseguir novos efeitos de seletividade que não podem ser esperados das zeólitas formadas por um único sistema de poros (CORMA et al., 1999).

A síntese da zeólita MCM-22 é realizada através do precursor, MCM-22 (P), que após a calcinação resulta na obtenção da estrutura tridimensional MCM-22 (LAWTON et al., 1996; HE et al., 1998; DÍAZ; FORNÉS; CORMA, 2006). Todavia, faz-se indispensável um estudo mais detalhado da síntese e da cristalização desta

zeólita (GÜRÂY et al., 1999).

Para a síntese hidrotérmica da zeólita MCM-22 são requeridos: a hexametilenoimina (HMI), os cátions inorgânicos compensadores de cargas, a sílica, o aluminato de sódio, a água e o hidróxido de sódio (MARQUES; MONTEIRO; PASTORE, 1999).

De acordo com Yamamoto et al. (2002) são necessários tempos longos para uma completa cristalização da zeólita MCM-22, com crescimento gradual dos cristais: 5-7 dias para a síntese dinâmica e 10-14 dias para a síntese estática (HE et al., 1998). Se os tempos reacionais de cristalização forem excessivos: respectivamente acima de 7 e 14 dias para as sínteses dinâmica e estática, poderão conduzir à formação de espécies zeolíticas hidrotermicamente mais estáveis, devido à característica meta estável da zeólita MCM-22 (MOCHIDA et al., 1997; TESTA et al., 1999). Como fases contaminantes destacam-se a ferrierita, a mordenita e a ZSM-5 (MARQUES; PASTORE, 2000).

A razão $\text{SiO}_2/\text{AlO}_3$ mais favorável, razão de reagente necessária para cristalização da zeólita MCM-22, encontra-se na faixa de 25-30. Exemplos de preparações da MCM-22 com razão $\text{SiO}_2/\text{AlO}_3$ alta (>30) resultou principalmente na formação de ZSM-12, ZSM-5, ou misturas destas zeólitas com a MCM-22. Quando a HMI é utilizada como agente direcionador, uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 7 e 25 pode ser encontrada (MOCHIDA et al., 1997).

O hidróxido de sódio atribui à alcalinidade do meio reacional resultando na formação dos cristais MCM-22 devido à presença dos íons Na^+ (AIELLO et al., 2000).

As moléculas da hexametilenoimina (HMI), uma nova amina, são incorporadas intactas no espaço da intercamada (supercavidades) e nos canais sinusoidais da intracamada (AIELLO et al., 2000, LAWTON et al., 1996), durante o processo de cristalização hidrotérmica, tornando-se, portanto irrecuperável (MOCHIDA et al., 1997).

A HMI na forma neutra é uma base forte, e em solução aquosa, existe principalmente como HMI^+ e OH^- . Quando encontrada na forma protônica (HMI^+), se associa as espécies SiOAl^- e SiO_x , que se envolvem ao redor da mesma formando o sistema poroso característico da zeólita MCM-22. A HMI encontra-se, química e fisicamente, presa dentro da estrutura zeolítica recém formada e só pode ser

removida através da decomposição térmica (calcinação). Quando os produtos da cristalização são lavados com reagentes apropriados, toda a HMI ainda presente pode ser removida e qualquer HMI restante na massa de cristalização deve estar presente dentro de um dos sistemas porosos da zeólita (MOCHIDA et al., 1997).

Quanto maior a quantidade de átomos de alumínio na estrutura da zeólita MCM-22, mais as moléculas e/ou íons de HMI irão interagir mais fortemente com as cargas negativas estruturais (TESTA et al., 1999).

Embora a literatura da patente (RUBIN; CHU, 1990) indique a possibilidade da síntese estática da zeólita MCM-22, na maioria dos casos relatados, esta zeólita foi sintetizada usando uma agitação contínua (GÜRAY et al., 1999).

A síntese estática com envelhecimento produz a zeólita MCM-22 com uma fase pura, todavia quando é realizada sem envelhecimento produz a zeólita MCM-22 com pequenas quantidades de fases contaminantes. Este fato sugere que o desenvolvimento dos núcleos MCM-22 ocorre durante a etapa de envelhecimento, que fornece a mistura reacional necessária para a formação destes núcleos. Tais núcleos permanecem provavelmente inativos e passam a crescer durante a cristalização hidrotérmica estática, cujas condições de formação são extremamente específicas (GÜRAY et al., 1999). As características físico-químicas destes materiais se comparam com aqueles preparados sobre agitação durante o tratamento hidrotérmico, à exceção da morfologia das partículas (MARQUES; MONTEIRO; PASTORE, 1999).

A síntese hidrotérmica da zeólita MCM-22, dinâmica ou estática, acima de 150 °C resulta no aparecimento de outras fases devido à metaestabilidade deste material. Porém, esta síntese quando realizada abaixo de 150 °C diminui a cristalinidade do material final. Destaca-se a utilização de fontes distintas da sílica para a síntese da zeólita MCM-22, pois a escolha da sílica apresenta uma influência marcante na porcentagem da cristalização, pois a fonte mais solúvel conduz a uma maior cristalização do produto final (HE et al., 1998).

De acordo com Mascarenhas, Marques e Pastore (2000), a síntese da zeólita MCM-22 apresenta uma boa qualidade quando submetida apenas ao tratamento hidrotérmico dinâmico, de três a doze dias, porém, quando submetida ao tratamento hidrotérmico estático, de 28 a 230 dias, são obtidos materiais com pouca cristalinidade ou contaminados com outras fases. Todavia, foram relatadas sínteses

estáticas com menor tempo de duração resultando em materiais puros com boa cristalinidade (GÜRAY et al., 1999).

Foi sugerido por Cheng et al., (2001) que a cristalização da MCM-22 é controlada pela nucleação e o envelhecimento pode resultar na formação dos núcleos MCM-22, onde é possível a síntese da zeólita MCM-22 com boa cristalinidade através de uma mistura envelhecida sob condições estáticas.

Os parâmetros de síntese escolhidos para a síntese são altamente determinantes na qualidade final da MCM-22. As pequenas variações conduzem às diferenças significativas na natureza e na cristalinidade das fases resultantes. Como exemplo, pode-se citar a síntese estática da MCM-22, realizada por Marques, Monteiro e Pastore (1999), onde nenhuma contaminação da ferrierita foi detectada, contrariando os resultados obtidos por Corma, Corell e Pérez-Pariente (1995), que resultaram na síntese da MCM-22 contaminada pela ferrierita.

A zeólita MCM-22 pode também ser sintetizada por meio da adição de sementes. Foi observado um crescente desenvolvimento cristalino das sementes resultando inicialmente em folhas (lamelas) muito finas. Com a continuidade da cristalização essas camadas tornam-se mais grossas (espessas). Pelo fato da nucleação ser a etapa limitante do processo de cristalização da MCM-22, foi comprovado que a adição, até mesmo parcial, de sementes forma cristais em um menor tempo de síntese, aumentando a taxa de cristalização de forma substancial (MOCHIDA et al., 1997).

2.3 Reações modelos

Diversas reações modelos têm sido empregadas para determinar a topologia porosa das zeólitas com estrutura desconhecida. Em particular, o teste do n-decano oferece informações valiosas a respeito das características geométricas dos poros, tais como: o número e os tetraedros que limitam as aberturas dos canais (poros) e a presença de interseções dos canais ou cavidades. O método baseia-se na comparação das seletividades obtidas em zeólitas desconhecidas com as das zeólitas de referência (de estrutura e microporosidade conhecidas). Este método foi

empregado para a elucidação da estrutura do material MCM-22 (PERGHER; CORMA; FORNÉS, 2003b, p.828).

A reação modelo, provavelmente, seja uma das maneiras mais adequadas para medir a acidez superficial de sólidos ácidos, dentre elas é possível destacar-se: a isomerização de olefinas, a desidratação de álcoois e as reações de craqueamento (alquil aromáticos, parafinas normais) (INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, 1995, p.100).

Diferentes parafinas podem ser usadas como moléculas modelo na caracterização de catalisadores sólidos ácidos, visto que o craqueamento destas parafinas está claramente relacionado com a presença de sítios ácidos fortes (LISCHKE et al., 1995). Entre elas, é possível mencionar o craqueamento do n-hexano (PIMENTA et al., 2006) e o craqueamento do n-heptano que fornecem informações sobre a acidez do catalisador.

Estudos realizados por Buchanan, Santiesteban e Haag (1996) utilizando a reação de craqueamento de várias parafinas e olefinas mostraram que as olefinas se adsorvem muito mais facilmente sobre os sítios ácidos e por esta razão o seu craqueamento é muito mais rápido.

2.4 O processo de FCC

O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é um dos processos mais importantes na indústria do refino de óleo sendo responsável por aproximadamente 30% da gasolina produzida (CORMA; MATÍNEZ-TRIGUERO; MARTINEZ, 2001). Pode ser considerado como principal processo de produção de gasolina e GLP de uma refinaria de petróleo (RONCOLATTO et al., 2005).

Suas unidades permitem a transformação de diferentes tipos de cargas pesadas, selecionadas com base em critérios econômicos, em gasolina de bom índice de octanagem ou em olefinas leves (C_3 - C_4). A crescente demanda para olefinas leves está dirigindo muitas unidades do FCC para maximizarem seus rendimentos. A indústria petroquímica procura continuamente processos com uma

flexibilidade cada vez maior para a produção de várias olefinas (principalmente propileno) (GUISNET; RIBEIRO, 2004). Além disso, a produção de olefinas leves é economicamente atrativa para as refinarias integradas com as indústrias petroquímicas (AITANI; YOSHIKAWA; INO, 2000).

Os catalisadores das unidades de FCC são constituídos por um composto ativo (zeólita H-USY, H-REY ou H-REUSY), uma matriz ativa (alumina), uma matriz inerte (argila) e uma substância que promove a ligação entre os vários componentes (sílica-gel ou sílica-alumina). A carga do FCC é usualmente um gasóleo pesado obtido na destilação sob vácuo, constituído por hidrocarbonetos de vários tamanhos e de diversas famílias. A gama de temperaturas de ebulição da fração usualmente alimentada ao FCC situa-se entre 330 °C e 540 °C. As famílias mais representadas são as parafinas, os naftenos e os aromáticos. Dependendo da origem do petróleo, a carga também pode conter teores significativos de metais (Ni, V, Fe), oxigênio, enxofre e nitrogênio (CAEIRO et al., 2006).

O cenário de processamento de petróleo tem como premissa o uso e otimização das cargas pesadas. Embora esta seja uma tendência mundial, no caso do Brasil este é um problema ainda mais grave cuja conseqüência tem sido bastante discutida. O alto teor metálico, principalmente de níquel e de vanádio, além de exigir regenerações mais drásticas, diminui o tempo de campanha do catalisador de craqueamento catalítico em leito fluidizado (PINTO et al., 2005).

O FCC pode ser dividido em três estágios: reação, separação e regeneração. No primeiro estágio, o gasóleo é injetado no riser, onde o calor e o contato com catalisador fluidizado fazem com que as moléculas grandes dos hidrocarbonetos sejam craqueadas em moléculas menores. Nesta etapa, o tempo de contato do catalisador com a carga é bastante curto, 3-5 segundos no *riser* e alguns minutos no leito fluidizado, onde o catalisador é desativado por coque e metais do gasóleo. No segundo estágio, na etapa de separação, o catalisador é separado dos produtos do craqueamento por ciclones instalados à saída do riser. Finalmente, no terceiro estágio, o catalisador contendo entre 1 e 2 % de coque é enviado para o stripper, onde este catalisador é retificado com vapor e encaminhado de forma contínua para o regenerador que opera com temperaturas da ordem de 700 °C (BARTH et al., 2004; PINTO et al., 2005).

No regenerador, o coque do catalisador é queimado e enxofre e nitrogênio do coque, originados de compostos de enxofre e nitrogênio da carga, são transformados em SO_x e NO_x . O catalisador regenerado é transferido de volta para o reator, para iniciar novo ciclo de reação-retificação e depois ser novamente regenerado, passando por este ciclo centenas de vezes (RONCOLATTO et al., 2005).

Sobre o primeiro estágio é importante destacar que o craqueamento inicial, ocorrido no primeiro instante da fluidização da mistura reacional, acontece na primeira metade do riser. A zeólita Y (H-USY, H-REY ou H-REUSY) é o catalisador responsável por este primeiro craqueamento que logo é envenenado pela deposição do coque pelo fato de ter realizado a maioria do trabalho catalítico. Na segunda metade do riser, ocorre o segundo craqueamento pelos aditivos zeolíticos de médios poros. Estes aditivos são incapazes de realizar o primeiro craqueamento por apresentarem poros demasiadamente pequenos, mas são capazes de craquear as moléculas resultantes. A entrada dos aditivos zeolíticos à distribuição do produto será maior na segunda metade do reator (CORMA; MARTÍNEZ-TRIGUERO, 1997).

Os aditivos são introduzidos no catalisador de FCC durante a preparação ou disponibilizados separadamente sob a forma de microesferas compatíveis com o catalisador, apresentando os seguintes objetivos: aumentar o índice de octanagem da gasolina e a formação de olefinas mais leves; craquear seletivamente os hidrocarbonetos pesados; limitar a sua desativação – passivando os venenos metálicos (Ni e V) presentes nas cargas; obter uma combustão completa do coque (em CO_2) e reduzir as emissões de poluentes (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

A Figura 6 apresenta uma representação esquemática de uma unidade de FCC.

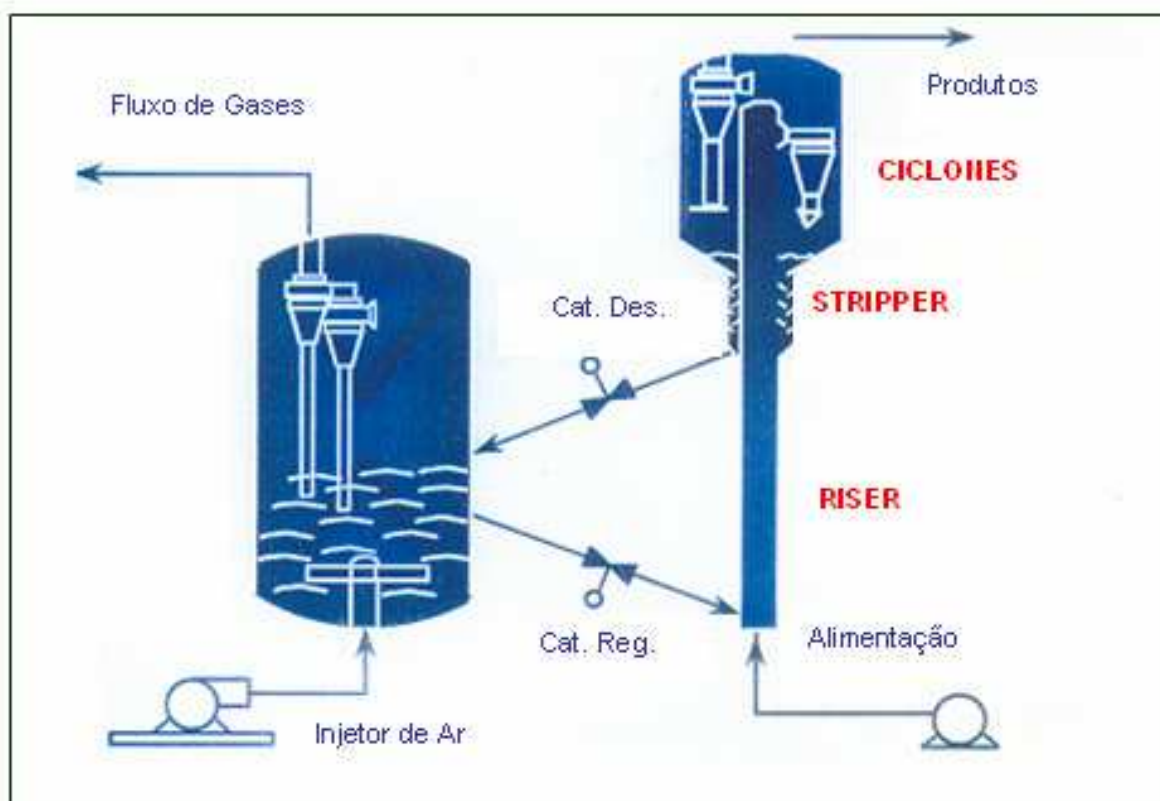


Figura 6: Esquema de uma unidade de FCC.

Fonte: http://www.ripi.ir/en/fcc_files/image002.jpg

As emissões gasosas, a alta temperatura, provenientes do regenerador contêm: O_2 , N_2 , CO , CO_2 , H_2O , SO_x , e NO_x (BARTH et al., 2004). As recentes preocupações com a qualidade do ar e com o meio ambiente, bem como a tendência mundial de processamento de frações de petróleo cada vez mais pesadas e ricas em compostos sulfurados e nitrogenados, levaram diversos países no mundo a desenvolverem novas pesquisas para a redução nas emissões resultantes da queima do coque no regenerador das unidades de FCC (OLIVEIRA et al., 2004; POLATO; HENRIQUES; MONTIERO, 2005).

Como exemplo de um desses poluentes é possível destacar os óxidos de nitrogênio, NO_x , que são as principais causas da poluição atmosférica devido à formação de fumaça fotoquímica e da chuva ácida. Uma alternativa para diminuir a emissão destes gases assim como para o SO_x , transformando-os em gases inertes, é o uso de substâncias cataliticamente ativas em reações de oxi-redução como aditivos dos

catalisadores de FCC (OLIVEIRA et al., 2004; POLATO; HENRIQUES; MONTIERO, 2005).

Motivadas pelas atuais exigências das leis ambientais, as refinarias petroquímicas têm trabalhado para alcançar as especificações referentes à octanagem da gasolina, ao índice de emissão de enxofre, e quantidade de compostos aromáticos (CORMA et al., 2004).

Como aditivos potenciais, zeólitas de poro grande, outras zeólitas além da Y, por exemplo, zeólita L, Omega ou Beta, também peneiras moleculares de poro médio, como ZSM-5 e MCM-22 tem sido discutido na literatura. Entre elas, a zeólita Beta parece ser a mais adequada, para uma dada conversão, ela aumenta a produção das isoolefinas C₄ e C₅, sem muita perda da gasolina. Todavia, quando a zeólita Beta é usada como aditivo, seu efeito só é visto a níveis relativamente elevados de adição. Após isto, uma estrutura que combina canais de poros grandes e médios pode ser adequada como um aditivo para aumentar a octanagem e aumentar a produção de olefinas C₃ e C₄ (CORMA; MATÍNEZ-TRIGUERO; MARTINEZ, 2001).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia desse trabalho descreve os processos de síntese dinâmico e estático do precursor da zeólita MCM-22, denominado MCM-22 (P), bem como as respectivas sínteses da zeólita MCM-22, na forma sódica (Na-MCM-22), amoniacal (NH_4 -MCM-22) e protônica (H-MCM-22) com suas respectivas caracterizações e os testes de desativação hidrotérmica em mufla a 800 °C por 5 horas em uma atmosfera rica em vapor de água com suas respectivas caracterizações. Essa metodologia foi realizada em três etapas descritas abaixo:

3.1 Etapa 1: Síntese dos materiais zeolíticos MCM-22

3.1.1 Síntese dinâmica do precursor MCM-22 (P)

O precursor foi preparado seguindo o procedimento descrito por Corma et al. (1999). A síntese seguiu os seguintes procedimentos:

Formou-se inicialmente uma solução de hidróxido de sódio (97%, Aldrich), onde 1,930 g de NaOH foi dissolvida em 415 g de água deionizada (ultra pura), à temperatura ambiente. A esta solução adicionou-se 3,110 g de aluminato de sódio (56% Al_2O_3 , 37% Na_2O , Carlo Erba), sob agitação mecânica por 20 minutos, para total dissolução do sal. Em seguida, adicionou-se 25,4 g da hexametilenoimina (HMI) (99%, Aldrich), gota a gota por 40 minutos e 30,7 g da sílica (Aerosil 200, Degussa). Este último reagente foi adicionado durante um período de 30 min.

O gel de síntese obtido foi envelhecido por 30 minutos sob agitação mecânica, à temperatura ambiente. Ao fim do envelhecimento, o gel com pH 13, foi transferido para cadinhos de teflon, os quais foram inseridos em autoclaves de aço inoxidável, que foram levadas **à estufa com sistema de agitação mecânica**, pré-aquecida a 150 °C, dando início ao tratamento hidrotérmico, **com uma rotação de 60 rpm, por um período de 7 dias.**

Após o tratamento hidrotérmico, separou-se a água-mãe do material e mediu-se seu pH, cujo valor obtido foi de aproximadamente 12,5. Em seguida, filtrou-se o material sob vácuo até pH 9,0, transferiu-se para uma placa de Petri e levou-se à estufa numa temperatura de 70 °C para secar, obtendo-se então o precursor **MCM-22 (P) método dinâmico**. Logo após, este material foi submetido às caracterizações.

A síntese hidrotérmica dinâmica do precursor MCM-22 (P) foi realizada no Laboratório de Catálise em Química Orgânica (Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO) – UMR 6503 – Université de Poitiers) na França.

3.1.2 Síntese estática do precursor MCM-22 (P)

A síntese estática do precursor foi realizada seguindo o procedimento descrito por Marques, Monteiro e Pastore (1999):

Semelhantemente ao método dinâmico formou-se inicialmente uma solução de hidróxido de sódio (97%, Merck), onde 1,930 g de NaOH foi dissolvida em 415 g de água deionizada, à temperatura ambiente. A esta solução adicionou-se 3,110 g de aluminato de sódio (50-56% Al₂O₃, máximo 0,05% Fe₂O₃, 40-45% Na₂O, Riedel-deHaën), sob agitação mecânica por 20 minutos, para total dissolução do sal. Em seguida, adicionou-se 25,4 g da hexametilenoimina (HMI) (99%, Aldrich), gota a gota por 40 minutos e 30,7 g da sílica (Aerosil 200, Degussa). Este último reagente foi adicionado durante um período de 30 min.

O gel de síntese obtido foi envelhecido por 30 minutos sob agitação mecânica, à temperatura ambiente. Ao final do envelhecimento, o gel com pH 13, foi transferido para cadinhos de teflon, os quais foram inseridos em autoclaves de aço inoxidável, as quais foram levadas **à estufa sem sistema de agitação mecânica**, pré-aquecida a 150 °C, dando início ao tratamento hidrotérmico, **sem agitação, por um período de 10 dias**.

Após o tratamento hidrotérmico, separou-se a água-mãe do material e mediu-se seu pH, cujo valor obtido foi aproximadamente 12,5. Em seguida foi realizada

uma centrifugação com aproximadamente 2 litros de água deionizada até atingir um valor de pH 9,0. O precipitado resultante foi transferido para uma placa de Petri e levado à estufa numa temperatura de 70 °C para secar, obtendo-se então o precursor **MCM-22 (P) método estático**. Logo após, este material foi submetido às caracterizações.

A síntese hidrotérmica estática do precursor MCM-22 (P) foi realizada no Laboratório de Novos Materiais (Labnov) da Universidade Federal de Campina Grande.

3.1.3 Distinções entre os métodos de sínteses dinâmica e estática

Os métodos de sínteses, dinâmica e estática, descritos anteriormente diferem quanto ao tratamento hidrotérmico para a realização da fase de cristalização dos géis de síntese. Para a realização do método dinâmico foi utilizado um sistema de agitação mecânica com uma rotação de 60 rpm durante um menor período de tempo (7 dias); enquanto para a realização do método estático não se fez necessário a utilização de sistema de agitação, crescendo então o período de síntese para 10 dias. Após o tratamento hidrotérmico, os precursores obtidos pelos métodos dinâmico e estático apresentaram uma diferença quanto ao procedimento de lavagem, onde o precursor MCM-22 (P) método dinâmico foi filtrado sob vácuo e o precursor MCM-22 (P) método estático, devido a sua dificuldade de filtração, foi centrifugado com água deionizada.

3.1.4 Obtenção da zeólita Na-MCM-22

Os precursores MCM-22 (P) obtidos pelos métodos de síntese dinâmico e estático foram calcinados a 650 °C por 7 horas 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, métodos dinâmico e estático, em sua forma sódica (Na-MCM-22), que logo foi caracterizada e posteriormente submetida à troca iônica.

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

Para realização da troca iônica, inicialmente pesaram-se 9 g da zeólita Na-MCM-22 método dinâmico e 7,230 g de cloreto de amônio; e mediu-se 13,8 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 minutos, onde manteve-se a temperatura na faixa de 60 °C. Depois do tempo decorrido filtrou-se a amostra em um funil de büchner acoplado a uma bomba à 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 método dinâmico, a estufa a 60 °C pelo período de 24 horas.

O mesmo procedimento de troca iônica foi utilizado para a alteração da forma sódica da zeólita Na-MCM-22 método estático em sua forma amoniacal, NH₄-MCM-22 método estático.

3.1.6 Tratamento térmico para obtenção da zeólita H-MCM-22 (métodos dinâmico e estático)

As amostras NH₄-MCM-22 (métodos dinâmico e estático) foram submetidas ao tratamento térmico para a obtenção das zeólitas na forma ácida (H-MCM-22 métodos dinâmico e estático). O procedimento utilizado para cada uma das amostras é descrito abaixo:

A amostra contendo 4 g de massa foi colocada em um reator de vidro e este colocado em um forno vertical. A temperatura do forno foi controlada por um termopar tipo Chromel-Alumel acoplado a um controlador de temperatura. O processo de calcinação envolveu duas etapas.

A Etapa I consistiu em aquecer a amostra, sob fluxo 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 minutos. Após este período o fluxo de nitrogênio (Etapa II) foi trocado por ar sintético, sendo a amostra aquecida lentamente com uma rampa de 2 °C/min de 200 até 500 °C permanecendo nesta temperatura por 120 minutos.

A Figura 7 representa o fluxograma do processo de calcinação em duas etapas.

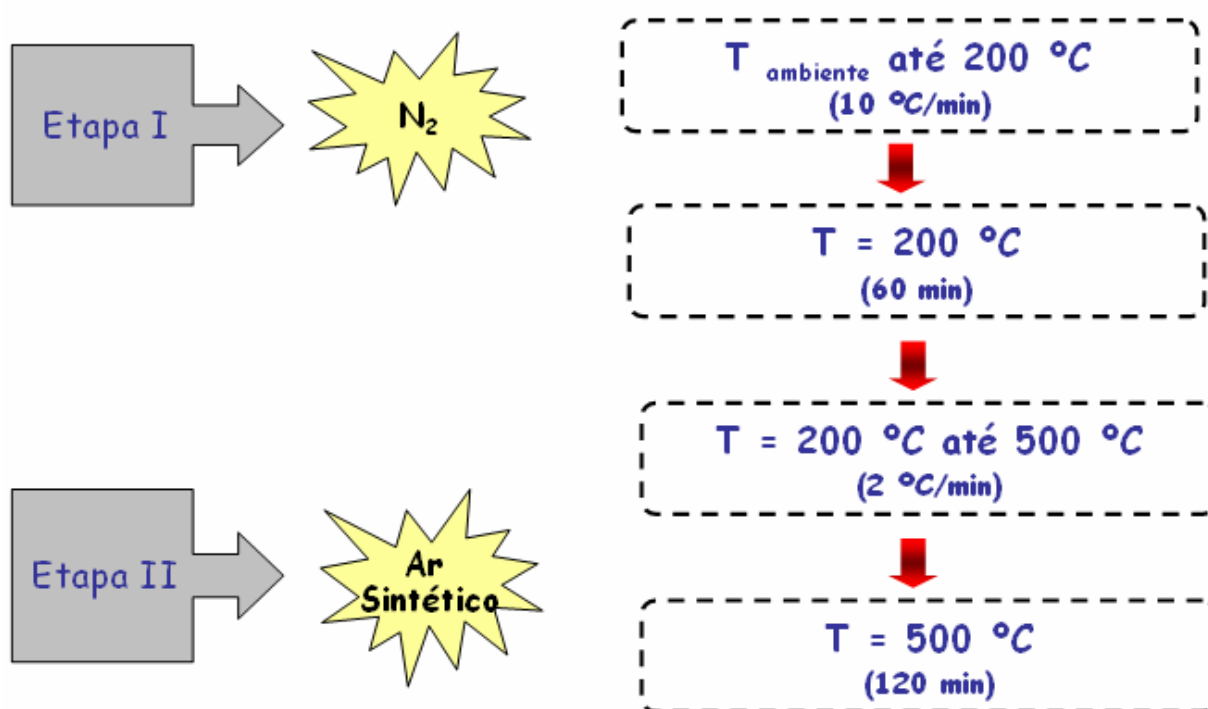


Figura 7: Fluxograma do processo de calcinação.
Fonte: Dados da pesquisa.

3.2 Etapa 2: Caracterizações das amostras MCM-22

3.2.1 Difração de raios-X (DRX)

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

3.2.2 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*. O ensaio foi realizado no Centro de Tecnologia do Gás Natural (CTGás), Natal (RN).

Os parâmetros de análise estão apresentados na Tabela 2.

TABELA 2:
Condições de análises pelo EDX

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

Fonte: Dados da pesquisa.

3.2.3 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. Esta análise foi realizada no Centro de Tecnologia do Gás Natural (CTGás), Natal (RN).

3.2.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

As amostras foram prensadas em pastilhas de KBr e analisadas em comprimentos de onda na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando um espectrofotômetro de infravermelho (IR) da marca AVATAR TM 360 FT-IR E.S.P., pertencente ao Laboratório de Engenharia de Materiais (LEMa) na Universidade Federal de Campina Grande.

3.2.5 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 o Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) para a aquisição das micrografias das amostras analisadas. As amostras receberam recobrimento em ouro "SPUTTERING". Esta análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais (PMT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

3.3 Etapa 3: Desativação sob vapor de água a 800 °C

As amostras H-MCM-22, métodos dinâmico e estático, foram desativadas hidrotermicamente em um forno mufla a 800 °C por 5 horas em uma atmosfera rica em vapor de água. A desativação foi realizada no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

3.3.1 Adsorção física de N₂ (método de BET)

A análise textural das amostras H-MCM-22 (métodos dinâmico e estático) foi realizada antes e após a desativação hidrotérmica dessas amostras sobre vapor de água a 800 °C.

A análise foi realizada utilizando adsorção física de nitrogênio à -196 ° C em um equipamento Gemini III 2375 pela técnica de BET. O volume de microporos foi estimado através da técnica de t-plot. A análise foi realizada no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

3.3.2 Reação modelo de craqueamento do n-hexano

A reação modelo de craqueamento do n-hexano foi utilizada como medida de acidez, para as amostras H-MCM-22 (métodos dinâmico e estático) após a desativação com vapor de água a 800 °C durante 5 horas. As amostras (0,05-0,30 g) foram secas a 500 °C em reator de vidro em fluxo de nitrogênio por 2,5 horas. Em seguida o fluxo de nitrogênio foi alinhado a um saturador com n-hexano cuja temperatura foi mantida em 20 °C e dali para o reator. Três alíquotas de efluente do reator foram coletadas em intervalos 2, 17 e 32 minutos e analisadas em linha por cromatografia gasosa em um CG Shimadzu equipado com uma coluna Plot Chromopak de Al₂O₃/KCl (0,32 mm x 60 m x 5 µm). O teste foi realizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

A Figura 8 apresenta o fluxograma geral das etapas realizadas para o desenvolvimento desta dissertação.

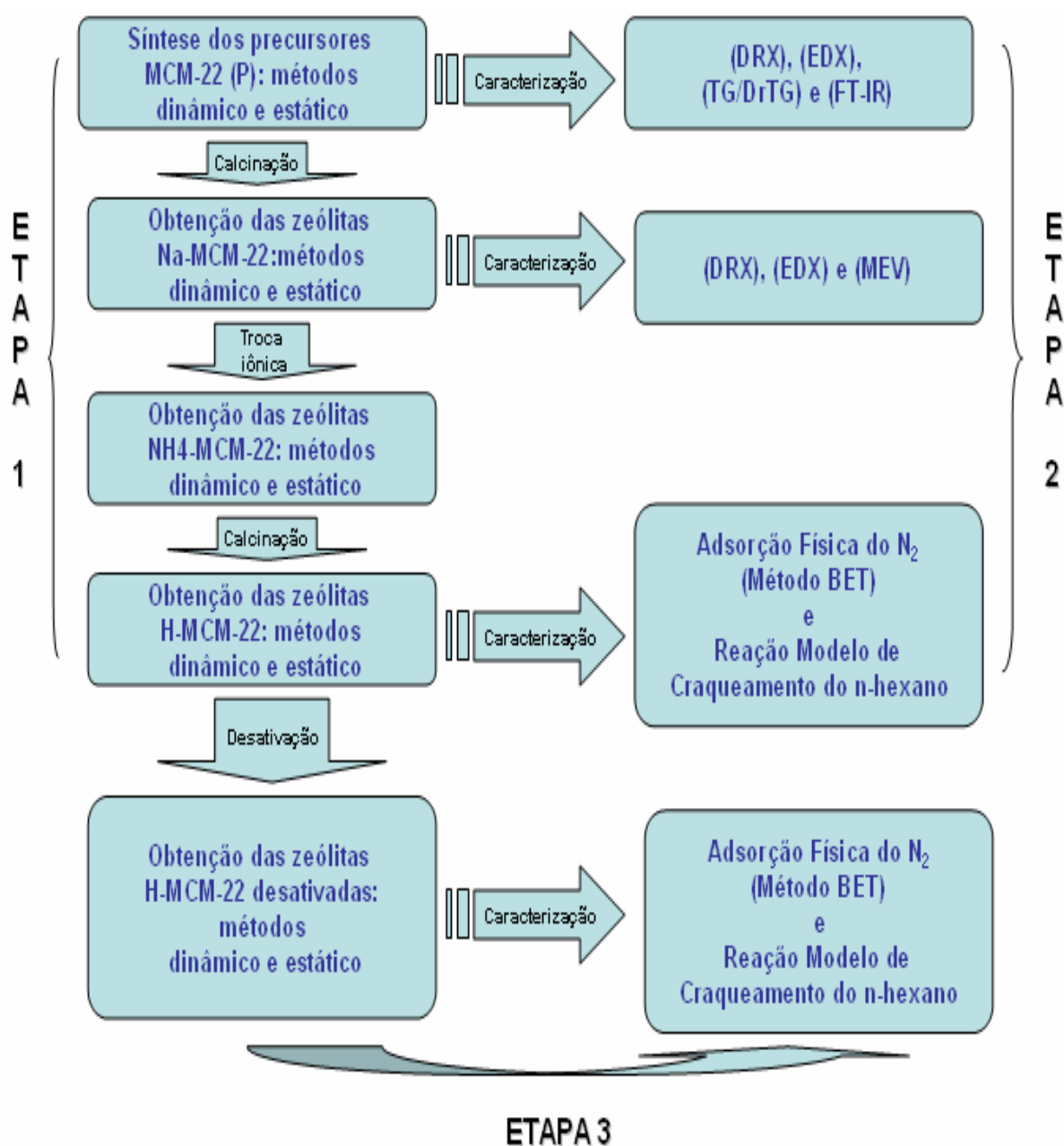


Figura 8: Fluxograma geral das etapas realizadas para o desenvolvimento desta dissertação. Fonte: Dados da pesquisa.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de raios-X

Os dados resultantes dos difratogramas de raios-X dos **precursores da zeólita MCM-22** descrito na literatura (LAWTON et al., 1996) e os obtidos neste trabalho, denominados precursores MCM-22 (P) método dinâmico e MCM-22 (P) método estático, são comparados na Tabela 3, comprovando que os materiais obtidos são correspondem aos precursores 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) método dinâmico			Precursor MCM-22 (P) método estático		
hkl	2 θ	d(Å)	hkl	2 θ	d(Å)	hkl	2 θ	d(Å)
001	3,10	28,50	001	2,08	42,47	001	3,29	26,85
002	6,53	13,53	002	6,61	13,37	002	6,68	13,23
100	7,14	12,38	100	7,26	12,18	100	7,22	12,24
101	7,94	11,13	101	7,99	11,07	101	7,98	11,08
102	9,67	9,14	102	9,51	9,29	102	9,70	9,12
111	12,85	6,89	111	12,87	6,88	111	12,88	6,87
201	14,70	6,02	201	14,70	6,03	201	14,77	6,00
202	15,85	5,59	202	16,00	5,54	202	16,03	5,53
300	19,85	4,47	300	19,84	4,47	300	20,06	4,43
300	22,53	3,95	300	22,32	3,98	300	22,68	3,92
220	24,98	3,57	220	25,07	3,55	220	25,09	3,55
310	25,98	3,43	310	26,09	3,42	310	26,07	3,42
310	26,56	3,36	310	26,50	3,36	310	26,58	3,35
320	29,15	3,06	320	29,24	3,05	320	29,07	3,07

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

Os dados resultantes dos difratogramas de raios-X da **zeólita MCM-22** descrita na literatura (LAWTON et al., 1996) e as obtidas neste trabalho, denominadas zeólitas Na-MCM-22 método dinâmico e Na-MCM-22 método estático, são comparados na Tabela 4, comprovando que os materiais precursores MCM-22 (P) método dinâmico e MCM-22 (P) método estático, resultaram na obtenção do material tridimensional MCM-22.

TABELA 4:
Comparação dos picos de raios-X entre as zeólitas MCM-22 (LAWTON et al., 1996) e as obtidas neste trabalho

Zeólita MCM-22 (LAWTON et al., 1996)			Zeólita Na-MCM-22 método dinâmico			Zeólita Na-MCM-22 método estático		
hkl	2 θ	d(Å)	hkl	2 θ	d(Å)	hkl	2 θ	d(Å)
100	7,17	12,34	100	7,28	12,11	100	7,28	12,14
101	8,03	11,02	101	8,10	10,92	101	8,16	10,84
102	9,94	8,90	102	10,08	8,78	102	10,16	8,71
111	12,89	6,87	111	13,03	6,79	111	13,03	6,79
201	14,77	6,00	201	14,48	6,12	201	14,46	6,13
202	15,98	5,55	202	16,01	5,54	202	16,12	5,50
212	20,28	4,38	212	20,29	4,38	212	20,40	4,35
301	21,92	4,06	301	21,97	4,05	301	22,08	4,03
302	22,71	3,92	302	22,79	3,90	302	22,91	3,88
214	23,76	3,75	214	23,90	3,72	214	23,91	3,72
220	25,01	3,56	220	25,21	3,53	220	25,18	3,54
310	26,03	3,42	310	26,11	3,41	310	26,23	3,40
312	26,98	3,30	312	27,14	3,29	312	27,14	3,29
117	27,82	3,21	117	27,33	3,19	117	28,08	3,18
216	28,65	3,12	216	28,57	3,12	216	28,84	3,10

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

São apresentados nas Figuras 9, 10, 11 e 12, respectivamente os difratogramas de raios-X dos materiais obtidos neste trabalho através dos métodos de síntese dinâmica

(precursor MCM-22 (P) e zeólita Na-MCM-22) e estática (precursor MCM-22 (P) e zeólita Na-MCM-22).

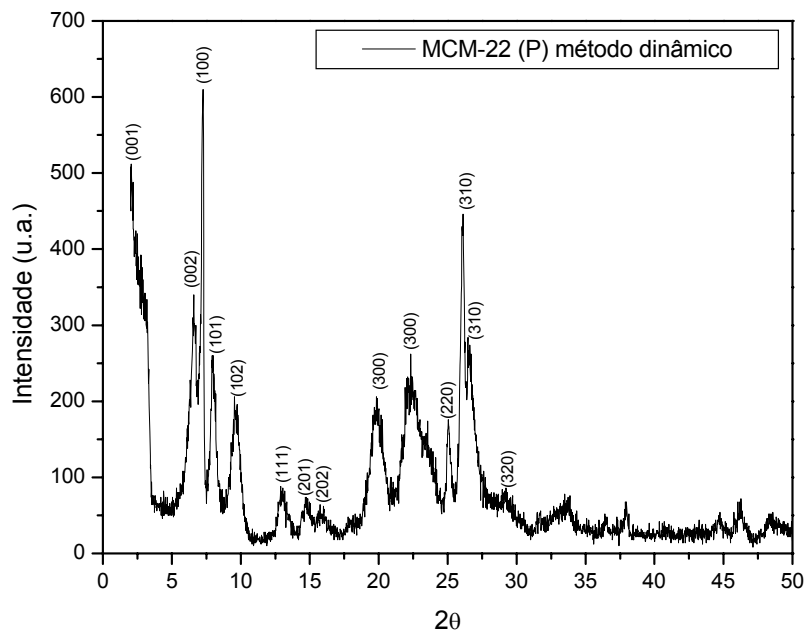


Figura 9: Difratoograma do precursor MCM-22 (P) método dinâmico.

Fonte: Dados da pesquisa.

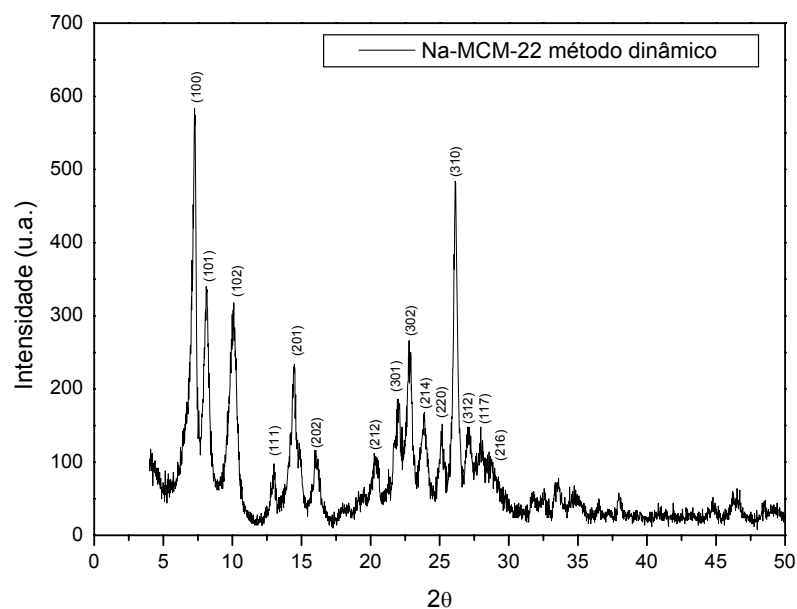


Figura 10: Difratoograma da zeólita Na-MCM-22 método dinâmico.

Fonte: Dados da pesquisa.

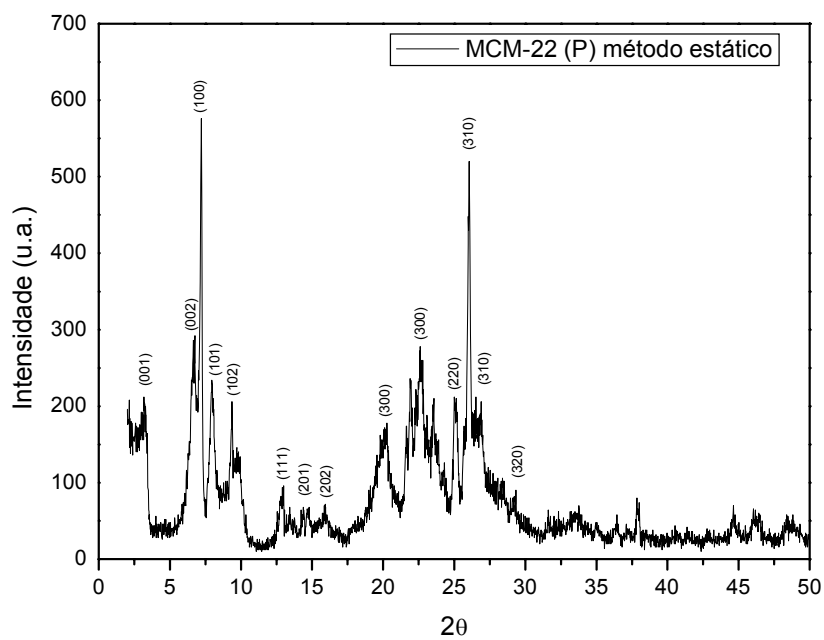


Figura 11: Difratoograma do precursor MCM-22 (P) método estático.
Fonte: Dados da pesquisa.

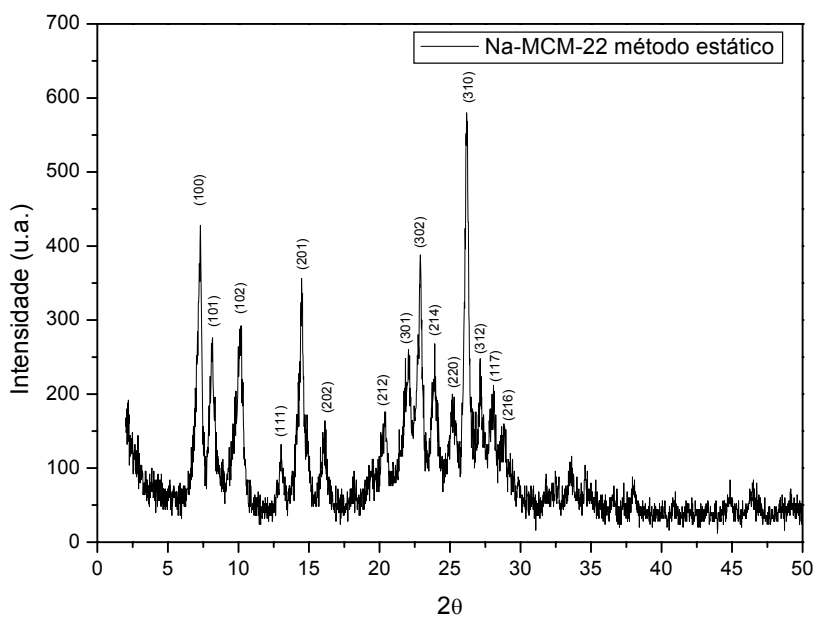


Figura 12: Difratoograma da zeólita Na-MCM-22 método estático.
Fonte: Dados da pesquisa.

Os difratogramas apresentados acima referentes às amostras precursoras e da zeólita Na-MCM-22, obtidas pelos métodos de síntese dinâmico e estático estão em concordância com aqueles relatados pela literatura (RUBIN; CHU, 1990; LAWTON et al., 1996; PERGHER; CORMA; FORNÉS, 2003a, p.796-797; HE et al., 1998; MARQUES; MONTEIRO; PASTORE, 1999) sendo considerados característicos de materiais cristalinos e puros.

A literatura (HE et al., 1998; LAWTON et al., 1996) mostra a existência de duas regiões de distinção dos materiais MCM-22 (P) e MCM-22. A primeira região situa-se entre $2\theta = 12\text{--}25^\circ$, onde o difratograma da zeólita MCM-22 caracteriza-se por picos agudos e separados (HE et al., 1998). A segunda região ocorre entre $2\theta = 26$ e 29° (LAWTON et al., 1996).

Os materiais precursores apresentaram na segunda região (entre $2\theta = 26$ e 29°) dois picos largos em: $2\theta = 26,09^\circ$ e $26,50^\circ$ (MCM-22 (P) método dinâmico) e $2\theta = 26,07^\circ$ e $26,58^\circ$ (MCM-22 (P) método estático). Nos materiais zeolíticos Na-MCM-22 esta característica é substituída por quatro picos agudos, ocorrendo respectivamente na região de: $2\theta = 26,11^\circ$, $27,14^\circ$, $27,33^\circ$ e $28,57^\circ$ (Na-MCM-22 método dinâmico) e $2\theta = 26,23^\circ$, $27,14^\circ$, $28,08^\circ$ e $28,84^\circ$ (Na-MCM-22 método estático).

É possível observar, a partir das Figuras 9 e 11, os picos indexados como (001) e (002) que são característicos da topologia **MWW** (CORMA et al., 1999; PERGHER; CORMA; FORNÉS, 2003a, p.796). Os mesmos estão localizados nos materiais precursores em: $2\theta = 2,08^\circ$ e $6,61^\circ$ (MCM-22 (P) método dinâmico) e $2\theta = 3,29^\circ$ e $6,68^\circ$ (MCM-22 (P) método estático). 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; FORNÉS; CORMA, 2006; PERGHER; CORMA; FORNÉS, 2003a, p.795).

De acordo com Pergher, Corma e Fornés (2003a), a calcinação dos precursores MCM-22 (P) método dinâmico e MCM-22 (P) método estático, resultou no desaparecimento dos picos indexados como (001) e (002), que se sobrepõem originando as zeólitas Na-MCM-22 método dinâmico e Na-MCM-22 método estático, representadas respectivamente nas Figuras 10 e 12.

Conforme He et al. (1998) e Lawton et al. (1996), após o processo de calcinação os picos (002) presentes nos precursores MCM-22 (P) método dinâmico e

MCM-22 (P) método estático, desapareceram tornando-se agudos e sobrepostos aos picos (100) localizados em $2\theta = 7,28^\circ$ nas zeólitas Na-MCM-22 método dinâmico e Na-MCM-22 método estático. 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. Outros picos indexados como (h00) e (hk0), permanecem praticamente inalterados, indicando trocas estruturais que envolvem o eixo “ c ” (perpendicular às lamelas) (PERGHER; CORMA; FORNÉS, 2003a, p.796).

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 13 (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 13 (c)). Ocorrem ainda mudanças nos valores da distância interplanar (d) que correspondem aos planos (002), (111), (201), (202), (212), (300), (301), (302) e (312).

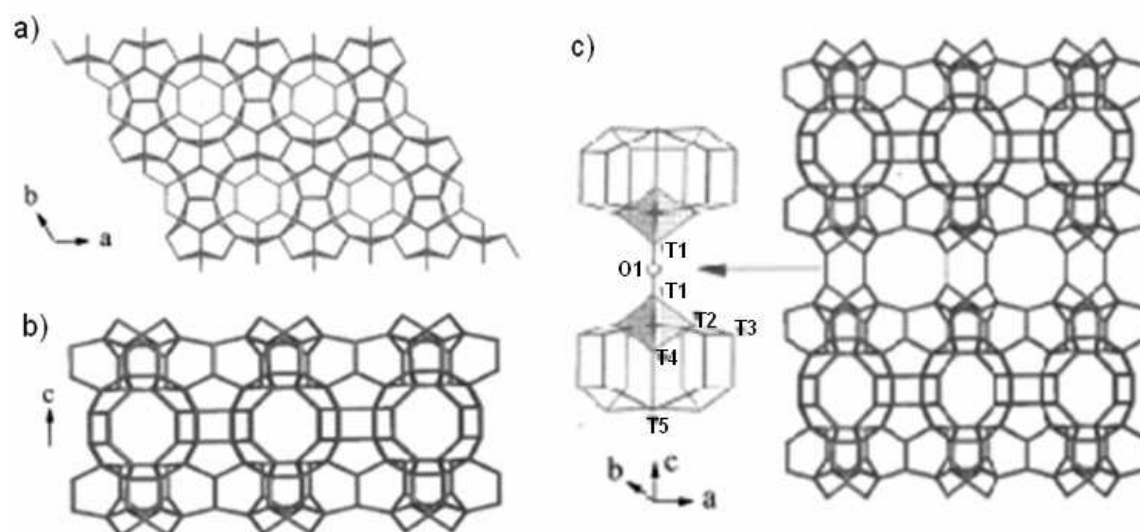


Figura 13: Representação esquemática da camada estrutural da MCM-22: (a) uma folha hexagonal vista ao longo do eixo *c*, (b) estrutura porosa com janelas com 10 membros, (c) MCM-22 calcinada. Fonte: He et al. (1998).

4.1.1 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, dos precursores MCM-22 (P).

TABELA 5:

Resultado dos parâmetros cristalográficos obtidos via difração de raios-X dos precursores MCM-22 (P) método dinâmico e MCM-22 (P) método estático

Precursores	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) método dinâmico	1,4240	1,4240	2,6740	4,6957
MCM-22 (P) método estático	1,4240	1,4240	2,6720	4,6922

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

O precursor da zeólita MCM-22 é uma camada bidimensional com uma estrutura porosa hexagonal (HE et al., 1998). Esta simetria hexagonal caracteriza-se por possuir os parâmetros de cela unitária $a = b \neq c$. Este fato é confirmado pelos resultados apresentados acima, onde os valores para os precursores MCM-22 (P) método dinâmico e MCM-22 (P) método estático são respectivamente, $a = b = 1,4240$; $c = 2,6740$ e $a = b = 1,4240$; $c = 2,6720$.

As diferenças entre os valores dos parâmetros cristalográficos apresentados por Lawton et al. (1996) e os apresentados neste trabalho são de 0,14 %, para o parâmetro $a = b$ (nos dois precursores). Em relação ao parâmetro c , o precursor MCM-22 (P) método dinâmico apresenta uma diferença de 0,22 %, enquanto o precursor MCM-22 (P) método estático apresenta uma diferença um pouco maior, de 0,30 %. Estes erros relativamente pequenos indicam que os parâmetros da cela unitária para os precursores obtidos neste trabalho são praticamente similares 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:

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

As diferenças entre os valores dos volumes da cela unitária calculados dos valores apresentados por Lawton et al. (1996) e os apresentados pelo precursor MCM-22 (P) método dinâmico é de 0,50%, enquanto para o precursor MCM-22 (P) método estático é um pouco maior, de 0,58%. Estes erros relativamente pequenos indicam que os valores dos volumes da cela unitária para os precursores obtidos neste trabalho também são similares aos apresentados por Lawton et al. (1996).

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

TABELA 6:

Resultado dos parâmetros cristalográficos obtidos via difração de raios-X das zeólitas Na-MCM-22 método dinâmico e Na-MCM-22 método estático

Zeólitas	Parâmetros de rede (nm)			Volume da cela unitária (nm) ³
	a	b	c	
MCM-22 (P) (LAWTON et al., 1996)	1,4270	1,4270	2,5160	4,4369
MCM-22 (P) método dinâmico	1,4200	1,4200	2,5080	4,3795
MCM-22 (P) método estático	1,4160	1,4160	2,4950	4,3323

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 (LAWTON et al., 1996; HE et al., 1998). 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.

Tais reduções dos parâmetros **c** apresentaram os seguintes percentuais: 6,12% (LAWTON et al., 1996), 6,21% (zeólita Na-MCM-22 método dinâmico) e 6,66% (zeólita Na-MCM-22 método estático), confirmando que os materiais obtidos neste trabalho são considerados como materiais zeolíticos MCM-22. Esta redução dos parâmetros **c** decorreu consequentemente na diminuição dos volumes da cela unitária desses materiais.

O fato do parâmetro **a** permanecer constante indica que a maior parte da estrutura básica constituinte das camadas lamelares dos precursores é essencialmente inalterada após a calcinação, todavia, a diminuição no parâmetro **c**

indica que as camadas encontram-se intimamente mais unidas na zeólita MCM-22. Essas diferenças estruturais são apresentadas na Figura 14, onde a camada rotulada como a característica **A** encontra-se presente em ambas as formas (precursora e zeolítica), e que a condensação do precursor ocorre na região da intercâmara (supercavidades), rotulada como as características **B** e **C** (LAWTON et al., 1998).

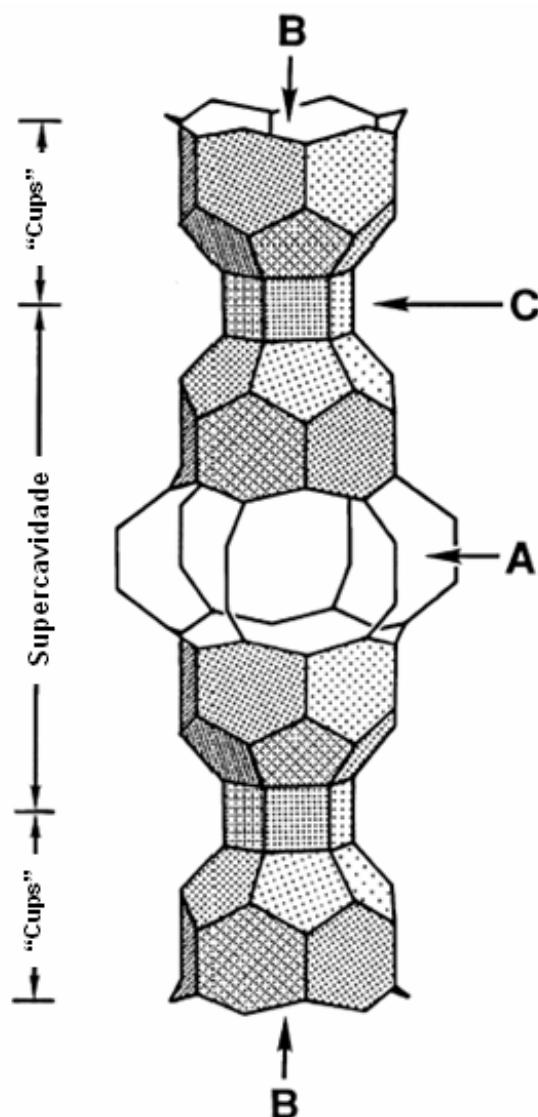


Figura 14: Ilustração esquemática das duas camadas da zeólita MCM-22 mostrando a supercavidade (**A**) com aberturas de 10 membros e os “cups” externos (**B**) unidos através dos anéis duplos de 6 membros (prisma hexagonal) (**C**). Quando duas camadas se unem desse modo, dois “cups” formam a supercavidade. Para maior clareza, somente os átomos T são mostrados.

Fonte: Lawton et al. (1998).

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

Os resultados da análise química dos materiais precursores MCM-22 (P) método dinâmico e MCM-22 (P) método estático e zeolíticos Na-MCM-22 método dinâmico e Na-MCM-22 método estático encontram-se na Tabela 7.

TABELA 7:

Composição química dos materiais precursores MCM-22 (P) método dinâmico e MCM-22 (P) método estático e zeolíticos Na-MCM-22 método dinâmico e Na-MCM-22 método estático

Amostras	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Impurezas (%)	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
Precursor método dinâmico	92,520	6,816	0,545	13,57
Zeólita método dinâmico	92,219	7,417	0,364	12,43
Precursor método estático	91,646	7,936	0,418	11,55
Zeólita método estático	91,557	8,061	0,383	11,36

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 alta razão SiO₂/Al₂O₃ característico da estrutura **MWW** (LAWTON et al., 1998; XIA et al., 2006).

É possível verificar, na Tabela 7, que após a calcinação houve uma pequena redução da razão SiO₂/Al₂O₃ para a zeólita Na-MCM-22 métodos dinâmico e para a zeólita Na-MCM-22 método estático essa razão permaneceu praticamente constante. Este fato encontra-se de comum acordo com a literatura (CORMA; CORELL; PÉREZ-PARIENTE, 1995; YAMAMOTO et al., 2002; PERGHER; CORMA; FORNÉS, 2003a), uma vez que após a calcinação as razões SiO₂/Al₂O₃ podem ser consideradas praticamente constantes, ou podem ser submetidas a pequenas reduções (MARQUES; MONTEIRO; PASTORE, 1999).

Os percentuais de impurezas presentes na composição química reduziram após a calcinação resultando em materiais zeolíticos mais puros.

4.3. Análises Termogravimétricas (TG/DrTG)

Segundo a literatura (MARQUES, 2000; RAVISHANKAR et al., 1995) as perdas mássicas para a zeólita MCM-22 realizam-se em três eventos, descritas abaixo:

- Abaixo de 150 °C correspondente à dessorção de água.
- Entre 150 °C e 550 °C tem-se a remoção da maioria da hexametilenoimina, 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 a desidroxilação e partes ainda presentes do direcionador ou de resíduos de sua composição.

Os eventos marcados em baixa e alta temperatura estão relacionados às moléculas/íons da HMI na intercamada e nos sistemas de canais (LAWTON et al., 1996).

As curvas das análises termogravimétricas para os materiais precursores MCM-22 (P) método dinâmico e MCM-22 (P) método estático, são mostradas nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

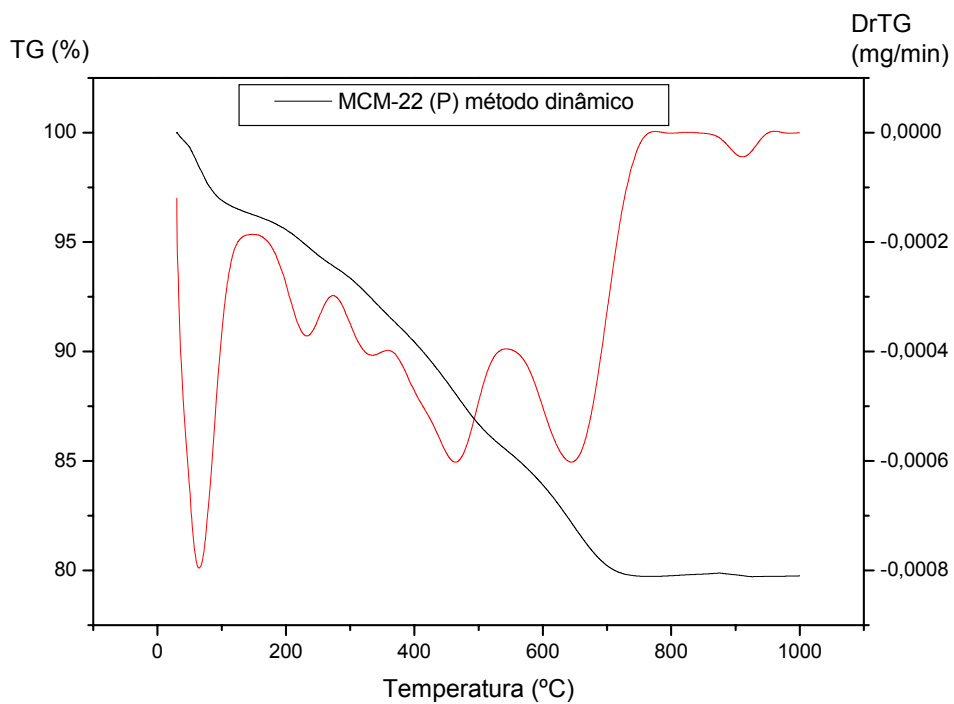


Figura 15: Curva de análise termogravimétrica (TG) e sua derivada para o precursor MCM-22 (P) método dinâmico.
Fonte: Dados da pesquisa.

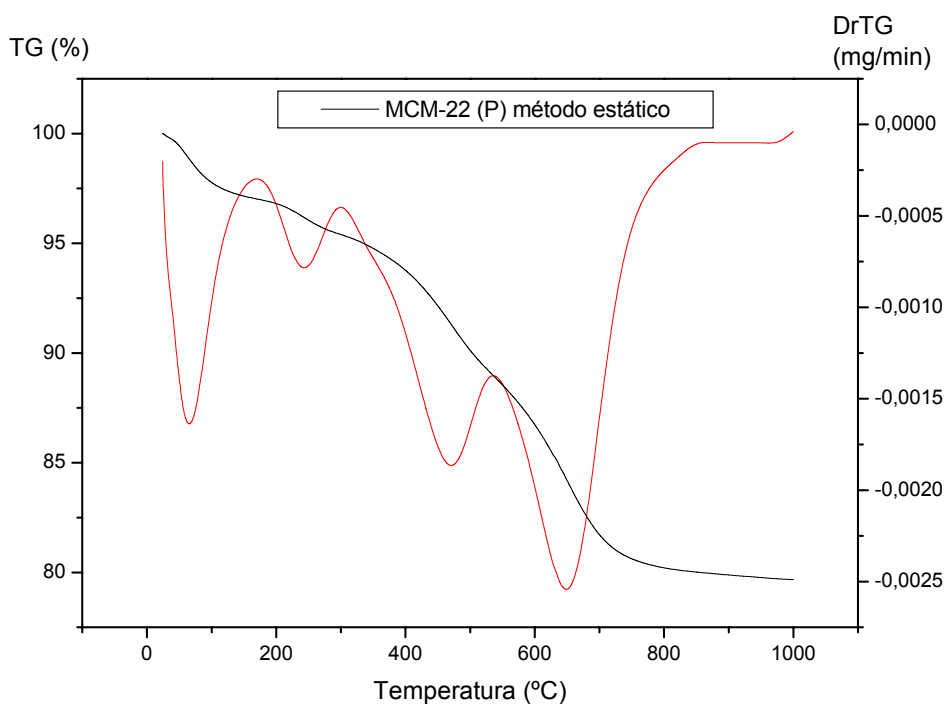


Figura 16: Curva de análise termogravimétrica (TG) e sua derivada para o precursor MCM-22 (P) método estático.
Fonte: Dados da pesquisa.

Verifica-se que ambas as amostras apresentam três eventos de perdas mássicas conforme relatadas por Marques (2000) e Ravishankar et al. (1995). As espécies da HMI removidas a baixa temperatura devem ocupar provavelmente as supercavidades da zeólita MCM-22, enquanto as espécies da HMI removidas a alta temperatura devem ocupar os canais de 10 membros da zeólita MCM-22 (TESTA et al., 1999).

Para o precursor MCM-22 (P) método dinâmico é destacado os seguintes intervalos de perdas mássicas:

- 3,76% (até 150 °C) correspondente a dessorção de água e é referente à ocupação dos poros por moléculas do direcionador (MARQUES; MONTEIRO; PASTORE, 1999).
- 2,43% (150 - 274 °C), 2,44% (274 - 360 °C) e 3,41% (360 - 544 °C) referentes à perda da matéria orgânica e água procedente da condensação dos grupos silanóis.
- 9,89% (544 – 767 °C) referente à remoção da matéria orgânica residual.

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

- 2,95 % (até 167 °C) correspondente a dessorção de água, que referente a ocupação dos poros por moléculas do direcionador (MARQUES; MONTEIRO; PASTORE, 1999).
- 1,66 % (174 – 300 °C) e 6,87 % (300 – 540 °C) referentes 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.

O precursor MCM-22 (P) método dinâmico apresentou uma maior perda associada à dessorção de água em relação ao precursor MCM-22 (P) método estático. De acordo com Corma, Corell e Pérez-Pariente (1995), essa maior perda deve está relacionada provavelmente a maior hidrofobicidade dos cristais do precursor MCM-22 (P) método dinâmico, resultante da menor quantidade de átomos de alumínio presente nesta amostra conforme os resultados apresentados por EDX.

Comparando o comportamento das perdas mássicas para os materiais precursores sintetizados neste trabalho é possível verificar que ambos apresentaram

uma perda total com valores bem próximos, ou seja, 21,63% para o precursor MCM-22 (P) método dinâmico e 21,72% para o precursor MCM-22 (P) método estático. Os mesmos diferem quanto os intervalos de remoção mássica, o que segundo Pergher, Corma e Fornés (2003a) provavelmente esteja relacionado às diferentes formas de associação da matéria orgânica por eles apresentadas.

4.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

As vibrações intrínsecas dos tetraedros TO_4 não são sensíveis a modificações na estrutura, e fornecem as chamadas bandas “internas”, ou bandas intratetraedros, em 1100, 800 e 450 cm^{-1} . Porém, os tetraedros adjacentes na estrutura excitam-se mutuamente com frequências específicas, dependendo da topologia estrutural, fornecendo as chamadas bandas “externas”, ou as bandas intertetraedros, que por sua vez são úteis no estudo das estruturas (CORMA et al., 1995).

Os espectros (FT-IR) para os precursores MCM-22 (P) método dinâmico e MCM-22 (P) método estático são apresentados respectivamente nas Figuras 17 e 18.

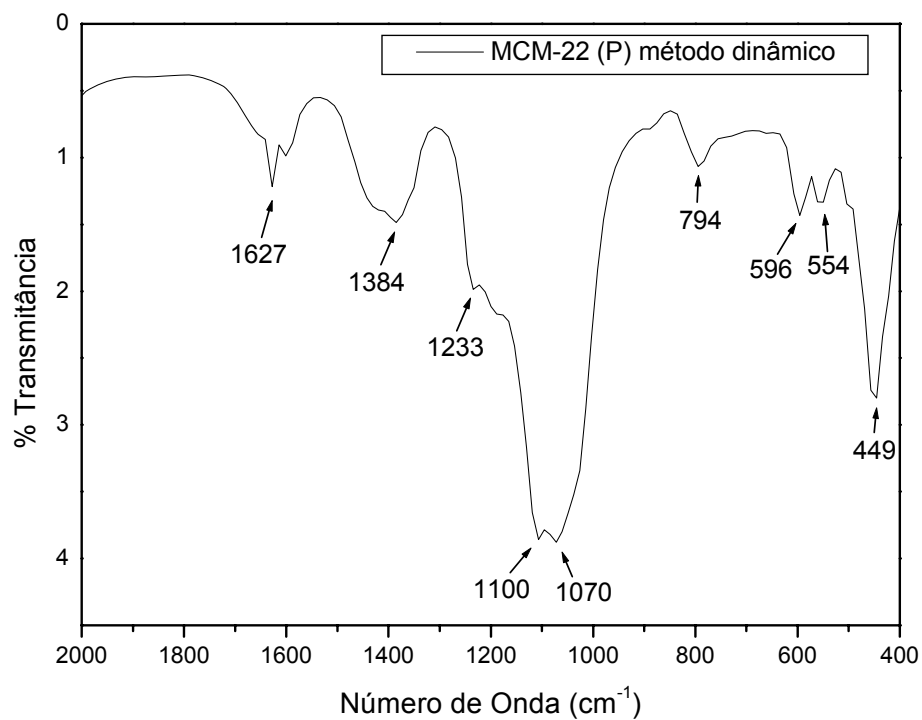


Figura 17: Espectro (FT-IR) para o precursor MCM-22 (P) método dinâmico.
Fonte: Dados da pesquisa.

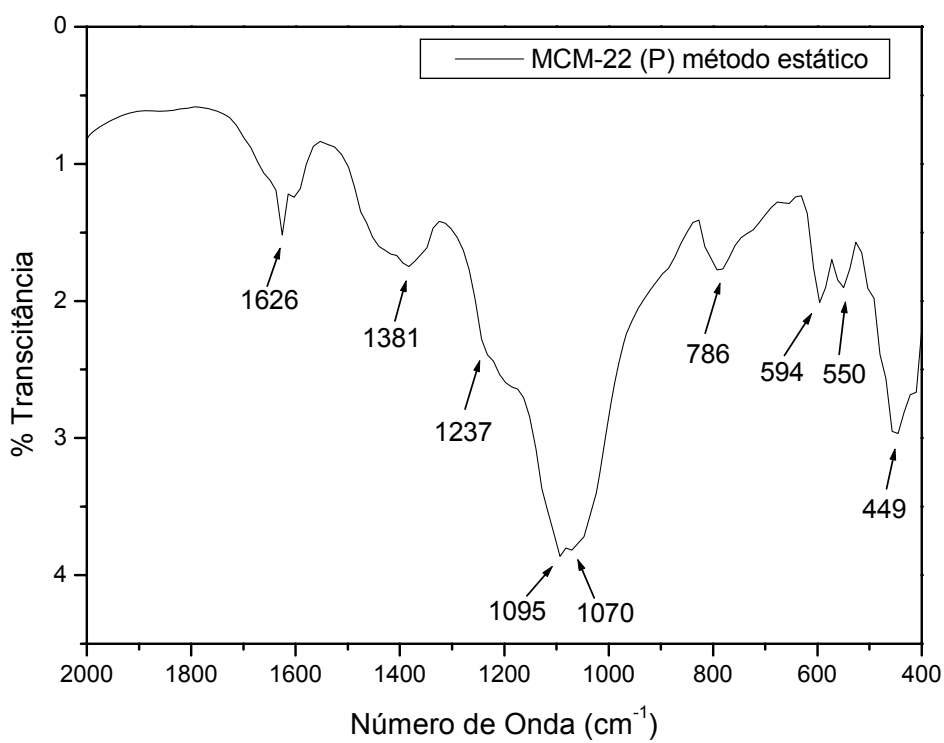


Figura 18: Espectro (FT-IR) para o precursor MCM-22 (P) método estático.
Fonte: Dados da pesquisa.

É possível observar nas Figuras 17 e 18 a presença das bandas características aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações T-O para os precursores MCM-22 (P) método dinâmico e MCM-22 (P) método estático. As bandas referentes aos estiramentos simétricos estão localizadas em $\sim 790\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1230\text{ cm}^{-1}$, enquanto as bandas referentes aos estiramentos assimétricos encontram-se em 1100 cm^{-1} e 1070 cm^{-1} . Também está visível nesses espectros a banda relativa a deformação angular interna das ligações T-O em 449 cm^{-1} . As bandas encontradas em ~ 1070 , ~ 790 e 449 cm^{-1} são classificadas como bandas “internas” (MARQUES ,2000).

As bandas localizadas em ~ 600 e $\sim 550\text{ cm}^{-1}$ são referentes aos anéis duplos típicos da estrutura **MWW**, presentes nas estruturas MCM-22 (P) e em $\sim 1627\text{ cm}^{-1}$ encontram-se as bandas atribuídas à deformação angular da ligação N-H e água. As bandas localizadas a $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ são referentes à presença do grupo funcional amina, ou seja, estão relacionadas à presença do direcionador estrutural orgânico HMI para ambos os precursores (MARQUES ,2000).

O espectro do precursor MCM-22 (P) método dinâmico, apresenta algumas pequenas diferenças em relação ao espectro do precursor MCM-22 (P) método estático, especialmente uma resolução mais baixa da banda ao redor 1233 cm^{-1} , como também uma resolução mais alta da banda em 1100 cm^{-1} , devido provavelmente ao menor percentual de alumínio dessa amostra (MARQUES; MONTEIRO; PASTORE, 1999).

4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias, obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura, referentes às zeólitas Na-MCM-22 método dinâmico e Na-MCM-22 método estático, estão apresentadas nas Figuras 19 e 20.

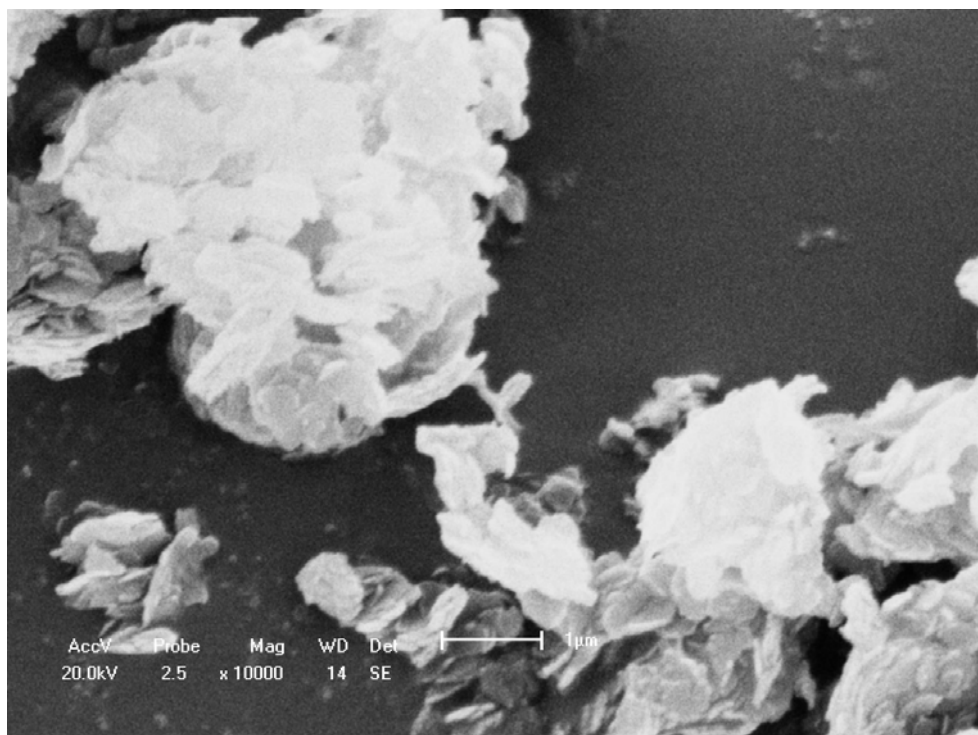


Figura 19: Micrografia da zeólita Na-MCM-22 método dinâmico.
Fonte: Dados da pesquisa.

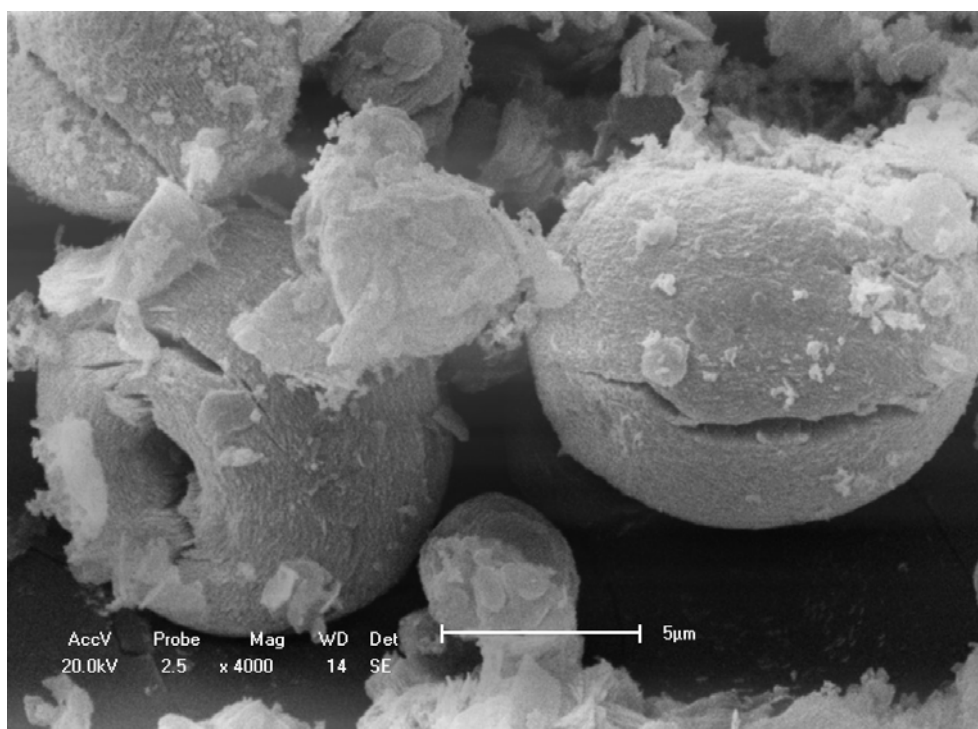


Figura 20: Micrografia da zeólita Na-MCM-22 método estático.
Fonte: Dados da pesquisa.

A MCM-22 é uma zeólita sintética cristalizada como placas (lamelas) de espessura muito fina (LAWTON et al., 1998). Sua morfologia é formada por cristais hexagonais muito finos, resultando na existência de uma quantidade significativa dos “cups” expostos no exterior cristalino (JUTTU; LOBO 2000).

A morfologia da zeólita Na-MCM-22 método dinâmico (Figura 19) é formada por partículas cristalinas em forma de discos/placas finos com diâmetro de ~1 µm. Esses discos/placas aglomeram-se em partículas maiores de ~ 4-7 µm, onde as camadas lamelares encontram-se umas sobre as outras num arranjo ordenado (MARQUES; MONTEIRO; PASTORE, 1999; DAHLHOFF; BARSNICK; HÖLDERICH, 2001).

A zeólita Na-MCM-22 método estático (Figura 20) apresenta uma morfologia diferente, cujas partículas finas crescem na forma de estruturas esféricas, resultante da aglomeração dessas partículas, com uma depressão na região central. De acordo com Ravishankar, Li e Borgna (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; MONTEIRO; PASTORE, 1999).

Provavelmente a agitação durante a cristalização hidrotérmica impeça o empilhamento excessivo das partículas formadas durante o método dinâmico (GÜRAY et al., 1999; MARQUES; MONTEIRO; PASTORE, 1999), enquanto na síntese estática as partículas tendem a permanecer empilhadas na forma esférica ou cilíndrica (MARQUES; MONTEIRO; PASTORE, 1999), uma vez que não existe agitação.

4.6 Adsorção física de N₂ (Método B.E.T.)

A zeólita MCM-22 cristaliza-se como placas (lamelas) de espessura muito fina (LAWTON *et al.*, 1998) resultando numa elevada área superficial externa facilmente acessível (DU et al., 2000; DAHLHOFF; BARSNICK; HÖLDERICH, 2001), onde estão localizados os grandes “cups” (ZHOU et al., 2005).

As análises texturais das zeólitas H-MCM-22 (métodos dinâmico e estático) e H-ZSM-5 (PIMENTA et al., 2006), antes e após a desativação hidrotérmica em mufla a 800 °C por 5 horas em uma atmosfera rica em vapor de água são mostradas na Tabela 8.

TABELA 8:
Análise textural das zeólitas H-MCM-22 método dinâmico, H-MCM-22 método estático e H-ZSM-5 antes e após a desativação hidrotérmica

Zeólitas	S_{BET}^a (m ² /g)	S_{EXT}^b (m ² /g)	V_{MICRO}^c (cm ³ /g)
H-MCM-22 método dinâmico (antes da desativação)	488	127,7	0,168
H-MCM-22 método estático (antes da desativação)	387	83,4	0,141
H-MCM-22 método dinâmico (após a desativada)	417	106,1	0,145
H-MCM-22 método estático (após a desativada)	308	57,2	0,117
H-ZSM-5 (antes da desativação)	358	88,0	0,124
H-ZSM-5 (após a desativada)	312	170	0,077

^a Área superficial específica.

^b Área superficial externa ou área de mesoporos (6-9 Å).

^c Volume de microporos (3-5 Å).

Fonte: Pimenta et al., (2006).

A zeólita H-MCM-22 método dinâmico antes da desativação apresentou uma área superficial específica (S_{BET}) de 488 m²/g, concordando com o valor de 451 m²/g resultante da síntese dinâmica apresentado por Corma et al. (1999), uma vez que segundo a sua patente (RUBIN; CHU, 1990) este material pode apresentar uma área superficial específica acima de 420 m²/g. Quanto a sua área de mesoporos (127,7 m²/g), é possível afirmar que a mesma encontra-se similar ao valor de 112 m²/g obtido por Díaz, Fornés e Corma (2006) através da síntese dinâmica.

A zeólita H-MCM-22 método estático antes da desativação apresentou uma área superficial específica (S_{BET}) de 387 m²/g que se encontra de comum acordo com seguintes valores obtidos por síntese estática: 386 m²/g (HE et al., 1998) e 380 m²/g (RAVISHANKAR; LI; BORGNA, 2005). Em relação a sua área de mesoporos (83,4 m²/g), esta zeólita apresenta-se dentro da faixa de valores que podem variar entre 63 m²/g (HE et al., 1998) e 130 m²/g (RAVISHANKAR; LI; BORGNA, 2005).

O volume de microporos da zeólita MCM-22 pura (sem fases contaminantes) pode variar entre 0,160 cm³/g e 0,200 cm³/g (MARQUES; MONTEIRO; PASTORE, 1999). Ravishankar, Li e Borgna (2005), chegaram a estimar um volume de microporos entre 0,080 cm³/g e 0,100 cm³/g. Daí é possível observar que a zeólita H-MCM-22 método dinâmico antes da desativação, cujo valor do volume de microporos é de 0,168 cm³/g encontra-se de acordo com o valor de 0,167 cm³/g apresentado por Díaz, Fornés e Corma (2006) enquanto a zeólita H-MCM-22 método estático antes da desativação apresentou um volume de microporos de 0,141 cm³/g, que se encontra de acordo com o valor de 0,140 cm³/g encontrado por He et al. (1998).

A zeólita H-MCM-22 método dinâmico antes da desativação apresentou valores mais elevados referentes à análise textural em relação à zeólita H-MCM-22 método estático antes da desativação. Este fato pode estar associado à disposição das lamelas na H-MCM-22 método dinâmico, cujo empilhamento de suas partículas na formação de seu material precursor (MCM-22 (P) método dinâmico) se deu de forma não excessiva (MARQUES, 2000).

Observa-se a partir dos resultados da Tabela 8, após a desativação hidrotérmica em mufla a 800 °C por 5 horas em uma atmosfera rica em vapor de água, uma redução nos valores referentes à análise textural das zeólitas H-MCM-22 método dinâmico e H-MCM-22 método estático, que apresentaram respectivamente as seguintes reduções: 14,55% e 20,41% para (S_{BET}), 13,69% e 17,02% para (V_{MICRO}) e 16,91% e 31,41% para (S_{MESO}).

A zeólita H-ZSM-5 (PIMENTA et al., 2006), após a desativação hidrotérmica, apresentou uma redução da área superficial específica de 12,85%, assim como uma redução de 37,90% para o volume de microporos. Sua área de mesoporos apresentou um aumento expressivo de 193%, relacionado provavelmente a um maior impacto de sua estrutura cristalina quando submetida à desativação hidrotérmica.

Quando comparada com as zeólitas H-MCM-22 (métodos dinâmico e

estático), a zeólita H-ZSM-5 (PIMENTA et al., 2006), apresenta uma menor retenção do volume de microporos relacionada à desativação hidrotérmica.

As reduções dos valores referentes à análise textural apresentadas pelas zeólitas H-MCM-22 (métodos dinâmico e estático) e H-ZSM-5 (PIMENTA et al., 2006), estão relacionadas, provavelmente, ao processo de desaluminização resultante da desativação hidrotérmica em mufla a 800 °C por 5 horas em uma atmosfera rica em vapor de água (PIMENTA et al., 2006).

4.7 Reação modelo de craqueamento do n-hexano

A reação modelo de craqueamento do n-hexano é utilizada como uma medida da acidez total das zeólitas (PIMENTA et al., 2006).

Os dados das conversões globais apresentados pelas zeólitas H-MCM-22 método dinâmico, antes e após a desativação hidrotérmica a 800 °C em mufla em uma atmosfera rica em vapor de água, durante a reação de craqueamento do n-hexano podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9:

Valores das conversões globais apresentada pelas amostras da zeólita H-MCM-22 método dinâmico, antes e após a desativação hidrotérmica, no decorrer do tempo de reação do craqueamento do n-hexano

Zeólita H-MCM-22 método dinâmico	Tempos de reação (minutos)	Conversões globais (%)
Antes da desativação	02	92,98
	17	42,33
	32	38,79
Após a desativação	02	13,67
	17	02,04
	32	01,82

Fonte: Dados da pesquisa.

Observa-se da Tabela 9 que as zeólitas H-MCM-22 método dinâmico, antes e após a desativação hidrotérmica, apresentaram respectivamente os seguintes

valores das conversões globais iniciais: 92,98% e 13,67%. Percebe-se uma diminuição significativa dessas conversões globais iniciais, antes e após a desativação hidrotérmica, nos primeiros 15 minutos de reação, que após esse tempo permaneceram estáveis durante os 15 minutos finais de reação.

As zeólitas H-MCM-22 método dinâmico, antes e após a desativação hidrotérmica, apresentaram diminuições das conversões globais iniciais de 58% e 87%, respectivamente. Este fato pode ser atribuído a desaluminização e, conseqüentemente, a diminuição dos sítios ácidos. A zeólita desativada hidrotérmicamente apresentou uma diminuição da conversão global inicial mais acentuada, devido ao efeito da desaluminização adicional e por esta apresentar maior número de sítios ácidos bloqueados provenientes da desativação hidrotérmica.

Os dados das conversões globais apresentados pelas zeólitas H-MCM-22 método estático, antes e após a desativação hidrotérmica a 800 °C em mufla em uma atmosfera rica em vapor de água, durante a reação de craqueamento do n-hexano podem ser observados na Tabela 10.

Tabela 10:

Valores das conversões globais apresentada pelas amostras da zeólita H-MCM-22 método estático, antes e após a desativação hidrotérmica, no decorrer do tempo de reação do craqueamento do n-hexano

Zeólita H-MCM-22 método estático	Tempos de reação (minutos)	Conversões globais (%)
Antes da desativação	02	62,21
	17	24,04
	32	20,97
Após a desativação	02	15,74
	17	03,50
	32	02,18

Fonte: Dados da pesquisa.

Os valores das conversões globais iniciais para as zeólitas H-MCM-22 método dinâmico, antes e após a desativação hidrotérmica, foram respectivamente: 62,21% e 15,74%. Observa-se da Tabela 10 que antes e após a desativação

hidrotérmica houve uma diminuição significativa dessas conversões globais iniciais nos primeiros 15 minutos de reação, que após esse tempo permaneceram estáveis durante os 15 minutos finais de reação.

Verifica-se para as zeólitas H-MCM-22 método estático, antes e após a desativação hidrotérmica, um comportamento similar ao apresentado pelas zeólitas H-MCM-22 método dinâmico, com diminuições das conversões globais iniciais de 66% e 86%, respectivamente. No entanto, observa-se que a zeólita H-MCM-22 método dinâmico antes da desativação hidrotérmica apresentou maior conversão inicial em relação à zeólita H-MCM-22 método estático. Este fato está relacionado ao processo de desaluminização que as zeólitas apresentam durante a reação de craqueamento do n-hexano. Como também está, provavelmente, relacionada à disposição dos cristais que originam morfologias distintas para estes materiais.

A partir das Tabelas 9 e 10 é possível perceber que após a desativação hidrotérmica, as zeólitas H-MCM-22 (métodos dinâmico e estático) apresentaram comportamento similares em relação à conversão global.

Os dados das conversões globais apresentados pelas zeólitas H-ZSM-5, antes e após a desativação hidrotérmica a 800 °C em mufla em uma atmosfera rica em vapor de água, durante a reação de craqueamento do n-hexano podem ser observados na Tabela 11.

Tabela 11:

Valores das conversões globais apresentada pelas amostras da zeólita H-ZSM-5, antes e após a desativação hidrotérmica, no decorrer do tempo de reação do craqueamento do n-hexano

Zeólita H-ZSM-5 (PIMENTA et al., 2006),	Tempos de reação (minutos)	Conversões globais (%)
Antes da desativação	02	31,48
	17	32,24
	32	31,93
Após a desativação	02	05,33
	17	02,84
	32	02,41

Fonte: Pimenta et al., (2006).

É possível perceber a partir da Tabela 11 que as zeólitas H-ZSM-5 (PIMENTA et al., 2006), antes e após a desativação hidrotérmica, apresentaram respectivamente os seguintes valores das conversões globais iniciais: 31,48% e 5,33%. A zeólita H-ZSM-5 (PIMENTA et al., 2006), antes da desativação hidrotérmica, permaneceu praticamente estável durante todo o tempo reacional de craqueamento do n-hexano. A zeólita ZSM-5 (PIMENTA et al., 2006), após a desativação hidrotérmica, apresentou uma diminuição da conversão global inicial de 55% nos primeiros 15 minutos de reação, que após esse tempo permaneceu praticamente estável durante os 15 minutos finais de reação.

Observa-se que as zeólitas H-ZSM-5 (PIMENTA et al., 2006), antes e após a desativação, (Tabela 11) apresentaram comportamento distinto quanto à diminuição de suas conversões globais quando comparadas às zeólitas H-MCM-22 obtidas pelos métodos dinâmico e estático (Tabelas 9 e 10, respectivamente). A zeólita H-ZSM-5 (PIMENTA et al., 2006), antes da desativação hidrotérmica, permaneceu praticamente estável, durante todo tempo de reação de craqueamento do n-hexano, enquanto as zeólitas H-MCM-22 (métodos dinâmico e estático) apresentaram diminuições significativas de suas conversões globais iniciais nos primeiros 15 minutos de reação, tornando-se praticamente estáveis apenas durante os 15 minutos finais de reação. A zeólita H-ZSM-5 (PIMENTA et al., 2006), após a desativação, apresentou-se mais resistente ao processo de desaluminização, apresentando uma menor diminuição da conversão global inicial (55%) quando comparada as zeólitas H-MCM-22 método dinâmico (87%) e H-MCM-22 método estático (86%).

As zeólitas H-ZSM-5 (PIMENTA et al., 2006), antes e após a desativação hidrotérmica, apresentaram valores das conversões iniciais bem inferiores aos apresentados pelas zeólitas H-MCM-22 obtidas pelos métodos dinâmico e estático. Portanto, é possível afirmar que apesar das amostras da zeólita H-ZSM-5 (PIMENTA et al., 2006), antes e após a desativação, terem apresentado um comportamento praticamente estável de suas conversões, as zeólitas H-MCM-22 obtidas pelos métodos dinâmico e estático, antes e após a desativação hidrotérmica, apresentaram-se mais promissoras, uma vez que apresentaram maiores conversões globais iniciais. Este comportamento, provavelmente pode ser explicado pelas diferenças estruturais apresentados pelas zeólitas analisadas.

O comportamento apresentado pelas amostras em estudo está relacionado à acidez total, que é uma função direta do grau de desaluminização ocorrido paralelamente à destruição da rede cristalina durante o processo de desativação catalítica (PIMENTA et al., 2006).

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos sobre o desenvolvimento das zeólitas MCM-22 a partir de dois métodos distintos: dinâmico e estático destinadas a serem utilizadas como aditivos em catalisadores de FCC expostos ao longo deste estudo permitem atingir as seguintes conclusões:

Caracterizações

Através da Difração de Raios-x, foi possível verificar que os métodos de síntese empregados, dinâmico e estático, foram efetivos na obtenção dos precursores MCM-22 (P) e das zeólita Na-MCM-22, que apresentaram típicos espectros das estruturas **MWW** correspondendo aos picos característicos da zeólita MCM-22, assim como os valores dos parâmetros cristalográficos muito próximos aos encontrados na literatura.

Através do EDX foi possível confirmar que os precursores MCM-22 (P) e as zeólita Na-MCM-22 apresentaram altos valores de sílica.

Comparando o comportamento das perdas mássicas para os precursores MCM-22 (P) (métodos dinâmico e estático) sintetizados neste trabalho é possível verificar que ambos apresentaram uma perda total com valores bem próximos.

Nenhuma diferença significativa foi observada entre os espectros, obtidos através da Espectroscopia de Absorção no Infravermelho, dos precursores MCM-22 (P) (métodos dinâmico e estático).

A partir do MEV foi possível verificar a existência de uma diferença na morfologia das amostras Na-MCM-22 sintetizadas pelos métodos dinâmico e estático.

Desativação hidrotérmica a 800 °C em mufla por 5 horas em uma atmosfera rica em vapor de água

As zeólitas H-MCM-22, métodos dinâmico e estático, apresentaram respectivamente uma retenção de 85 % e 80 % para (S_{BET}), como 86 % e 83 % para (V_{MICRO}).

As zeólitas H-MCM-22 não desativadas hidrotermicamente, obtidas pelos métodos dinâmico e estático, apresentaram maiores conversões globais do craqueamento do n-hexano em relação às amostras desativadas, indicando a ação degenerativa da desaluminização durante o processo de desativação.

Através da comparação dos resultados do craqueamento do n-hexano realizados pelas zeólitas ZSM-5 e MCM-22 (métodos dinâmico e estático) verificou-se que as conversões globais iniciais da zeólita ZSM-5 foram inferiores em relação às zeólitas MCM-22 (métodos dinâmico e estático).

Com base nos testes de desativação hidrotérmica a 800 °C em mufla por 5 horas em uma atmosfera rica em vapor de água foi possível concluir que as zeólitas MCM-22, obtidas através dos métodos dinâmico e estático, apresentaram boa estabilidade hidrotérmica indicando serem materiais promissores para serem utilizados como aditivos em catalisadores de FCC.

6 SUGESTÕES

Otimizar o tempo de cristalização durante a síntese da zeólita MCM-22 através do método estático adicionando sementes.

Preparar catalisadores M-MCM-22 (onde M =metais) via troca iônica para avaliar o efeito do metal sobre o suporte durante a reação em estudo (craqueamento do n-hexano).

Avaliar a zeólita MCM-22 como catalisador para a produção de biodiesel.

Avaliar a zeólita MCM-22 como suporte para catalisadores a serem utilizados na produção de combustíveis líquidos através da síntese Fischer–Tropsch

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**, v.35, p. 585–595, 2000.

AITANI, A.; YOSHIKAWA, T.; INO, T. Maximization of FCC light olefins by high severity operation and ZSM-5 addition. **Catalysis Today**, v. 60, p.111-117, 2000.

ALBUQUERQUE, Ângela. **[V,Al]-MCM-22 – Um catalisador redox bifuncional**. 2006. 110f. Tese (Doutorado em Ciência) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

AYRAULT, P.; DATKA, J., LAFORGE, S., MARTIN, D.; GUISET, M. Characterization of the internal and external acidity of H-MCM-22 zeolites. **Journal of Physical Chemistry B**, v.108, n.36, p.13755-13763, July 2004.

BARTH, J.-O.; JENTYS, A.; ILIOPOULOU, E.F.; VASALOS, I.A.; LERCHER, J.A. Novel derivatives of MCM-36 as catalysts for the reduction of nitrogen oxides from FCC regenerator flue gas streams. **Journal of Catalysis**, v. 227, p.117-129, Aug. 2004.

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

BUCHANAN, J.S.; SANTIESTEBAN, J.G.; HAAG, W.O. Mechanistic Considerations in Acid-Catalyzed Cracking of Olefins. **Journal of Catalysis**, v.158, p.279-287, 1996.

CAEIRO, G.; MATIAS, P.; LOPES, J.M.; RIBEIRO, F.R.; MAGNOUX, P.; COSTA, A., F.; CERQUEIRA, H.S. Efeito desactivante do nitrogénio básico no craqueamento catalítico de gasóleo. In: SIMPÓSIO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE, 20, 2006, Gramado, p.1-4.

CAMBLO, M.A.; CORMA, A.; DÍAZ-CABAÑAS, M.-J.; BAERLOCHE, C. Synthesis and structural characterization of MWW type zeolite ITQ-1, the pure silica analog of MCM-22 and SSZ-25. **Journal of Physical Chemistry B**, v.102, n.1, p.44-51, Jan. 1998.

CEJKA, J.; KREJČÍ, A.; ZILKOVÁ, N.; KOTRLA, J.; ERNST, S.; WEBER, A. Activity and selectivity of zeolites MCM-22 and MCM-58 in the alkylation of toluene with propylene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.53, p.121-133, Feb. 2002.

CHENG, M.; TAN, D.; BAO, X. Oriented growth of MCM-22 zeolite films. **The Royal Society of Chemistry**, s.v, p.1713-1714, Aug. 2000.

CHENG, M.; TAN, D.; LIU, X.; HAN, X.; BAO, X.; LIN, L. Effect of aluminum on the formation of zeolite MCM-22 and kenyaite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.42, p.307-316, 2001.

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

CORMA, A.; CORELL, C.; FORNÉS, V.; KOŁODZIEJSKI, W.; PÉREZ-PARIENTE, J. Infrared spectroscopy, thermoprogrammed desorption, and nuclear magnetic resonance study of the acidity, structure, and stability of zeolite MCM-22. **Zeolites**, v.15, p.576-582, 1995.

CORMA, A.; DAVIS, M.; FORNÉS, V.; GONZÁLEZ-ALFARO, V.; LOBO, R.; ORCHILLÍS, V. Cracking Behavior of Zeolites with Connected 12- and 10-Member Ring Channels: The Influence of Pore Structure on Product Distribution. **Journal of Catalysis**, v.167, p.438-446, 1997.

CORMA, A.; FORNÉS, V.; MARTÍNEZ-TRIGUERO, J.; PERGHER, S.B. Delaminated Zeolites: Combining the Benefits of Zeolites and Mesoporous Materials for Catalytic Uses. **Journal of Catalysis**, v.186, p.57-63, Mar. 1999.

CORMA, A.; GONZÁLEZ-ALFANO, V.; OCHILLÉS, A.V. The role of pore topology on the behaviour of FCC zeolite additives. **Applied Catalysis A: General**, v.187, p.245-254, June 1999.

CORMA, A.; HAMID, S.B.A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides, **Journal of Catalysis**, v.234, p.340-347, Aug. 2005.

CORMA, A.; MARTÍNEZ-TRIGUERO, J. The Use of MCM-22 as a Cracking Zeolitic Additive for FCC. **Journal of Catalysis**, v.165, p.102-120, 1997.

CORMA, A.; MATÍNEZ-TRIGUERO, J.; MARTINEZ, C. The Use of ITQ-7 as a FCC Zeolitic Additive. **Journal of Catalysis**, v.197, p.151-159, 2001.

CORMA, A.; MELO, F.V.; SAUVANAUD, L.; ORTEGA, F.J. Different process schemes for converting light straight run and fluid catalytic cracking naphthas in a FCC unit for maximum propylene production. **Applied Catalysis A: General**, v.265, p.195-206, Mar. 2004.

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**, v.210, p.83-95, 2001.

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.

DU, H.; KALYANARAMAN, M.; CAMBLOR, M.A.; OLSON, D.H. Hydrocarbon sorption properties of pure silica MCM-22 type zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.40, p.305-312, July 2000.

GIANNETTO, G.P. **Zeolitas**: características, propiedades y aplicaciones industriales. Caracas: Innovación Tecnológica, 1989/1990.

GOULD, R.F., **Advance in Chemistry Series**: molecular sieve zeolites. Washington: American Chemical Society, 1971.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F.R., **Zeólitos**: Um nanomundo ao serviço da catálise. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

GÜRAY, I.; WARZYWODA, J.; BAÇ, N.; SACCO J.A., Synthesis of zeolite MCM-22 under rotating and static conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.31, p.241-251, Mar. 1999.

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, July 1998.

http://www.ripi.ir/en/fcc_files/image002.jpg, (acessado em 15/03/2006).

INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO. **Manual de caracterização de catalisadores**. 1995.

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

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**, 279, v.79-88, 2005.

LAFORGE, S.; MARTIN, D.; GUISET, M. *m*-Xylene transformation over H-MCM-22 zeolite: 2. Method for determining the catalytic role of the three different pore systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.67, 235-244, 2004.

LAFORGE, S.; MARTIN, D.; PAILLAUD, J., L.; GUISET, M. *m*-Xylene transformation over H-MCM-22 zeolite: 1. Mechanisms and location of the reactions. **Journal of Catalysis**, v.220, p.92-103, May 2003.

LAWTON, S.L.; FUNG, A.S.; KENNEDY, G.J.; ALEMANY, L.B.; CHANG, C., D.; HATZIKOS, G.H.; LISSY, D.N.; RUBIN, M.K.; TIMKEN, H.-K.C.; STEUERNAGEL, S.; WOESSNER, D.E. Zeolite MCM-49: A Three-Dimensional MCM-22 Analogue Synthesized by *in Situ* Crystallization. **Journal of Physical and Chemical**, v.100, n.9, p.3788-3798, 1996.

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, Jan.1998.

LIN, W.; CAI, Q.; PANG, W.; YUE, Y.; ZOU, B. New mineralization agents for the synthesis of MCM-41. **Microporous Mesoporous Mater**, v.33, p.187-196, June 1999.

LISCHKE, G.; SCHEIER, E.; PARLIZ, B.; PITSCH, I. Cubic and hexagonal faujasites with varying Si/Al ratios II. Catalysis of n-heptane cracking. **Applied Catalysis A: General**, v.129, p.57-67, Apr. 1995.

LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v.24, n.6, 885-892, mar. 2001.

MARCHESE, L.; FRACHE, A.; GATTI, G.; COLUCCIA, S.; LISI, L.; RUOPPOLO, G.; RUSSO, G.; PASTORE, H., O. Acid SAPO-34 Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Ethane. **Journal of Catalysis**, v.208, 479-484, Feb. 2002.

MARQUES, Ana Lúcia Santos. **Preparação de MCM-22 em sistemas estático e agitado**.2000. 144f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MARQUES, A.L.S.; MONTEIRO, J.L.F.; PASTORE, H.O. Static crystallization of zeolites MCM-22 and MCM-49. **Microporous and Mesoporous**, v.32, 131-145, May 1999.

MARQUES, A.L.S.; PASTORE, H.O. A contaminação por silicatos lamelares hidratados no mcm-22 preparado por síntese dinâmica. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 23, 2000, Poços de Caldas, MG.

MASCARENHAS, A.J.S.; MARQUES, A.L.S.; PASTORE, H.O. estudo de parâmetros reacionais na síntese estática do zeólito mcm-22. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 23, 2000, Poços de Caldas, MG.

MELONI, D.; LAFORGE, S.; MARTIN, D.; GUINET, M.; ROMBI, E.; SOLINAS, V. Acidic and catalytic properties of H-MCM-22 zeolites: 1. Characterization of the acidity by pyridine adsorption. **Applied Catalysis A: General**, v.215, p.55-66, Jan. 2001.

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.

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

OLIVEIRA, A.M.; PERGHER, S.B.C.; MORO, C.C.; BAIBICH, I.M. Decomposição do NO sobre Cu suportado em zeólitas. **Química Nova**, v.27, n.2, p.226-230, 2004.

PALELLA, B.I.; PIRONE, R.; RUSSO, G.; ALBUQUERQUE, A.; PASTORE, H.O.; CADONI, M.; FRACHE, A.; MARCHESE, L. On the activity and hydrothermal stability of CuMCM-22 in the decomposition of nitrogen oxides: a comparison with CuZSM-5. **Catalysis Communications**, v.5, p.191–194, Feb. 2004.

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, n. 6, p.795-802, 2003a.

PERGHER, S.B.C.; CORMA, A.; FORNÉS, V. Evaluación de la estructura porosa de los materiales MCM-22, MCM36 e ITQ-2 empleando el test catalítico del n-decano. **Química Nova**, v.26, n.26, p.828-831, 2003b.

PIMENTA, R.D.M.; PEREIRA, M.M.; NASCIMENTO, U.; GORNE, J.; BERNADETE, E.; LAU, L.Y. Impacto do teor de vanádio contaminante na desativação de zeólitas H-ZSM-5. In: SIMPÓSIO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE, 20, 2006, Gramado, p.1-4.

PINTO, F.V.; ESCOBAR, A.S.; OLIVEIRA, H.M.T.; NASCIMENTO, U.; PIMENTA, R., D.M.; CERQUEIRA, H.S.; LAM, L.; PEREIRA, M.M. Efeito do níquel e vanádio sobre a formação de coque em componentes do catalisador de FCC, após oxidação e redução do catalisador. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 13, CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL, 3, 2005, p.1-6.

POLATO, C.M.S.; HENRIQUES, C.A.; MONTIERO, J.L.F. Efeito da Composição das Correntes do Conversor das Unidades de FCC no Desempenho Catalítico de Aditivos DESOX. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 13, CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL, 3, 2005, p.1-6.

RAVISHANKAR, R.; BHATTACHARYA, D.; JACOB, N.E.; SIVASANKER, S. Characterization and catalytic properties of zeolite MCM-22. **Microporous Materials**, v.4, p.83-93, 1995.

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.

RIGOREAU, J.; LAFORGE, S.; GNEP, N.S.; GUISET, M. Alkylation of toluene with propene over H-MCM-22 zeolite. Location of the main and secondary reactions. **Journal of Catalysis**, v.236, p.45-54, Oct. 2005.

RONCOLATTO, R.E.; CARDOSO, M.J.B.; LAM, Y.L.; SCHMAL, M. Desativação de aditivos redutores de emissões de SO_x em FCC. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 13, CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL, 3, 2005, p.1-6.

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

POLATO, C.M.S.; HENRIQUES, C.A.; MONTIERO, J.L.F. Efeito da Composição das Correntes do Conversor das Unidades de FCC no Desempenho Catalítico de Aditivos DESOX. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 13, CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL, 3, 2005, p.1-6.

SANTOS, L.T.; PIMENTA, R.; CHAMBERLAIN, O.; LAM, Y.L.; PEREIRA, M.M. Regeneração do catalisador de FCC na presença de CO₂. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 13, CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL, 3, 2005, p.1-6.

TESTA, F.; CREA, F.; DIODATI, G.D.; PASQUA, L.; AIELLO, R.; TERWAGNE, G.; LENTZ, P.; NAGY, J.B. Synthesis and characterization of Fe- and [Fe,Al]-MCM-22 zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.30, p.187-197, 1999.

WU, P.; KOMATSU, T.; YASHIMA, T. Selective formation of p-xylene with disproportionation of toluene over MCM-22 catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 22, p.343-356, Mar. 1998.

XIA, J.; MAO, D.; TAO, W.; CHEN, Q.; ZHANG, Y.; TANG, Y. Dealumination of HMCM-22 by various methods and its application in one-step synthesis of dimethyl ether from syngas. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.91, p.33-39, 2006.

YAMAMOTO, K.; PLÉVERT, J.; UNEME, M.; TATSUMI, T. Synthesis, characterization, and catalysis of UTM-1: an MTF-type zeolite composed of the same building unit as MFI-type zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.55, p.81-91, May 2002.

ZHOU, D.; HE, N.; WANG, Y.; YANG, G.; LIU, X.; BAO, X. DFT study of the acid strength of MCM-22 with double Si/Al substitutions in 12MR supercage. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v.756, p.39-46, Nov. 2005.

ZHOLOBENKO, V.; GARFORTH, A.; DWYER, J. TGA-DTA study on calcination of zeolitic catalysts. **Thermochimica Acta**, v.294, p.39-44, 1997.