



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

PAULO HENRIQUE LEITE QUINTELA

**SÍNTESE DA ZEÓLITA MCM-22 A PARTIR DE SISTEMA REACIONAL  
CONTENDO SÓDIO E POTÁSSIO E DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES  
ÁCIDOS COM TOPOLOGIA MWW MODIFICADA**

CAMPINA GRANDE

2016

PAULO HENRIQUE LEITE QUINTELA

**SÍNTESE DA ZEÓLITA MCM-22 A PARTIR DE SISTEMA REACIONAL  
CONTENDO SÓDIO E POTÁSSIO E DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES  
ÁCIDOS COM TOPOLOGIA MWW MODIFICADA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

CAMPINA GRANDE

2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

Q7s

Quintela, Paulo Henrique Leite.

Síntese da zeólita MCM-22 a partir de sistema reacional contendo sódio e potássio e desenvolvimento de catalisadores ácidos com topologia MWW modificada / Paulo Henrique Leite Quintela. - Campina Grande, 2016.

117 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.

"Orientação: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues".

Referências.

1. Síntese de Zeólitas. 2. MCM-22. 3. Cátions Inorgânicos. 4. Catalisadores Ácidos. I. Rodrigues, Meiry Gláucia Freire. II. Título.

CDU 661.183.6(043.2)

PAULO HENRIQUE LEITE QUINTELA

**SÍNTESE DA ZEÓLITA MCM-22 A PARTIR DE SISTEMA REACIONAL  
CONTENDO SÓDIO E POTÁSSIO E DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES  
ÁCIDOS COM TOPOLOGIA MWW MODIFICADA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Aprovada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues  
(Orientadora - UAEG/CCT/UFCG)

---

Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito  
(Examinador interno - UAEG/CCT/UFCG)

---

Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos  
(Examinador interno - UAEG/CCT/UFCG)

---

Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva  
(Examinador externo - UACTEC/UFAL)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marta Ligia Pereira da Silva  
(Examinadora externa - DACS/UFERSA)

## AGRADECIMENTOS

À minha família, por toda dedicação, incentivo e apoio incondicional. À minha amada esposa Ariana, meu porto seguro em todos os momentos. Aos meus pais, Paulo Correia e Maria das Dôres, e à minha irmã, Erika Patrícia, por estarem sempre presentes mesmo distantes fisicamente.

À professora Meiry Gláucia Freire Rodrigues, pela orientação, apoio, confiança e por sempre ter uma palavra de ânimo e otimismo diante das muitas dificuldades que surgiram durante o Doutorado.

A todos os colegas que fizeram parte do Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) ao longo destes quatro anos, pelo companheirismo e auxílio na execução dos inúmeros experimentos e caracterizações. Em especial, agradeço à Mariaugusta, Fabiana, Everton, Wellington e Erivaldo pelo auxílio nas análises de difratometria de raios X e adsorção física de N<sub>2</sub>.

Ao Professor Antonio Osimar Sousa da Silva, da Universidade Federal de Alagoas, pela amizade e disposição em ajudar nas muitas dúvidas e discussões surgidas no decorrer do trabalho e por ter disponibilizado a infraestrutura do Laboratório de Síntese de catalisadores (LSCat) para a realização de experimentos e caracterizações.

A todos do LSCat, especialmente Tiago, Bruno e Pedro Fernandes, pelas análises térmicas e ensaios de dessorção termoprograda de amônia efetuados.

Ao Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LAMMEA) da Universidade Federal de Campina Grande, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal de Campina Grande, pela oportunidade e apoio ao longo de todo o decorrer do Doutorado.

À CAPES, pela bolsa concedida e à Petrobras, pelo suporte financeiro ao LABNOV.

## RESUMO

A MCM-22 é uma zeólita com estrutura porosa identificada pelo código MWW, cuja cristalização ocorre mediante a formação de um precursor lamelar. Embora a síntese da MCM-22 tenha sido extensivamente investigada, alguns parâmetros importantes para sua obtenção ainda não foram sistematicamente estudados. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivos avaliar a influência da fonte de alumínio e da presença dos cátions sódio e potássio na mistura reacional sobre a cristalização da MCM-22 e desenvolver catalisadores ácidos com topologia MWW modificada a partir da dessilicação da MCM-22 e da deslaminação do precursor lamelar. O método hidrotérmico foi utilizado para sintetizar a referida zeólita, variando-se a fonte de alumínio (hidróxido de alumínio, aluminato de sódio e pseudoboemita) e a quantidade relativa de sódio e potássio presente na mistura reacional, em condições estáticas. O processo de dessilicação foi efetuado utilizando soluções de hidróxido de sódio com diferentes concentrações, enquanto a deslaminação foi realizada via intumescimento do precursor lamelar e posterior esfoliação por sonicação. A acidez dos catalisadores foi avaliada por dessorção termoprogramada de amônia. Os resultados de DRX revelaram que entre as fontes de alumínio utilizadas o hidróxido de alumínio foi mais eficaz para sintetizar a MCM-22 nas condições experimentais empregadas, e que a presença simultânea de sódio e potássio na mistura reacional aumentou a cristalinidade e a taxa de cristalização da zeólita, quando o potássio correspondeu a 45% do total de metais alcalinos em base molar. As micrografias das amostras de MCM-22 mostraram que a morfologia e o tamanho das partículas foram afetados pelas diferentes proporções entre sódio e potássio avaliadas. As análises de DRX, adsorção física de N<sub>2</sub> e MEV dos materiais dessilicados e deslaminados evidenciaram a sensibilidade da topologia MWW a tratamentos alcalinos e que o processo de esfoliação das monocamadas do precursor lamelar não ocorreu de forma integral. Os catalisadores ácidos com estruturas modificadas pelos processos de dessilicação e deslaminação apresentaram menor acidez e sítios ácidos mais fracos quando comparados à MCM-22 sem alterações estruturais, sendo a maior redução observada para o catalisador parcialmente esfoliado.

Palavras-chave: síntese de zeólitas. MCM-22. Cátions inorgânicos. Fontes de alumínio. Catalisadores ácidos. Dessilicação. Deslaminação.

## ABSTRACT

MCM-22 is a zeolite with a porous structure identified by the MWW code, which crystallization occurs through the formation of a lamellar precursor. Although the MCM-22 synthesis has been extensively investigated, some important parameters for its preparation have not yet been systematically studied. In this context, the present work aimed to evaluate the influence of the aluminum source and the presence of sodium and potassium cations in the reaction mixture on the MCM-22 crystallization and develop acid catalysts with MWW topology modified by MCM-22 desilication and delamination of its lamellar precursor. The hydrothermal method was used to synthesize the said zeolite, varying the aluminum source (aluminum hydroxide, sodium aluminate, and pseudoboehmite) and the relative amount of sodium and potassium present in the reaction mixture, under static conditions. The desilication process was conducted using sodium hydroxide solutions with different concentrations, whereas delamination was performed by swelling of the lamellar precursor and subsequent exfoliation by sonication. The catalysts acidity were evaluated by ammonia thermal programmed desorption. The XRD results showed that among the aluminum sources used the aluminum hydroxide was more effective to synthesize MCM-22 under the experimental conditions employed, and that the simultaneous presence of sodium and potassium in the reaction mixture increased zeolite crystallinity and crystallization rate, when potassium corresponded to 45% of the total alkali metal on a molar basis. The micrographs of MCM-22 samples showed that the morphology and particle size were affected by the different ratios between sodium and potassium evaluated. The XRD, N<sub>2</sub> physical adsorption and SEM analyses of the desilicated and delaminated materials evidenced the MWW topology sensitivity to alkaline treatments and that the lamellar precursor monolayers exfoliation process did not occur integrally. The acid catalysts with structures modified by desilication and delamination processes presented lower acidity and weaker acid sites compared to the MCM-22 without structural changes, with the greatest reduction being observed in the partially exfoliated catalyst.

Keywords: zeolite synthesis. MCM-22. Inorganic cations. Aluminum sources. Acid catalysts. Desilication. Delamination.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplos de unidades de construção secundárias. ....	18
Figura 2 – Tipos de seletividade de forma das zeólitas. ....	21
Figura 3 – Representação do processo de síntese hidrotérmica de zeólitas. ....	24
Figura 4 – Representação da interação entre o cátion sódio e moléculas de água. .	25
Figura 5 – Esquema do processo de desaluminação por tratamento com vapor (steaming). ....	28
Figura 6 – Representação esquemática do processo de dessilicação. ....	29
Figura 7 – Representação esquemática da dessilicação de amostras de ZSM-5 com diferentes razões Si/Al. ....	30
Figura 8 – Representação do sistema de poros sinusoidais (A) e a da supercavidade MWW (B) da zeólita MCM-22. ....	32
Figura 9 – Representação esquemática da formação da estrutura tridimensional da zeólita MCM-22 a partir de seu precursor lamelar. ....	33
Figura 10 – Difrátogramas de raios X do precursor lamelar MCM-22(P) (A) e da zeólita MCM-22 (B). ....	34
Figura 11 – Difrátogramas de raios X das zeólitas MCM-49 (A) e MCM-22 (B). ....	36
Figura 12 – Microscopias eletrônicas de varredura da zeólita MCM-22 obtida em condições dinâmicas (A) e estáticas (B). ....	44
Figura 13 – Microscopias eletrônicas de varredura da zeólita MCM-22 sintetizadas na presença dos cátions sódio (A) e potássio (B). ....	47
Figura 14 – Representação esquemática da estrutura pilarizada da MCM-36. ....	49
Figura 15 – Esquema do processo de preparação da ITQ-2 e da MCM-22 a partir do precursor MCM-22(P). ....	50
Figura 16 – Esquema do procedimento de preparação das misturas reacionais para síntese da zeólita MCM-22. ....	55
Figura 17 – Etapas do procedimento de dessilicação da zeólita MCM-22. ....	58
Figura 18 – Etapas do processo de deslaminação do precursor lamelar MCM-22(P). ....	60
Figura 19 – Etapas do procedimento para obtenção dos materiais na forma ácida. .	61
Figura 20 – Difrátogramas de raios X das amostras sintetizadas com a utilização de hidróxido de alumínio. ....	66



Figura 21 – Difractogramas de raios X das amostras sintetizadas com a utilização de aluminato de sódio. ....	67
Figura 22 – Difractogramas de raios X das amostras sintetizadas com a utilização de pseudoboemita. ....	68
Figura 23 – Comparativo entre o difratograma de raios X simulado para zeólita ZSM-12 (A) e o da amostra A8(PB) calcinada (B). ....	69
Figura 24 – Difractogramas de raios X das amostras de MCM-22 sintetizadas com 8 dias de tratamento hidrotérmico e com o uso de hidróxido de alumínio (A) ou aluminato de sódio (B). ....	70
Figura 25 – Difractogramas de raios X das amostras preparadas a partir de mistura reacional com fração de potássio $R = 0$ . ....	71
Figura 26 – Difractogramas de raios X das amostras preparadas a partir de mistura reacional com fração de potássio $R = 0,22$ . ....	72
Figura 27 – Difractogramas de raios X das amostras preparadas a partir de mistura reacional com fração de potássio $R = 0,45$ . ....	73
Figura 28 – Difractogramas de raios X das amostras preparadas a partir de mistura reacional com fração de potássio $R = 0,68$ . ....	74
Figura 29 – Difractogramas de raios X das amostras preparadas a partir de mistura reacional com fração de potássio $R = 0,9$ . ....	75
Figura 30 – Curvas de cristalização da zeólita MCM-22 obtida com misturas reacionais contendo diferentes frações de potássio (R). ....	77
Figura 31 – Difractogramas de raios X das amostras de MCM-22 sintetizadas com diferentes frações de potássio e 10 dias de tratamento hidrotérmico. ....	78
Figura 32 – Isotermas de adsorção e dessorção de $N_2$ das amostras selecionadas de MCM-22. ....	81
Figura 33 – Curvas termogravimétricas e térmicas diferenciais das amostras selecionadas do precursor MCM-22(P). ....	82
Figura 34 – Micrografias da zeólita MCM-22 sintetizada a partir de mistura reacional com fração de potássio $R = 0$ , ampliadas 2000 vezes (A) e 10000 vezes (B). ....	85
Figura 35 – Micrografias da zeólita MCM-22 sintetizada a partir de mistura reacional com fração de potássio $R = 0,22$ , ampliadas 2000 vezes (A) e 10000 vezes (B). ....	85
Figura 36 – Micrografias da zeólita MCM-22 sintetizada a partir de mistura reacional com fração de potássio $R = 0,45$ , ampliadas 5000 vezes (A) e 10000 vezes (B). ....	86

Figura 37 – Micrografias da zeólita MCM-22 sintetizada a partir de mistura reacional com fração de potássio $R = 0,68$ , ampliadas 2000 vezes (A) e 10000 vezes (B). ....	87
Figura 38 – Difratomogramas de raios X da MCM-22 de partida e das amostras dessilicadas.....	88
Figura 39 – Isotermas de adsorção e dessorção de $N_2$ da MCM-22 de partida e das amostras dessilicadas. ....	91
Figura 40 – Distribuição de tamanho de mesoporos da MCM-22 de partida e das amostras dessilicadas. ....	92
Figura 41 – Micrografias da zeólita MCM-22 após dessilicação com solução de NaOH 0,05 M ampliadas 5000 vezes (A) e 10000 vezes (B). ....	93
Figura 42 – Micrografias da zeólita MCM-22 após dessilicação com solução de NaOH 0,1 M ampliadas 5000 vezes (A) e 10000 vezes (B). ....	93
Figura 43 – Difratomogramas de raios X do precursor MCM-22(P) e dos materiais obtidos após etapas de intumescimento e calcinação. ....	94
Figura 44 – Isotermas de adsorção e dessorção de $N_2$ do material deslaminado e da MCM-22 de referência.....	97
Figura 45 – Distribuição do tamanho de mesoporos do material deslaminado e da MCM-22 de referência.....	98
Figura 46 – Micrografias do material deslaminado (amostra A10(0,45)/DES), ampliadas 5000 vezes (A) e 10000 vezes (B). ....	99
Figura 47 – Perfis de dessorção termoprogramada de amônia dos catalisadores preparados. ....	100

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diâmetro e número de átomos T de zeólitas selecionadas. ....	19
Tabela 2 – Cristalinidade das amostras de MCM-22 sintetizadas com diferentes frações de potássio e tempos de tratamento hidrotérmico. ....	76
Tabela 3 – Propriedades texturais das amostras selecionadas de MCM-22. ....	79
Tabela 4 – Quantificação dos eventos de perda de massa das amostras selecionadas do precursor lamelar MCM-22(P). ....	83
Tabela 5 – Redução da cristalinidade da MCM-22 resultante do processo de dessilicação. ....	89
Tabela 6 – Propriedades texturais da MCM-22 de partida e das amostras dessilicadas. ....	90
Tabela 7 – Propriedades texturais do material deslaminado e da zeólita MCM-22 de referência. ....	96
Tabela 8 – Acidez total relativa e distribuição de forças dos sítios ácidos dos catalisadores. ....	101

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
CTABr	Brometo de Cetiltrimetilamônio
CTA <sup>+</sup>	Cátion Cetiltrimetilamônio
DRX	Difratometria de Raios X
DTA	Differential Thermal Analysis ( <i>Análise Térmica Diferencial</i> )
D6R	Double 6 ring
ERB	<b>EniR</b> icerca <b>B</b> oralite
FAU	Topologia Faujasita
FER	Topologia Ferrierita
HMI	Hexametilenoimina
ITQ	Instituto de Tecnología Química
IZA	International Zeolite Association
MCM	Mobil Composition of Matter
MCM-22(P)	Precursor lamelar da zeólita MCM-22
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MTW	<b>Mobil T</b> welve
MWW	<b>Mobil T</b> wenty <b>T</b> wo
SAR	Silica Alumina Ratio ( <i>Razão Sílica Alumina</i> )
SBA	Santa Barbara Amorphous
SBU	Secondary Building Unit ( <i>Unidade de Construção Secundária</i> )
TCD	Thermal Conductivity Detector ( <i>Detector de Condutividade Térmica</i> )
TEOS	Tetraetilortossilicato
TG	Termogravimetria
TMAdaOH	Hidróxido de N,N,N-trimetil-1(ou 2)-adamantanamônio
TPAOH	Hidróxido de tetrapropilamônio
TPD	Thermal Programmed Desorption ( <i>Dessorção Termoprogramada</i> )
u.a.	Unidade arbitrária
ZSM	Zeolite Socony Mobil

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	14
1.1 INTRODUÇÃO .....	14
1.2 OBJETIVOS .....	16
<b>1.2.1 Geral</b> .....	16
<b>1.2.2 Específicos</b> .....	16
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	17
2.1 ZEÓLITAS .....	17
<b>2.1.1 Estrutura e composição química</b> .....	17
<b>2.1.2 Propriedades das zeólitas</b> .....	20
2.1.2.1 Seletividade de forma .....	20
2.1.2.2 Estabilidade térmica/hidrotérmica .....	21
2.1.2.3 Capacidade de adsorção .....	22
2.1.2.4 Troca iônica .....	22
2.1.2.5 Acidez .....	22
<b>2.1.3 Síntese hidrotérmica de zeólitas</b> .....	23
<b>2.1.4 Influência dos cátions inorgânicos na síntese de zeólitas</b> .....	25
<b>2.1.5 Modificação pós-síntese de zeólitas</b> .....	27
2.2 ZEÓLITA MCM-22 .....	31
<b>2.2.1 Estrutura da MCM-22</b> .....	31
<b>2.2.2 Materiais isoestruturais à MCM-22</b> .....	35
<b>2.2.3 Propriedades e aplicações da MCM-22</b> .....	37
<b>2.2.4 Síntese da MCM-22</b> .....	40
<b>2.2.5 Materiais derivados do precursor lamelar MCM-22(P)</b> .....	48
<b>2.2.6 Modificação pós-síntese da MCM-22 por dessilicação</b> .....	50
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	53
3.1 SÍNTESE DA ZEÓLITA MCM-22 .....	53
<b>3.1.1 Reagentes</b> .....	53
<b>3.1.2 Estudo de síntese da zeólita MCM-22</b> .....	53
3.1.2.1 Avaliação de diferentes fontes de alumínio .....	54
3.1.2.2 Avaliação da presença dos cátions sódio e potássio na mistura reacional ...	56
3.1.2.3 Calcinação do precursor MCM-22(P) .....	57
3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES ÁCIDOS .....	57

<b>3.2.1 Dessilicação da MCM-22</b> .....	57
<b>3.2.2 Deslaminação do precursor lamelar MCM-22(P)</b> .....	58
3.2.2.1 Reagentes .....	58
3.2.2.2 Procedimento de deslaminação .....	58
<b>3.2.3 Obtenção dos materiais na forma ácida</b> .....	60
<b>3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS</b> .....	61
<b>3.3.1 Difractometria de raios X (DRX)</b> .....	61
<b>3.3.2 Caracterização textural por adsorção física de nitrogênio</b> .....	62
<b>3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	63
<b>3.3.4 Termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA)</b> .....	63
<b>3.3.5 Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>)</b> .....	64
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	65
<b>4.1 SÍNTESE DA ZEÓLITA MCM-22</b> .....	65
<b>4.1.1 Difractometria de raios X</b> .....	65
4.1.1.1 Avaliação de diferentes fontes de alumínio .....	65
4.1.1.2 Avaliação da presença dos cátions sódio e potássio na mistura reacional ...	71
<b>4.1.2 Caracterização textural por adsorção física de nitrogênio</b> .....	79
<b>4.1.3 Termogravimetria e análise térmica diferencial</b> .....	82
<b>4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura</b> .....	84
<b>4.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES ÁCIDOS</b> .....	87
<b>4.2.1 Dessilicação da MCM-22</b> .....	87
4.2.1.1 Difractometria de raios X.....	88
4.2.1.2 Caracterização textural por adsorção física de nitrogênio.....	89
4.2.1.3 Microscopia eletrônica de varredura .....	92
<b>4.2.2 Deslaminação do precursor lamelar MCM-22(P)</b> .....	94
4.2.2.1 Difractometria de raios X.....	94
4.2.2.2 Caracterização textural por adsorção física de nitrogênio.....	96
4.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura .....	98
<b>4.2.3 Avaliação da acidez dos catalisadores</b> .....	99
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	104
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	106
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	107

## 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

### 1.1 INTRODUÇÃO

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados que, por apresentarem uma combinação única de características comuns, têm despertado crescente interesse acadêmico e industrial. Embora as primeiras zeólitas naturais tenham sido descobertas em meados do século XVIII, foi somente a partir da década de 1950, com o desenvolvimento de rotas de síntese em grande escala, que estes materiais passaram a ser amplamente utilizados em processos industriais (MASTERS; MASCHMEYER, 2011). Propriedades como capacidade de troca iônica, estabilidade térmica e hidrotérmica, adsorção seletiva e acidez possibilitaram a inclusão das zeólitas entre os adsorventes, catalisadores e trocadores iônicos mais importantes da indústria química mundial (CUNDY; COX, 2003).

A MCM-22 é uma zeólita com alto teor de silício sintetizada pela primeira vez em 1990 por pesquisadores da Mobil, atualmente ExxonMobil (RUBIN; CHU, 1990). A topologia peculiar da MCM-22 (identificada pelo código MWW) confere a este material características não apenas das zeólitas de poros médios, mas também algumas propriedades típicas das zeólitas de poros grandes, permitindo o seu emprego como catalisador em uma série de reações de interesse (VUONO et al., 2006). A MCM-22 inclusive já é aplicada em escala comercial, nos processos de alquilação em fase líquida do benzeno para produção de etilbenzeno e isopropilbenzeno (ROTH et al., 2013).

Embora as rotas de síntese da MCM-22 disponíveis na literatura estejam de certa forma estabelecidas (CORMA; CORELL; PÉREZ-PARIENTE, 1995; MARQUES; MONTEIRO; PASTORE, 1999; RUBIN; CHU, 1990; WU et al., 2008), alguns parâmetros importantes para a cristalização deste material zeolítico ainda não foram avaliados de maneira mais aprofundada. Na literatura encontram-se relatos da utilização de diversos reagentes como fonte de alumínio, sendo os mais comuns o aluminato de sódio, o hidróxido e o sulfato de alumínio (FRONTERA et al., 2007; XING et al., 2015). No entanto, nenhum estudo foi realizado com o objetivo de comparar fontes de alumínio em uma mesma condição experimental.

Outro aspecto ainda não explorado na preparação da MCM-22 é o uso de misturas reacionais contendo simultaneamente os cátions sódio e potássio. Entre os

benefícios que podem ser proporcionados pelo efeito cooperativo entre tais cátions, estão o aumento da cristalinidade e da pureza dos materiais e a diminuição do tempo de cristalização (CAMLOR; PÉREZ-PARIENTE, 1991; SUZUKI et al., 2009). Como na maioria dos casos a preparação da MCM-22 ocorre na presença de um único tipo de cátion inorgânico (geralmente o sódio), é relevante analisar de forma sistemática a influência da presença simultânea dos cátions sódio e potássio na síntese da referida zeólita.

Um tema que tem sido objeto de diversos estudos é o aumento da difusividade de moléculas através do sistema poroso zeolítico. Neste contexto, a geração de uma porosidade intracristalina adicional mediante a remoção seletiva de parte do silício estrutural em meio alcalino (dessilicação) é uma estratégia bastante promissora, melhorando em muitos casos a acessibilidade aos sítios ativos dos catalisadores zeolíticos (GROEN et al., 2005). A MCM-22 demonstra ser especialmente susceptível à dessilicação, visto que tratamentos alcalinos realizados em condições relativamente brandas promoveram modificações significativas em suas propriedades (MACHADO et al., 2012; VAN MILTENBURG et al., 2009).

Uma particularidade que diferencia a MCM-22 da maior parte das demais zeólitas é que sua cristalização ocorre mediante a formação de um precursor de natureza lamelar, comumente denominado MCM-22(P) (LAWTON et al., 1996). Esta característica permitiu o desenvolvimento de um material resultante da separação das monocamadas que compõem o precursor, denominado ITQ-2 (CORMA et al., 1998). A ITQ-2 apresenta uma área superficial externa muito maior que a da MCM-22, permitindo que moléculas mais volumosas tenham acesso a um elevado número de sítios ativos presentes em sua superfície externa.

Diante do exposto, o presente trabalho foi desenvolvido em duas etapas. Na primeira, promoveu-se uma série de experimentos de síntese da MCM-22 em condições estáticas, com o propósito de avaliar os efeitos da natureza do reagente utilizado como fonte de alumínio e da presença simultânea dos cátions sódio e potássio na mistura reacional, contribuindo assim para a diminuição das lacunas existentes na literatura quanto à influência destas variáveis. No segundo estágio, foram preparados catalisadores ácidos com a MCM-22 mais cristalina sintetizada na primeira etapa e com materiais associados à mesma, obtidos após processos de dessilicação e deslaminação, sendo então efetuado um estudo comparativo de suas propriedades texturais, morfológicas e ácidas.



## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Geral

Avaliar a influência da fonte de alumínio e da presença simultânea dos cátions sódio e potássio na mistura reacional sobre a cristalização da zeólita MCM-22 e desenvolver catalisadores ácidos com topologia modificada a partir dos processos de dessilicação da referida zeólita e de deslaminação de seu precursor lamelar.

### 1.2.2 Específicos

- Avaliar o efeito da utilização de diferentes fontes de alumínio (hidróxido de alumínio, aluminato de sódio e pseudoboemita) sobre o processo de cristalização da MCM-22 pelo método hidrotérmico, em um sistema reacional sem agitação.
- Investigar a influência da presença simultânea dos cátions sódio e potássio na mistura reacional sobre o processo de síntese hidrotérmica da MCM-22.
- Analisar possíveis modificações nas propriedades texturais e morfológicas das amostras de MCM-22 sintetizadas a partir de misturas reacionais contendo os cátions sódio e potássio.
- Efetuar a modificação pós-síntese da MCM-22 mediante o processo de dessilicação e avaliar as possíveis alterações nas propriedades texturais e morfológicas desta zeólita.
- Promover a deslaminação do precursor lamelar MCM-22(P) e comparar as propriedades texturais e morfológicas do material resultante com as da MCM-22 produzida com o mesmo precursor.
- Avaliar a acidez dos catalisadores produzidos a partir da MCM-22 e dos materiais resultantes dos processos de dessilicação e de deslaminação do precursor MCM-22(P), por meio da dessorção termoprogramada de amônia.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

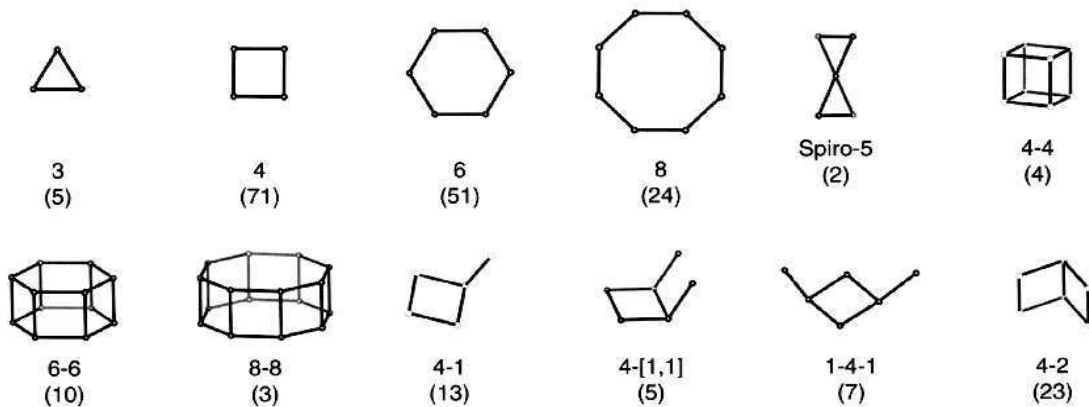
### 2.1 ZEÓLITAS

#### 2.1.1 Estrutura e composição química

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados, de origem natural ou sintética, estruturalmente constituídos por uma extensa rede tridimensional de tetraedros interconectados e que contêm canais e cavidades com aberturas na faixa de microporos (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013). As unidades primárias tetraédricas são do tipo  $\text{SiO}_4$  ou  $\text{AlO}_4^-$ , nas quais os átomos de Si ou Al ocupam o centro dos tetraedros e os átomos de oxigênio localizam-se em seus vértices. A carga negativa das unidades  $\text{AlO}_4^-$ , oriunda da coordenação tetraédrica do alumínio, é balanceada por cátions de compensação (também denominados contraíons), geralmente metais alcalinos ou alcalinos terrosos, mas que também podem ser cátions orgânicos ou íons  $\text{H}^+$  (DAVIS; LOBO, 1992). Cada átomo de oxigênio é compartilhado por dois tetraedros adjacentes, conectando assim os tetraedros e originando a estrutura tridimensional dos materiais zeolíticos.

As diferentes maneiras de conexão das unidades primárias tetraédricas no espaço geram as unidades de construção secundárias (SBU, *Secondary Building Unit*), com formas que variam desde um simples anel triangular até estruturas de maior complexidade, como anéis duplos com oito átomos T ( $\text{T} = \text{Si}$  ou  $\text{Al}$ ). Algumas SBUs típicas encontradas nas zeólitas estão ilustradas na Figura 1, onde cada vértice contém um átomo T e cada aresta representa uma ligação T-O-T. Um total de 23 unidades secundárias é utilizado na descrição estrutural dos diferentes tipos de zeólitas (BAERLOCHER; McCUSKER; OLSON, 2007).

Figura 1 – Exemplos de unidades de construção secundárias.



Fonte: Baerlocher, McCusker e Olson (2007).

A conexão dos diversos tipos de unidades de construção secundárias, por sua vez, permite a formação de arranjos mais complexos, como malhas bidimensionais e poliedros, que ao se interligarem geram as estruturas características dos materiais zeolíticos (BRAGA; MORGON, 2007).

As diferentes topologias das zeólitas e materiais relacionados são regulamentadas pela International Zeolite Association (IZA), que utiliza um código com três letras maiúsculas para identificar uma determinada estrutura. Desta forma materiais que possuem composições químicas distintas mas topologias idênticas são representados pela mesma sigla. As zeólitas faujasita, X e Y e o silicoaluminofosfato SAPO-37, por exemplo, possuem a mesma estrutura, designada pelo código FAU (BAERLOCHER; McCUSKER; OLSON, 2007).

Uma das mais notáveis particularidades das zeólitas é a presença de poros de dimensões constantes em sua estrutura cristalina, que são característicos de cada tipo de material. Geralmente os poros apresentam aberturas com formato aproximadamente circular ou elíptico, com dimensões que variam entre 0,4 e 1,3 nm e que dependem do número de átomos T que compõem o perímetro de abertura (DAVIS; LOBO, 1992). Assim, as zeólitas são classificadas quanto ao tamanho de poros em função do número de átomos T do maior poro existente na estrutura. Zeólitas com poros formados por até 8 átomos T são consideradas zeólitas de poros pequenos, enquanto materiais com aberturas contendo 10 e 12 átomos T são classificadas como zeólitas de poros médios e grandes, respectivamente (GUINET;

RIBEIRO, 2004). A Tabela 1 apresenta as dimensões e o número de átomos T que constituem os poros de algumas zeólitas selecionadas.

Tabela 1 – Diâmetro e número de átomos T de zeólitas selecionadas.

Zeólita	Dimensões (nm) <sup>a</sup>	Nº de átomos T	Classificação
A	0,41	8	Poros pequenos
MCM-22	0,4 x 0,55	10	Poros médios
	0,41 x 0,51	10	
ZSM-5	0,51 x 0,55	10	Poros médios
	0,53 x 0,56	10	
Mordenita	0,26 x 0,57	8	Poros grandes
	0,65 x 0,7	12	
Y	0,74	12	Poros grandes

<sup>a</sup> Duas dimensões referem-se a aberturas elípticas.

Fonte: Baerlocher, McCusker e Olson (2007).

Além da diversidade estrutural, as zeólitas possuem importante versatilidade em relação à composição química, uma vez que a proporção entre os átomos de silício e alumínio da rede cristalina pode variar em uma ampla faixa de valores. A quantidade relativa de Si e Al de uma dada zeólita costuma ser representada como uma razão molar em base atômica (razão Si/Al) ou entre os respectivos óxidos SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, denominada *Silica Alumina Ratio* (SAR). O teor de alumínio influencia muitas das propriedades destes materiais, como a capacidade de troca iônica, a quantidade e a força dos sítios ácidos, a estabilidade térmica e a hidrofobicidade/hidrofilicidade superficial (WEITKAMP, 2000).

A composição química da cela unitária de uma zeólita pode ser representada de acordo com a seguinte fórmula empírica (equação 1):



Onde *M* representa o cátion de valência *m*, *x* + *y* o número total de tetraedros e *z* a quantidade de moléculas de água por cela unitária (WEITKAMP, 2000). Razões molares Si/Al inferiores a 1 não são observadas nas zeólitas, uma vez que,

segundo a regra de Loewenstein, ligações do tipo Al-O-Al em redes tetraédricas são instáveis devido à repulsão eletrostática das cargas negativas (DAVIS, 1991).

As zeólitas possuem composição química definida fundamentalmente pelas condições de síntese e pelo tipo de estrutura do material (GUINET; RIBEIRO, 2004; BRAGA; MORGON, 2007). Por exemplo, a zeólita beta pode ser obtida em uma ampla faixa de razão Si/Al, normalmente entre 5 e 100, ao passo que nas faujasitas sintéticas (zeólitas X e Y) este parâmetro tem valor inferior a 2,5 (MASTERS; MASCHMEYER, 2011). No entanto, a composição pode ainda ser alterada mediante tratamentos pós-síntese, como a desaluminação em meio ácido ou com vapor de água (steaming), a dessilicação e a troca iônica. Tais procedimentos podem modificar de forma significativa as propriedades físico-químicas das zeólitas e por isso são bastante utilizados para adequar as características do material a uma dada aplicação (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012).

## **2.1.2 Propriedades das zeólitas**

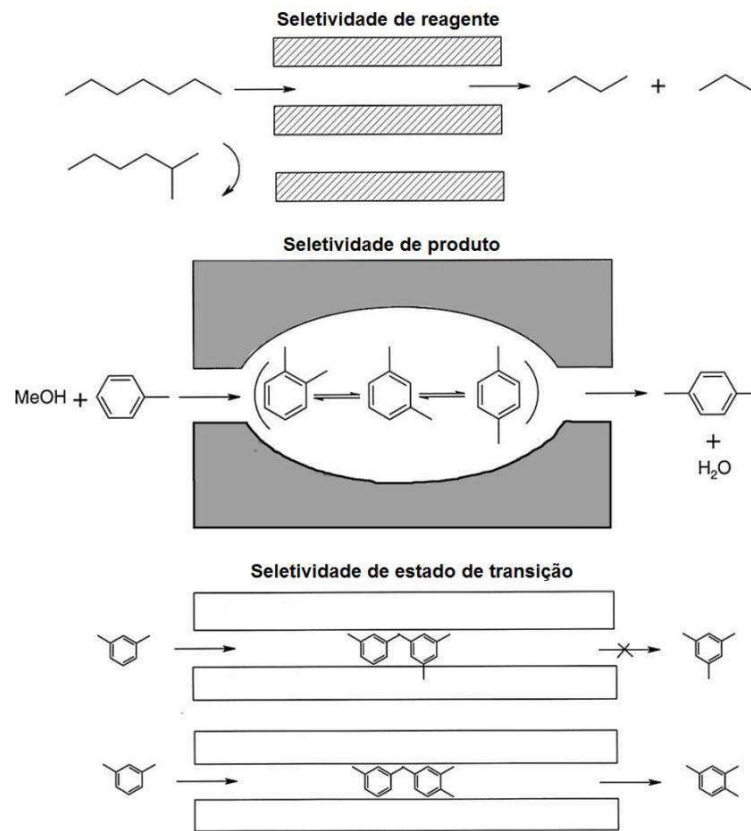
### **2.1.2.1 Seletividade de forma**

A distribuição regular de poros, cujas dimensões dependem essencialmente do tipo de estrutura cristalina, é uma das características mais interessantes das zeólitas. Assim, o acesso ao espaço intracristalino fica restrito apenas para moléculas cujo diâmetro cinético é menor que o tamanho do poro, o que permite às zeólitas apresentarem propriedades especiais de seletividade e atividade catalítica (CUNDY; COX, 2003).

Weisz e Frillette (1960), ao estudarem a desidratação de álcoois com o emprego da zeólita A, observaram que o 1-butanol era desidratado a 260 °C, mas que o mesmo não acontecia com o isobutanol em condições análogas. Tal fato foi atribuído à dificuldade de difusão do isobutanol através dos poros do material, devido ao maior diâmetro cinético deste componente em relação ao 1-butanol. Os pesquisadores utilizaram a expressão “seletividade de forma” para descrever este tipo de comportamento das zeólitas. Desde então, esta propriedade tem sido empregada para melhorar a seletividade de inúmeras reações e separar misturas contendo hidrocarbonetos lineares e ramificados (STÖCKER, 2005).

Segundo Lercher e Jentys (2002), a seletividade de forma pode ocorrer devido à limitação do acesso de alguns reagentes ao sistema poroso (seletividade de reagente), à limitação da difusão de produtos para o exterior dos cristais (seletividade de produto) ou a restrições espaciais que impedem a formação de determinados intermediários durante a reação (seletividade de estado de transição). Na Figura 2, estão esquematizados os tipos de seletividade de forma das zeólitas.

Figura 2 – Tipos de seletividade de forma das zeólitas.



Fonte: adaptado de Lercher e Jentys (2002).

### 2.1.2.2 Estabilidade térmica/hidrotérmica

As zeólitas são caracterizadas pelas elevadas estabilidades térmica e hidrotérmica, o que permite a aplicação destes materiais em processos onde são necessárias condições severas de temperatura, como o craqueamento catalítico de frações pesadas do petróleo (MASTERS; MASCHMEYER, 2011). As estabilidades térmica e hidrotérmica variam em uma ampla faixa de temperatura, de acordo com a composição química. Zeólitas com baixo teor de silício possuem temperatura de

decomposição em torno de 700 °C, enquanto os materiais de alta sílica são estáveis em temperaturas de até 1300 °C (PAYRA; DUTTA, 2003).

#### 2.1.2.3 Capacidade de adsorção

As zeólitas possuem elevadas áreas superficiais específicas, normalmente entre 300 e 700 m<sup>2</sup>/g, sendo que a área interna pode corresponder a até 98% da área total (PAYRA; DUTTA, 2003). O volume de microporos típico das zeólitas encontra-se no intervalo de 0,10 a 0,35 cm<sup>3</sup>/g, e a superfície pode apresentar caráter hidrofílico ou hidrofóbico, dependendo do teor de alumínio do sólido (FLANIGEN, 2001). Assim, estes materiais são caracterizados pela alta capacidade de adsorção, o que é conveniente para aplicações em processos catalíticos e de separação.

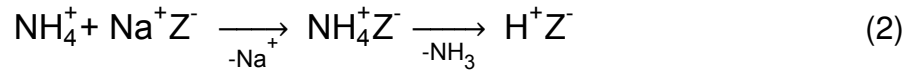
#### 2.1.2.4 Troca iônica

A presença de unidades tetraédricas AlO<sub>4</sub> na estrutura dos materiais zeolíticos ocasiona o surgimento de cargas negativas, que são compensadas por cátions localizados no interior dos poros. Estes íons possuem mobilidade e podem ser substituídos em condições adequadas por outros íons, aumentando a estabilidade estrutural (WEITKAMP, 2000). A capacidade de troca iônica de uma zeólita está relacionada ao seu teor de alumínio e, conseqüentemente, os materiais com menor razão Si/Al são os mais adequados para serem utilizados como trocadores iônicos (BRAGA; MORGON, 2007).

#### 2.1.2.5 Acidez

A acidez é uma propriedade fundamental para o emprego das zeólitas em diversos processos catalíticos. A presença de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis possibilita a obtenção de zeólitas com acidez comparável à do ácido sulfúrico, com a vantagem de poderem ser manuseadas de maneira mais segura (LUNA; SCHUCHARDT, 2001). Os sítios ácidos de Brønsted surgem quando as cargas negativas estruturais são neutralizadas por íons H<sup>+</sup>. Este tipo de acidez é geralmente produzido por troca iônica entre a zeólita e uma solução de sal de amônio, seguida de um tratamento térmico em temperaturas entre 300 e 400 °C para decompor o íon

amônio (WEITKAMP, 2000). A equação 2 resume o procedimento para formação dos sítios de Brønsted, onde  $Z^-$  representa a estrutura carregada negativamente.



Os sítios ácidos de Lewis podem ser formados a partir da desidroxilação de sítios de Brønsted, o que normalmente ocorre quando as zeólitas são submetidas a tratamentos térmicos ou hidrotérmicos severos, em temperaturas acima de 500 °C (WEITKAMP, 2000). Átomos de silício coordenados de forma trivalente em defeitos existentes na estrutura zeolítica também são responsáveis pelo surgimento de acidez de Lewis (SANDOVAL-DÍAZ; GONZÁLEZ-AMAYA; TRUJILLO, 2015).

### 2.1.3 Síntese hidrotérmica de zeólitas

As zeólitas são sintetizadas na maioria dos casos pelo método hidrotérmico, no qual a mistura reacional aquosa é aquecida em um sistema fechado, sob pressão autógena (CUNDY, 2005). Estas condições de elevada temperatura e pressão aceleram as reações químicas entre os íons complexos, intensificam as reações de hidrólise e modificam de forma expressiva as propriedades físico-químicas dos reagentes. Assim, o método hidrotérmico pode aumentar a reatividade de espécies que apresentam baixa solubilidade e são pouco reativas à temperatura ambiente (YU, 2007). Uma típica síntese hidrotérmica de zeólitas pode ser descrita resumidamente da seguinte forma (CUNDY; COX, 2005):

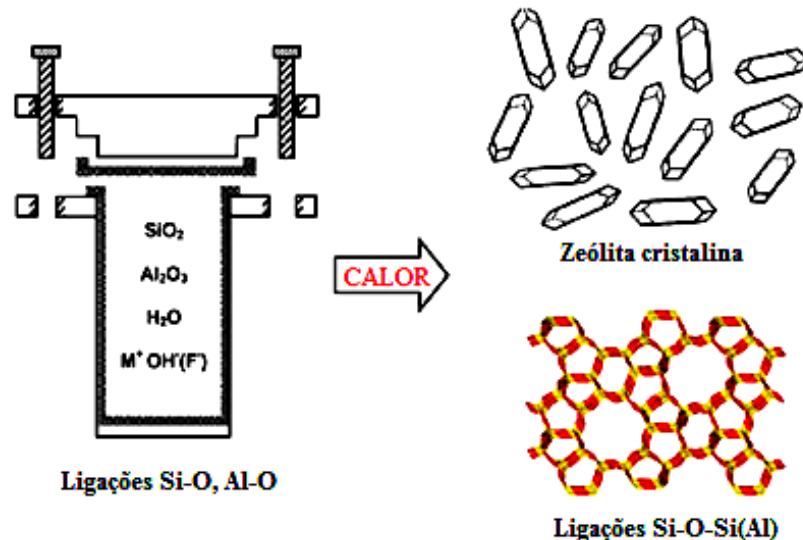
1. Os reagentes utilizados como fonte de silício e alumínio são misturados com uma fonte catiônica, geralmente em meio aquoso altamente alcalino;
2. A mistura reacional é inserida em uma autoclave, selada e aquecida a temperaturas normalmente superiores a 100 °C;
3. Durante algum tempo após atingir a temperatura de tratamento hidrotérmico, os reagentes permanecem amorfos. Este tempo é denominado período de indução;
4. Ao final do período de indução, os primeiros cristais zeolíticos podem ser detectados;



5. De maneira gradual, essencialmente todo o material amorfo inicial é convertido em uma quantidade equivalente de produto cristalino, que é então recuperado por processos de filtração, lavagem e secagem.

Durante a síntese hidrotérmica, as ligações Si-O e Al-O dos reagentes são transformadas em ligações tipo Si-O-Si(Al), com o auxílio de um agente mineralizante, geralmente um hidróxido de metal alcalino ou fluoretos (CUNDY, 2005). A partir destas ligações surgem as unidades primárias tetraédricas, que são a base da estrutura cristalina zeolítica. A Figura 3 ilustra uma representação esquemática da síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico.

Figura 3 – Representação do processo de síntese hidrotérmica de zeólitas.



Fonte: adaptado de Cundy e Cox (2005).

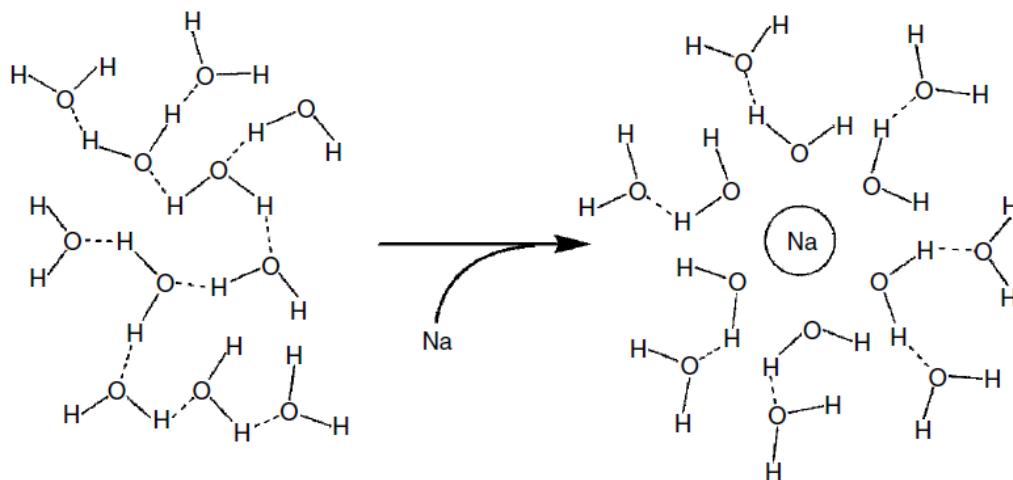
A síntese hidrotérmica de zeólitas envolve um conjunto complexo de reações de dissolução, precipitação, polimerização e despolimerização, que governam a nucleação e o crescimento dos cristais (YU, 2007). Diversos fatores, como temperatura de tratamento hidrotérmico, composição da mistura reacional, tempo de síntese, natureza dos reagentes, tipos de cátions inorgânicos e utilização de direcionadores orgânicos podem influenciar não apenas a cinética do processo, mas também o tipo de estrutura formada (NISHI; THOMPSON, 2002).

### 2.1.4 Influência dos cátions inorgânicos na síntese de zeólitas

Além de atuarem na neutralização das cargas negativas induzidas pelos tetraedros  $\text{AlO}_4^-$  da estrutura zeolítica, os cátions inorgânicos presentes na mistura reacional podem influenciar o tipo de estrutura formada, a cristalinidade e a morfologia dos materiais (SZOSTAK, 1998). Normalmente as zeólitas são sintetizadas a partir de misturas reacionais contendo cátions alcalinos ou alcalinos terrosos, sendo o sódio utilizado com maior frequência. Entretanto, existem estruturas que são obtidas preferencialmente com o uso de íons  $\text{K}^+$ , como no caso das zeólitas L e W (YU, 2007). Na literatura também são encontrados exemplos de zeólitas cristalizadas na presença de lítio, rubídio, célio, cálcio, estrôncio e bário (SZOSTAK, 1998).

Segundo Feijen, Martens e Jacobs (1994), a alta densidade de carga dos cátions inorgânicos ocasiona o rompimento das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água presentes no meio reacional. Então, a forte interação entre as espécies promove o ordenamento de moléculas de água ao redor do cátion, formando determinados agregados, conforme ilustrado na Figura 4. No decorrer da síntese, a água é substituída parcialmente por espécies contendo silício e alumínio resultantes da dissolução dos reagentes, contribuindo para a formação de unidades estruturais das zeólitas.

Figura 4 – Representação da interação entre o cátion sódio e moléculas de água.



Fonte: Feijen, Martens e Jacobs (1994).

O tamanho do cátion influencia a intensidade da interação com a água e com ânions silicato e aluminato. De acordo com Kirschhock et al. (2008), cátions com menor raio atômico, como o  $\text{Na}^+$  e o  $\text{Li}^+$ , apresentam elevada densidade de carga e interagem fortemente com as moléculas de água, enquanto cátions maiores (como o  $\text{K}^+$  e o  $\text{Cs}^+$ ) possuem menor densidade de carga e, conseqüentemente, menor força de interação. Tais diferenças modificam o tipo de agregado resultante, que por sua vez pode levar à formação de unidades estruturais distintas.

A cristalização de determinadas zeólitas é favorecida quando os cátions sódio e potássio estão presentes simultaneamente na mistura reacional. No estudo de síntese da zeólita ofretita realizado por Lillerud e Raeder (1986), verificou-se que as amostras resultantes de sistemas contendo íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  eram mais cristalinas do que as obtidas na presença apenas de  $\text{K}^+$ , desde que a razão molar  $\text{Na}/\text{K}$  fosse mantida em torno de 1,5. Basaldella e Tara (1995) demonstraram que a taxa de cristalização da zeólita X pode ser significativamente aumentada quando uma parcela do sódio é substituída por potássio, sendo a taxa máxima atingida quando o percentual de substituição foi de 18%. Além disso, os autores relataram que a utilização de ambos os cátions reduziu a cocrystalização das zeólitas A e hidroxisodalita, aumentando a pureza das amostras sintetizadas.

O efeito cooperativo entre os cátions sódio e potássio também foi observado na síntese de zeólitas de alta sílica. Cambior e Pérez-Pariente (1991), ao estudarem a cristalização da zeólita beta com diferentes razões  $\text{K}/(\text{Na}+\text{K})$ , verificaram a redução do período de indução e o aumento da taxa de cristalização quando esta razão variou entre 0,2 e 0,47. O tamanho dos cristais também foi afetado pelo teor de potássio na mistura reacional, obtendo-se partículas maiores à medida que os íons  $\text{Na}^+$  foram substituídos por  $\text{K}^+$ . Na síntese da zeólita ferrierita, Suzuki et al. (2009) relataram que, apesar de a utilização de ambos os cátions ter diminuído levemente a taxa de cristalização deste material, a presença do íon  $\text{K}^+$  inibiu a formação de mordenita, uma fase concorrente normalmente obtida em sistemas contendo apenas  $\text{Na}^+$ . A partir de resultados de espectroscopia Raman, os pesquisadores propuseram que o potássio atuaria como inibidor da formação de determinadas unidades de construção que compõem a estrutura da mordenita, evitando assim a sua cristalização.

### 2.1.5 Modificação pós-síntese de zeólitas

Apesar de a presença de poros com dimensões moleculares ser uma das características mais importantes das zeólitas, permitindo que estes materiais apresentem seletividade de forma, tais microporos de tamanho regular também são responsáveis por problemas relevantes, principalmente nas aplicações em catálise. Como as dimensões dos poros são similares às das moléculas normalmente envolvidas nas reações, a difusividade de reagentes e produtos no interior dos cristais é muito baixa, limitando significativamente o desempenho catalítico (VAN MILTENBURG; DE MÉRNOVAL; STÖCKER, 2011). Além disso, a baixa velocidade de difusão favorece a ocorrência de reações de polimerização de espécies intermediárias e coprodutos, levando à rápida obstrução dos canais microporosos e à consequente desativação do catalisador (NA; CHOI; RYOO, 2013).

Para superar estas limitações difusionais, três estratégias têm sido utilizadas nas últimas décadas. A primeira é obviamente a preparação de materiais com poros maiores, para facilitar a difusão no espaço intracristalino e também possibilitar o processamento de moléculas mais volumosas, que não conseguem ser admitidas pelas zeólitas tradicionais. Assim, foram desenvolvidas peneiras moleculares como o aluminofosfato VPI-5, cujos poros apresentam diâmetro de 1,2 nm (DAVIS et al., 1988), e as sílicas mesoporosas ordenadas, como a SBA-15 e a MCM-41. No entanto, estes materiais possuem acidez e estabilidade hidrotérmica inferiores às das zeólitas, limitando suas possibilidades de aplicação em catálise (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

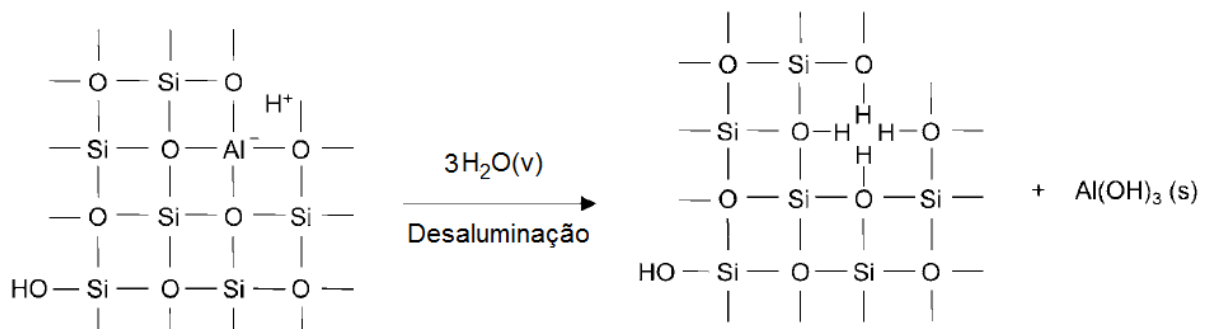
Uma segunda abordagem é a diminuição do percurso difusional mediante a redução das dimensões dos cristais, o que se obtém com a síntese de zeólitas nanocristalinas. Estas nanopartículas apresentam tamanho de até 1000 nm, sendo possível o preparo de suspensões coloidais com cristais de tamanho inferior a 200 nm (TOSHEVA; VALTCHEV, 2005). As zeólitas nanocristalinas são geralmente produzidas a partir de misturas reacionais diluídas, com baixa concentração de cátions inorgânicos e temperaturas moderadas. O processo de síntese deve ser cuidadosamente acompanhado, para que a cristalização seja interrompida antes que os cristais atinjam grandes dimensões (NA; CHOI; RYOO, 2013). Embora a preparação de nanocristais seja uma rota promissora para melhorar a difusividade em zeólitas, sua utilização em grande escala ainda é impedida por uma série de

dificuldades técnicas, como a separação dos sólidos após a síntese, as elevadas quedas de pressão observadas em reatores de leito fixo e a recuperação das partículas em reatores de leito fluidizado (VAN MILTEMBURG et al., 2009).

A terceira estratégia consiste na geração de uma porosidade intracristalina adicional (normalmente na faixa de mesoporos), a partir de métodos de síntese que envolvem o uso de agentes geradores de poros ou da modificação de amostras já cristalizadas mediante processos de desmetalização. As zeólitas passam então a apresentar uma estrutura porosa hierárquica, caracterizada pela presença de meso e/ou macroporos, além dos microporos intrínsecos a estes materiais (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013). Diversos agentes têm sido utilizados para produzir porosidade complementar em zeólitas, como nanopartículas e nanotubos de carbono, surfactantes e polímeros silanizados. Estas espécies são incluídas nas misturas reacionais, incorporadas nos cristais no decorrer da síntese e removidas posteriormente por calcinação, dando origem a meso ou macroporos intracristalinos (SERRANO; ESCOLA; PIZARRO, 2013).

Os métodos de modificação pós-síntese por desmetalização fundamentam-se na remoção seletiva de átomos de alumínio (desaluminação) ou silício (dessilicação) da estrutura zeolítica, o que, quando efetuada de maneira controlada, possibilita um aumento significativo da porosidade dos materiais. O processo de desaluminação é normalmente realizado mediante o tratamento da zeólita com vapor de água a elevadas temperaturas (steaming), com soluções de ácidos fortes, como os ácidos clorídrico, nítrico e oxálico, ou com o emprego de agentes complexantes, como o tetracloroeto de silício e o hexafluorsilicato de amônio (BERNASCONI et al., 2003). A Figura 5 apresenta um esquema do processo de desaluminação por steaming.

Figura 5 – Esquema do processo de desaluminação por tratamento com vapor (steaming).

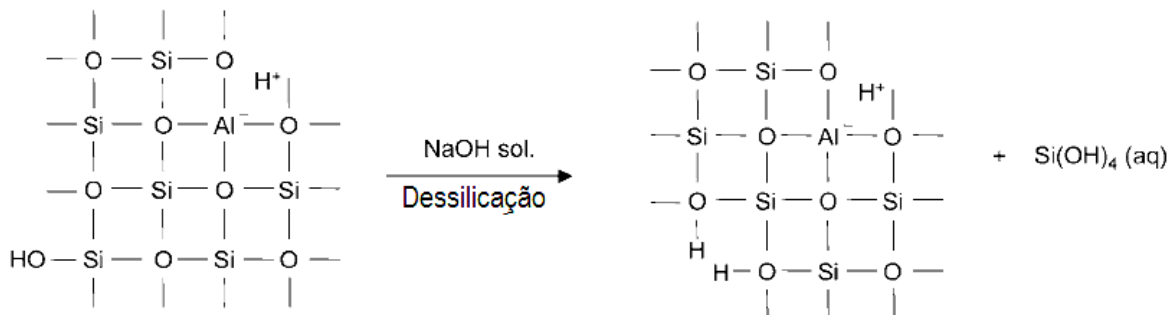


Fonte: adaptado de Groen et al. (2005).

Durante a desaluminação as ligações Al-O-Si são hidrolisadas, resultando na formação de espécies de alumínio fora da rede zeolítica e de lacunas estruturais que originam uma porosidade secundária nos cristais (VERNIMMEN; MEYNEN; COOL, 2011). Este processo é mais efetivo em zeólitas com baixa razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , sendo utilizado com frequência para aumentar o valor deste parâmetro em materiais que apresentam elevado teor de alumínio. Assim, a desaluminação modifica também outras propriedades importantes das zeólitas, como a estabilidade térmica e a acidez.

A desaluminação é pouco eficiente quando aplicada a zeólitas com elevada razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , pois a porosidade adicional formada durante o tratamento é bastante limitada em virtude do baixo teor de alumínio estrutural. Neste caso, a extração de átomos de silício da rede zeolítica é uma alternativa mais eficaz, sendo este processo denominado dessilicação. De acordo com Groen et al. (2005), o silício é preferencialmente removido devido à hidrólise das ligações Si-O-Si na presença de íons  $\text{OH}^-$  (Figura 6), sendo o hidróxido de sódio normalmente utilizado como agente dessilicante. O uso de soluções de carbonato de sódio também possibilitou a dessilicação efetiva de amostras das zeólitas X, Y e ZSM-5 (MAO et al., 1994).

Figura 6 – Representação esquemática do processo de dessilicação.

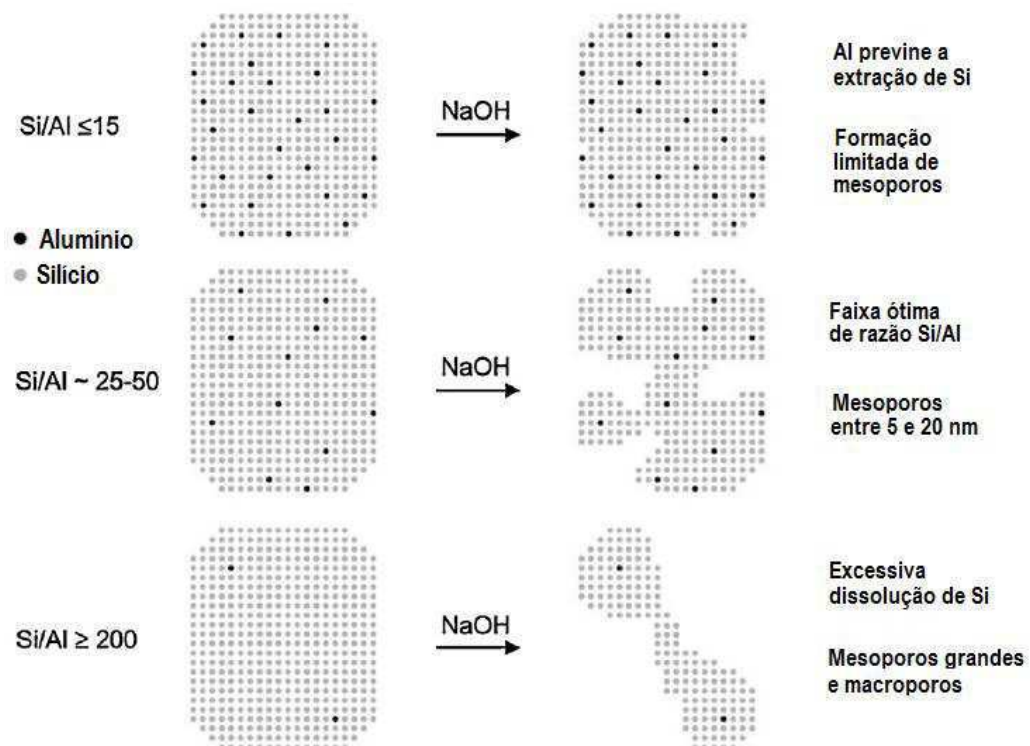


Fonte: adaptado de Groen et al. (2005).

As condições do tratamento alcalino devem ser cuidadosamente controladas para que a dessilicação seja eficaz, evitando que ocorra dissolução excessiva da estrutura e conseqüentemente uma redução significativa da cristalinidade dos materiais. Entre os parâmetros mais importantes do processo, estão a alcalinidade da solução, a temperatura e o tempo de tratamento (GROEN; MOULIJN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2006).

Além destes fatores experimentais, o teor de alumínio da zeólita influencia diretamente a dessilicação, conforme estudo realizado por Groen et al. (2004). Os autores submeteram amostras de ZSM-5 com diferentes razões Si/Al a tratamentos alcalinos e verificaram que a dessilicação é bastante limitada em materiais com elevado teor de alumínio, evidenciada pelo pequeno aumento da área superficial de mesoporos. Por outro lado, amostras com elevada razão Si/Al apresentaram uma remoção de silício excessiva e pouco seletiva, levando à formação de poros com maiores dimensões e à expressiva perda de cristalinidade. Assim, foi possível concluir que existe uma faixa ótima de razão Si/Al na qual a dessilicação produz materiais com elevada área de mesoporos, mantendo ainda as características típicas das zeólitas. No caso da ZSM-5, os melhores resultados foram obtidos com razões Si/Al entre 25 e 50. O processo de dessilicação de diferentes amostras de ZSM-5 está ilustrado no esquema da Figura 7.

Figura 7 – Representação esquemática da dessilicação de amostras de ZSM-5 com diferentes razões Si/Al.



Fonte: adaptado de Groen et al. (2004).

Ainda segundo Groen et al. (2004), a dificuldade para dessilicar zeólitas com alto teor de alumínio é consequência da carga negativa presente nos tetraedros

$\text{AlO}_4$ , que inibe a hidrólise das ligações Si-O-Al pelos íons  $\text{OH}^-$ . Por sua vez, a clivagem das ligações Si-O-Si em meio alcalino é mais facilmente promovida quando não existem tetraedros  $\text{AlO}_4$  nas vizinhanças, o que explica a dessilicação excessiva observada em zeólitas com elevada razão Si/Al.

Os métodos de dessilicação e desaluminação podem ser utilizados em conjunto para modificar as propriedades texturais das zeólitas. Verboekend et al. (2011) realizaram tratamentos alcalinos em amostras de ZSM-22 e observaram uma redução expressiva do volume de microporos em condições mais severas, o que foi atribuído ao bloqueio dos canais por espécies de alumínio extraídas da rede juntamente com o silício. Entretanto, após submeterem os materiais dessilicados a um tratamento ácido o volume de microporos aumentou, atingindo valores próximos aos das amostras não modificadas. Esta restauração da microporosidade deveu-se à remoção do alumínio depositado nos poros, em virtude da lixiviação ácida. Assim, foi possível aumentar o volume de mesoporos da ZSM-22 sem afetar significativamente as características microporosas desta zeólita.

## 2.2 ZEÓLITA MCM-22

A MCM-22 é uma zeólita com alto teor de silício obtida exclusivamente de forma sintética, desenvolvida e patenteada em 1990 por pesquisadores da Mobil Oil Corporation, atualmente ExxonMobil (RUBIN; CHU, 1990). Em virtude de sua estrutura peculiar e de seu notável desempenho catalítico em diversas reações de interesse industrial, a MCM-22 tem sido objeto de intensa investigação nas últimas décadas, tanto em relação às condições de síntese quanto à sua aplicação como catalisador ou adsorvente (MASTERS; MASCHMEYER, 2011).

### 2.2.1 Estrutura da MCM-22

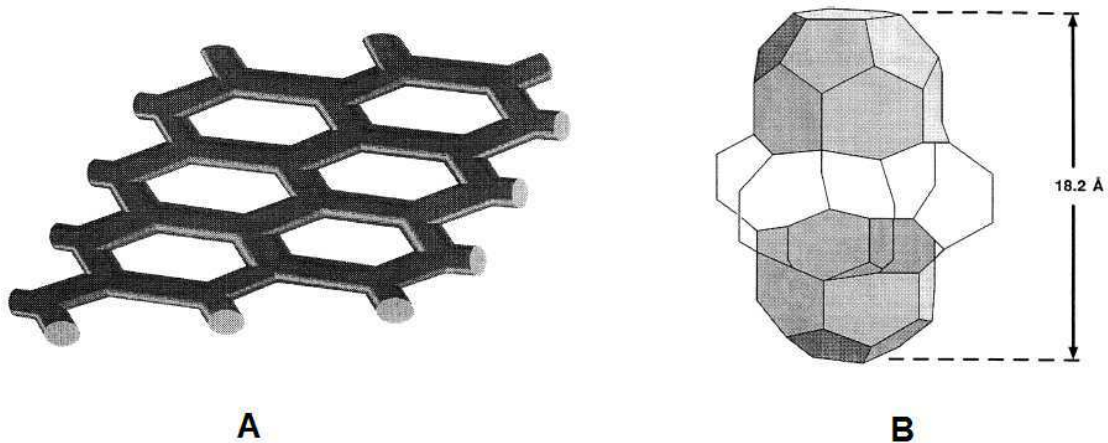
Os primeiros estudos das propriedades catalíticas da MCM-22 demonstraram que este material possuía desempenho adsorptivo e catalítico incomum quando comparado ao das zeólitas tradicionais, apresentando comportamento típico de zeólitas de poros médios ou de poros grandes, dependendo do tipo de reação na qual era utilizada (UNVERRICHT et al., 1994; CORMA et al., 1994a). Por este



motivo, a determinação da estrutura da MCM-22 tornou-se um dos principais desafios para os pesquisadores da área no início da década de 1990.

A estrutura cristalina da zeólita MCM-22 (identificada pelo código MWW) foi elucidada por Leonowicz et al. (1994) a partir de resultados de microscopia eletrônica de alta resolução e difratometria de raios X com radiação síncrotron, e simultaneamente sugerida por Corma et al. (1994b) após a análise de resultados de reações modelo. A MCM-22 possui estrutura caracterizada pela presença de dois sistemas independentes de canais, ilustrados na Figura 8. O primeiro sistema é constituído por canais sinusoidais formados por anéis de 10 membros, cujas dimensões são de 0,41 x 0,51 nm, enquanto o segundo é formado por supercavidades com 0,71 nm de diâmetro e 1,82 nm de altura (denominadas supercavidades MWW), acessíveis também por meio de anéis de 10 membros, com dimensões de 0,4 x 0,55 nm (LAREDO et al., 2013). A cela unitária da MCM-22 apresenta simetria hexagonal P6/mmm, cujos parâmetros refinados de cela são:  $a = 1,44$  nm e  $c = 2,52$  nm (BAERLOCHER; McCUSKER; OLSON, 2007).

Figura 8 – Representação do sistema de poros sinusoidais (A) e a da supercavidade MWW (B) da zeólita MCM-22.



Fonte: Cambor et al. (1998).

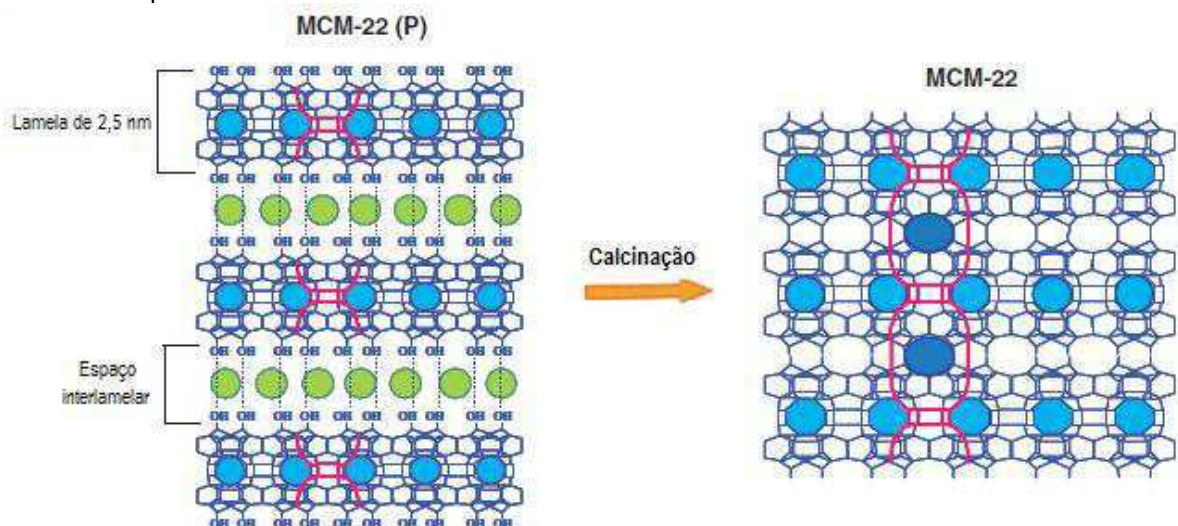
Uma característica interessante do processo de cristalização da MCM-22 é que após a etapa de tratamento hidrotérmico ocorre a formação de um material precursor de natureza lamelar (comumente denominado MCM-22(P)), sendo a estrutura zeolítica finalizada apenas em um estágio posterior de calcinação. Tal observação ainda é bastante rara na síntese de zeólitas, embora seja provável que

um número muito maior de estruturas possa ser obtido mediante precursores lamelares (ČEJKA et al., 2012).

O precursor MCM-22(P) é constituído por lâminas empilhadas com 2,5 nm de espessura intercaladas por moléculas de direcionador orgânico estrutural (DÍAZ; FORNÉS; CORMA, 2006). Estas lâminas são denominadas monocamadas MWW e já contêm em seu interior os canais senoidais, além de semicavidades na superfície externa. Cada semicavidade possui abertura de 0,71 nm, composta por anéis de 12 membros, e profundidade de aproximadamente 0,7 nm (LAWTON et al., 1998).

A estrutura tridimensional da zeólita MCM-22 é obtida mediante a calcinação do precursor, o que promove a remoção do direcionador orgânico e a formação de ligações Si-O-Si entre as monocamadas via condensação dos grupos silanóis terminais. Desta forma são originadas as supercavidades MWW, resultantes do empilhamento das monocamadas e da conexão entre as semicavidades superficiais (ROTH, 2007). A Figura 9 apresenta uma representação esquemática do processo de formação da estrutura da MCM-22 a partir de seu precursor lamelar, onde as linhas em vermelho destacam as semicavidades e as supercavidades MWW, os círculos em verde representam as moléculas de direcionador orgânico e os círculos em azul delimitam as aberturas dos canais do material.

Figura 9 – Representação esquemática da formação da estrutura tridimensional da zeólita MCM-22 a partir de seu precursor lamelar.

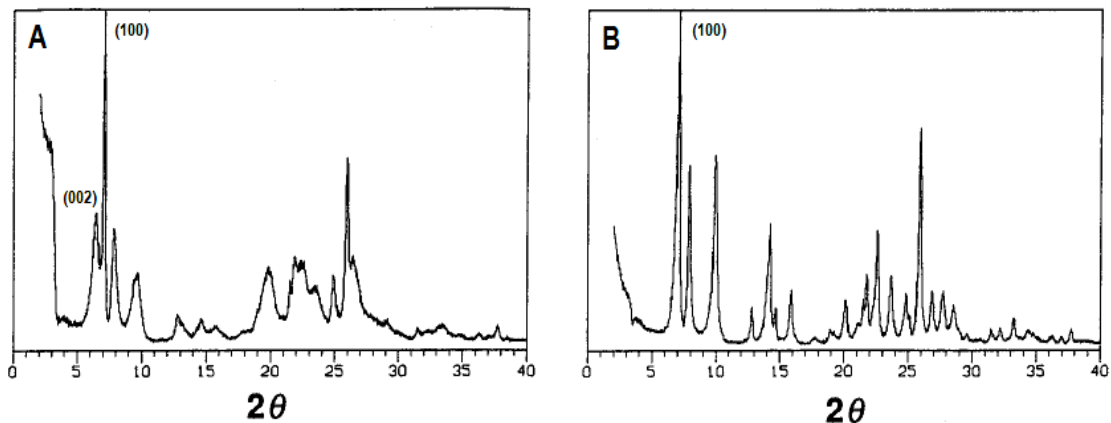


Fonte: adaptado de Díaz, Fornés e Corma (2006).

As diferenças estruturais entre o precursor lamelar e o material calcinado são evidenciadas a partir da análise dos respectivos difratogramas de raios X (Figura

10). A MCM-22(P) apresenta difratograma caracterizado pela presença de picos largos, sendo alguns parcialmente sobrepostos, sobretudo na região de  $2\theta$  entre 12 e 30°, e de dois picos acentuados localizados em  $2\theta$  entre 6 e 7,5°, indexados aos planos cristalográficos (002) e (100) (LAWTON et al., 1996). Por outro lado, o padrão de difração da MCM-22 exibe picos bem definidos e mais intensos, em virtude do maior ordenamento ao longo do eixo cristalográfico c resultante da condensação lamelar. Verifica-se também que após a calcinação da MCM-22(P) o pico referente ao plano (002) não mais é observado, pois com o aumento da ordem estrutural o mesmo se desloca para maiores valores de  $2\theta$  e se sobrepõe ao pico associado ao plano (100) (HE et al., 1998).

Figura 10 – Difratogramas de raios X do precursor lamelar MCM-22(P) (A) e da zeólita MCM-22 (B).



Fonte: adaptado de Lawton et al. (1996).

Outra particularidade da estrutura da MCM-22, resultante do processo de sobreposição e condensação das monocamadas MWW, é a presença em sua superfície externa do mesmo tipo de semicavidade existente no precursor lamelar (LAWTON et al., 1998). Tais semicavidades, cujas aberturas são delimitadas por anéis de 12 membros, permitem a adsorção de moléculas orgânicas mais volumosas que não conseguem se difundir para o interior dos canais senoidais e das supercavidades, ambos acessíveis através de anéis de 10 membros. Por este motivo, a MCM-22 reúne propriedades catalíticas e adsorptivas características de zeólitas de poros médios e grandes (VUONO et al., 2006).

### 2.2.2 Materiais isoestruturais à MCM-22

Na literatura encontram-se relatos da preparação e aplicação de materiais com estrutura cristalina análoga à da zeólita MCM-22. Estes materiais isoestruturais são as peneiras moleculares PSH-3, SSZ-25, ITQ-1, ERB-1 e MCM-49.

A PSH-3 é um aluminossilicato patenteado em 1984 pela companhia Bayer, sendo cronologicamente a primeira zeólita a apresentar topologia MWW (PUPPE; WEISSER, 1984). Sua síntese é efetuada em condições dinâmicas na presença da hexametilenoimina (HMI), o mesmo direcionador orgânico utilizado na posterior patente da MCM-22 depositada pela Mobil. No entanto, as fontes de silício e alumínio empregadas são diferentes e a composição da mistura reacional é ligeiramente distinta da utilizada pela Mobil para preparar a MCM-22. Rubin e Chu (1990) compararam as capacidades de adsorção de água, n-hexano e ciclohexano das zeólitas PSH-3 e MCM-22 e verificaram que a primeira adsorve uma menor quantidade destes compostos. A diferença de comportamento foi atribuída à presença de fases contaminantes (ZSM-5 e ZSM-12) e à menor cristalinidade da PSH-3 em relação à MCM-22.

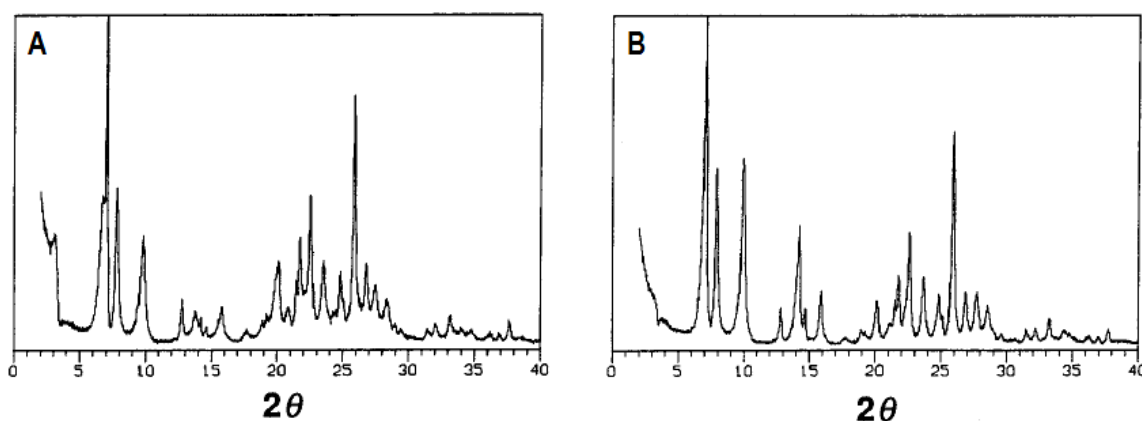
Em 1989 a Chevron registrou a patente da zeólita SSZ-25, que corresponde a outro caso de material com topologia MWW (ZONES et al., 1989). O principal diferencial encontrado na preparação desta zeólita é o uso do hidróxido de N,N,N-trimetil-1(ou 2)-adamantanamônio (TMAdaOH) como direcionador orgânico, sintetizado previamente a partir da 1-adamantanamina ou da 2-adamantanona. Nos exemplos ilustrados na referida patente a SSZ-25 foi obtida com o emprego de sílica coloidal e alumina, embora a possibilidade de utilização de outros reagentes tenha sido destacada.

O hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantanamônio também foi utilizado por Cambor et al. (1996) para preparar a ITQ-1, uma peneira molecular com topologia MWW puramente silícica (sem alumínio em sua rede cristalina). A síntese da ITQ-1 é realizada sem a presença de cátions alcalinos na mistura reacional, e verificou-se que a inclusão de uma segunda espécie orgânica, como a hexametilenoimina ou a di-isopropilamina, reduz significativamente o tempo de cristalização do material e melhora a reprodutibilidade dos experimentos. Todavia, a complexidade e o custo de preparação do TMAdaOH são alguns dos principais entraves para a síntese tanto da ITQ-1 como da SSZ-25 (ZONES, 2011).

O borossilicato ERB-1, por sua vez, é produzido utilizando piperidina como direcionador orgânico estrutural (BELLUSSI et al., 1988). Assim como os materiais anteriormente citados, em sua preparação ocorre a formação de um precursor de natureza lamelar que após calcinação é convertido na estrutura tridimensional com topologia MWW. Millini et al. (1995) demonstraram que as moléculas de piperidina localizadas no espaço interlamelar do precursor da ERB-1 podem ser facilmente removidas após tratamento com acetato de amônio e substituídas por compostos polares, como etilenoglicol e isopropanol. A possibilidade de inserção de moléculas com cadeias mais longas entre as lamelas do precursor da estrutura MWW permitiu o desenvolvimento posterior de materiais como a MCM-36 e a ITQ-2 (ROTH, 2007).

Diferentemente das demais peneiras moleculares isoestruturais à MCM-22, a MCM-49 não é obtida por intermédio de um precursor lamelar, ou seja, sua estrutura tridimensional já se encontra finalizada ao término do tratamento hidrotérmico. A MCM-49 é um aluminossilicato também patenteado pela companhia Mobil (BENNETT et al., 1993), sintetizado em condições muito semelhantes às da MCM-22, sendo os difratogramas de raios X destes materiais praticamente idênticos (Figura 11). O maior teor de alumínio apresentado pela MCM-49 representa uma das pequenas diferenças entre estas duas zeólitas (VUONO et al., 2006).

Figura 11 – Difratogramas de raios X das zeólitas MCM-49 (A) e MCM-22 (B).



Fonte: adaptado de Lawton et al. (1996).

Segundo Lawton et al. (1996), o fator determinante para a cristalização da MCM-49 em detrimento da formação do precursor MCM-22(P) (que após calcinação resultará na MCM-22) em condições dinâmicas é a razão entre a quantidade de hexametilenimina (HMI) e de cátions inorgânicos presentes na mistura reacional.

Quando a razão molar  $\text{HMI}/\text{Na}^+$  é inferior a 2, ocorre formação de MCM-49, enquanto para razões  $\text{HMI}/\text{Na}^+$  superiores a 2 a fase precursora MCM-22(P) é favorecida. Entretanto, Marques, Monteiro e Pastore (1999) sintetizaram a MCM-49 em sistema sem agitação a partir de misturas reacionais com razão  $\text{HMI}/\text{Na}^+$  acima de 2, demonstrando que este parâmetro não é o único a definir a obtenção deste isomorfo da MCM-22, ao menos em condições estáticas.

### 2.2.3 Propriedades e aplicações da MCM-22

A zeólita MCM-22 é caracterizada por possuir elevada estabilidade térmica/hidrotérmica, capacidade de adsorção e acidez, o que, em conjunto com sua estrutura porosa diferenciada, possibilita a utilização eficiente deste material em diversas aplicações, sobretudo como catalisador heterogêneo.

A boa estabilidade térmica e hidrotérmica da MCM-22 foi demonstrada por Rubin e Chu (1990) e Del Rossi et al. (1991), ao realizarem testes com vapor de água em condições bastante severas. Em ambos os casos, a estrutura cristalina da MCM-22 foi conservada após 2 h de contato com uma corrente contendo unicamente vapor de água, a 649 °C. Mériaudeau et al. (1999) obtiveram resultados semelhantes quando avaliaram a estabilidade da MCM-22 também na presença de vapor de água. Os ensaios foram efetuados a 500 ou 700 °C, e observou-se perda de cristalinidade significativa apenas quando o material foi submetido ao tratamento a 700 °C durante 3 dias. A elevada estabilidade térmica e hidrotérmica da MCM-22 é consequência de seu alto teor de silício, visto que a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  das amostras geralmente é superior a 20 (CARRIÇO et al., 2013; CORMA; CORELL; PÉREZ-PARIENTE, 1995; WU et al., 2008).

A MCM-22 apresenta áreas superficiais específicas entre 400 e 550  $\text{m}^2/\text{g}$  (determinadas pelo método de BET), que se situam entre os valores típicos para as áreas de zeólitas de poros médios, como a ZSM-5, e de poros grandes, como a mordenita e a ZSM-12 (RAVISHANKAR et al., 1994). Com relação ao volume total de poros e ao volume de microporos da MCM-22, na literatura encontram-se normalmente valores nos intervalos de 0,2 a 0,6  $\text{cm}^3/\text{g}$  e de 0,14 a 0,2  $\text{cm}^3/\text{g}$ , respectivamente (MELONI et al., 2001; DELITALA et al., 2009; XING et al., 2015).

A importância das semicavidades externas na capacidade adsortiva da MCM-22 foi evidenciada por Lawton et al. (1998), mediante estudos de adsorção dinâmica

com 2,2,4-trimetilpentano. A maior taxa de adsorção deste componente obtida com a MCM-22, em comparação com a ZSM-5 (outra zeólita de poros médios), levaram os autores a concluir que a contribuição de tais semicavidades é significativa, podendo as mesmas serem utilizadas para promover reações envolvendo compostos com baixa velocidade de difusão através dos microporos.

As propriedades ácidas da MCM-22 têm sido estudadas com o auxílio de técnicas de caracterização que permitem obter informações sobre a quantidade, força e localização dos sítios ácidos da zeólita. Como exemplo, a dessorção termoprogramada (TPD) de amônia e de 2,4,6-trimetilpiridina (colidina) foi utilizada por Du e Oslon (2002) para estimar a quantidade de sítios ácidos de Brønsted de uma amostra de MCM-22 com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 33. A partir dos resultados de TPD de  $\text{NH}_3$  estimou-se um total de sítios ácidos de 0,93 mmol/g, sendo em sua maioria sítios fortes de Brønsted, com temperatura de dessorção em torno de 340 °C. A quantidade de sítios ácidos existentes nas semicavidades externas foi determinada mediante a dessorção de colidina, visto que esta base não consegue se difundir através dos microporos. Desta forma, verificou-se que o número de sítios ácidos externos corresponde a aproximadamente 12% do total. Tais valores dependem fundamentalmente da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  da amostra avaliada.

Meloni et al. (2001) avaliaram de forma mais detalhada a acidez de amostras de MCM-22 com diferentes razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , empregando espectroscopia de absorção na região do infravermelho após adsorção de piridina. De maneira geral, ocorreu uma redução significativa da banda correspondente aos grupos hidroxila em ponte, devido à adsorção da piridina, e o surgimento de duas novas bandas: uma em  $1545\text{ cm}^{-1}$ , devido à formação de íons piridínio, e outra em  $1450\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à piridina coordenada a sítios ácidos de Lewis. Os autores observaram uma redução no número de sítios de Lewis com o aumento do teor de silício das amostras, possivelmente em virtude a uma maior dificuldade de acesso às espécies extra rede. Esta tendência também foi demonstrada por Čejka et al. (2002), utilizando a acetonitrila como molécula sonda.

A MCM-22 possui um grande potencial de aplicação industrial, visto que seu desempenho como catalisador tem sido promissor em um grande número de reações de interesse comercial. Neste aspecto, a MCM-22 pertence ao restrito grupo de zeólitas que já são aplicadas em grande escala, sendo utilizada em dois processos desenvolvidos pela Mobil (DEGNAN Jr, 2007). O primeiro foi o Mobil-

Badger cumene process, comercializado a partir de 1994 para a produção de cumeno (isopropilbenzeno) mediante a alquilação em fase líquida do benzeno com propeno. O segundo, denominado EBMax, entrou em operação em 1995 e tem como objetivo promover alquilação do benzeno com eteno para produzir etilbenzeno. Estes processos são responsáveis por aproximadamente 50% da produção mundial de cumeno e etilbenzeno (ROTH et al., 2013).

A forma ácida da MCM-22 apresenta elevada atividade catalítica em reações como o desproporcionamento de tolueno (JUTTU; LOBO, 2000) e a alquilação do tolueno com dimetilcarbonato (LI; XUE; HE, 2009), com alta seletividade a *p*-xileno. Corma e Martínez-Triguero (1997) avaliaram a MCM-22 ácida como aditivo no catalisador de craqueamento catalítico de gasóleo, e constataram que sua utilização pode aumentar o rendimento em gasolina e diesel e reduzir a formação de metano e etano, quando comparada à ZSM-5.

Um estudo do desempenho da MCM-22 e da ZSM-5 ácidas na reação de desidratação em fase gasosa do glicerol para produção de acroleína foi realizado por Carriço et al. (2013). Com a MCM-22 foram obtidas taxas de conversão mais elevadas e menor desativação por formação de coque, enquanto a seletividade à acroleína foi similar para ambas as zeólitas. Recentemente, Wang et al. (2015) utilizaram a MCM-22 no craqueamento do *n*-hexano e observaram que a mesma é mais seletiva a propeno em comparação às zeólitas ZSM-5 e beta, para uma conversão de 95%.

Outras aplicações da MCM-22 como catalisador ácido incluem as reações de isomerização do 1-hexeno (TAKULDAR et al., 2001), alquilação do tolueno com propileno (ČEJKA et al., 2002), alquilação do fenol com *tert*-butanol (KUMAR et al., 2007) e craqueamento do *n*-octano (OKUMURA et al., 2002).

Diversos estudos foram efetuados com a MCM-22 atuando como suporte em catalisadores metálicos ou sendo responsável pela função ácida em catalisadores bifuncionais. Como exemplo, Mériaudeau et al. (1999) promoveram a hidroisomerização do *n*-octano com o uso do catalisador Pt-Pd/HMCM-22 e obtiveram elevadas seletividades a isômeros, especialmente compostos monoramificados. A MCM-22 também se mostrou eficiente quando utilizada como suporte ácido na síntese de Fischer-Tropsch, onde o catalisador Co/HMCM-22 apresentou maior conversão de CO e seletividade a isoparafinas em relação aos



catalisadores suportados nas zeólitas Y e ZSM-5 (NGAMCHARUSSRIVICHAI et al., 2007).

A aromatização do metano (HA et al., 2002) e do n-butano (KUMAR et al., 2002), assim como a síntese da isobutil-metilcetona (YANG et al., 2007) são exemplos adicionais de reações efetuadas de maneira mais eficaz com a utilização da MCM-22 como suporte em catalisadores metálicos ou bifuncionais.

#### **2.2.4 Síntese da MCM-22**

A síntese da zeólita MCM-22 tem sido objeto de investigação em diversas publicações científicas, que buscam aperfeiçoar as metodologias de preparação com o objetivo de produzir materiais com elevada cristalinidade e sem fases contaminantes, em condições experimentais mais favoráveis economicamente. De maneira geral, os procedimentos de síntese da MCM-22 podem ser divididos em dois grupos, em função do tipo de sistema reacional utilizado: dinâmicos, que utilizam agitação interna ou rotação das autoclaves ao longo de todo o tratamento hidrotérmico, ou estáticos, nos quais a mistura reacional permanece em repouso durante o referido tratamento (DELITALA et al., 2009).

Uma parcela significativa dos estudos de síntese da MCM-22 é fundamentada na patente original da Mobil (RUBIN; CHU, 1990), que descreve a cristalização desta zeólita mediante tratamento hidrotérmico, em sistema com agitação, de uma mistura reacional contendo hexametilenoimina (HMI) como direcionador orgânico. Na maioria dos exemplos apresentados na patente as fontes de silício e alumínio utilizadas foram sílica precipitada e aluminato de sódio, respectivamente, enquanto a temperatura e o tempo de síntese variaram de 143 a 150 °C e de 6 a 8 dias. A composição molar da mistura reacional apresentou tipicamente as seguintes razões:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ ,  $\text{HMI}/\text{SiO}_2 = 0,35$ ,  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,18$  e  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 44,9$ . Rubin e Chu (1990) avaliaram também a obtenção da MCM-22 a uma temperatura mais elevada (246 °C) com o emprego de silicato de sódio e sulfato de alumínio, mas neste caso ocorreu a formação de uma mistura de material amorfo, magadiíta e mordenita.

Um dos principais estudos sistemáticos dos parâmetros de síntese da MCM-22 foi realizado por Corma e colaboradores (CORMA; CORELL; PÉREZ-PARIENTE, 1995), no qual se verificou que tratamentos hidrotérmicos em condições estáticas resultam na cristalização preferencial da zeólita ferrierita, ao passo que sistemas

dinâmicos favorecem a formação da MCM-22, principalmente quando a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  da mistura reacional é igual a 30. Sílica pirolisada e aluminato de sódio foram as fontes de silício e alumínio utilizadas em todos os experimentos. Os autores constataram que para se produzir a MCM-22 a partir de misturas com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 50 é necessário diminuir a alcalinidade e o teor de direcionador orgânico, e mesmo assim as amostras sintetizadas desta forma apresentaram cristalinidade significativamente inferior a dos materiais obtidos com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ . Quando o valor deste parâmetro é aumentado para a faixa entre 100 e 200, ocorre forte contaminação com ZSM-5 e ZSM-12. Uma modificação no procedimento que permitiu sintetizar a MCM-22 sem impurezas utilizando razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 100 foi a redução da temperatura de tratamento hidrotérmico normalmente empregada ( $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) para  $135\text{ }^\circ\text{C}$ . Todavia, observou-se que o rendimento em sólidos dos experimentos diminuiu e que os materiais produzidos nesta condição são pouco cristalinos. As amostras de MCM-22 com maior grau de cristalinidade foram obtidas com 7 dias de síntese em sistema dinâmico, a  $150^\circ\text{C}$ .

A viabilidade do emprego de diferentes fontes de silício e alumínio na cristalização da MCM-22 foi demonstrada por Ravishankar et al. (1994). Partindo de misturas reacionais com menor alcalinidade (razão  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,096$ ) em sistema com agitação, foi possível obter materiais com topologia MWW ao se utilizar silicato de sódio e sulfato de alumínio, em tempos de síntese que variaram entre 80 e 120 h. Também foi observado o surgimento de fases concorrentes (principalmente a ZSM-5) a temperaturas de síntese superiores a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . A utilização dos referidos reagentes possibilitou ainda a formação de MCM-22 sem contaminações com o uso de misturas mais ricas em silício (razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 68$ ). Resultados semelhantes foram obtidos por Unverricht et al. (1994) ao sintetizarem a MCM-22 a partir de mistura reacional com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 49,3 após substituírem a sílica pirolisada pela sílica sol. Neste caso, o tempo de tratamento hidrotérmico foi de 12 dias.

Outros estudos corroboraram a obtenção da zeólita MCM-22 em sistemas reacionais dinâmicos com teores de silício mais elevados. Frontera et al. (2007) descreveram a cristalização da topologia MWW utilizando razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  que chegaram a 100, enquanto Kumar et al. (2007) relataram a formação desta estrutura zeolítica em misturas com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 50 e 150. Entretanto, observou-se que o aumento do teor de silício normalmente é acompanhado por uma redução na

cristalinidade dos materiais. Esta tendência também foi constatada por Delitala et al. (2009), ao estimarem uma diminuição de 42% na cristalinidade das amostras de MCM-22 quando se elevou a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  da mistura reacional de 42 para 92.

Por outro lado, Mochida et al. (1997) investigaram a síntese da MCM-22 partido de sistemas reacionais dinâmicos com maior teor de alumínio em sua composição. Quando a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 25,1 foi utilizada, ocorreu a formação de material cristalino com topologia MWW a partir de 30 h de tratamento hidrotérmico, sendo a cristalinidade máxima das amostras obtida com 90 h. O uso de tempos de tratamento hidrotérmico mais longos levou à contaminação progressiva com ZSM-35 (zeólita isoestrutural à ferrierita). Com a redução da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  para 12,6 apenas após 90 h foi possível observar o surgimento de material cristalino, mas a análise das amostras obtidas com tempos maiores revelou que se tratava novamente da ZSM-35. A diminuição adicional da quantidade de silício para o intervalo de razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 7 e 9 levou à formação da zeólita Na-P1 (topologia GIS).

Estes resultados evidenciam que a produção de MCM-22 com elevada cristalinidade, em sistemas dinâmicos, ocorre somente quando a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  da mistura reacional está dentro de uma faixa restrita, sendo mais facilmente sintetizada quando o valor deste parâmetro é próximo de 30. Quando a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  se distancia deste valor, é maior a possibilidade de cocristalização ou formação preferencial de outras fases zeolíticas, como ferrierita, ZSM-5 e ZSM-12, ou de se obter amostras de MCM-22 com cristalinidade reduzida.

Okumura et al. (2002) examinaram a influência da velocidade de agitação na síntese dinâmica da MCM-22, e constataram que este parâmetro pode alterar o tipo de fase cristalina produzida. Ao utilizarem uma rotação de 15 rpm foi possível obter amostras de MCM-22 com 84 h de tratamento hidrotérmico, mas quando a velocidade de agitação foi aumentada para 60 rpm o material produzido após decorrido o mesmo tempo foi correspondeu à ZSM-35. Todavia, em outros estudos ocorreu a cristalização da topologia MWW em sistemas agitados a 60 rpm (CORMA; CORELL; PÉREZ-PARIENTE, 1995; DÍAZ; FORNÉS; CORMA, 2006; LAREDO et al., 2013), o que indica o efeito da velocidade de agitação está associado a outros parâmetros experimentais.

O uso de sementes para auxiliar o processo de síntese da MCM-22 foi avaliado por Mochida et al. (1997), e tal prática revelou-se eficaz para melhorar o

controle sobre a etapa de nucleação e diminuir o tempo de cristalização do material. A adição de uma pequena quantidade de cristais desta zeólita na mistura reacional aumentou a taxa de cristalização, pois com 15 h de tratamento hidrotérmico já foi possível identificar os picos característicos do precursor MCM-22(P), atingindo-se máxima cristalinidade após 60 h. O efeito da utilização de sementes em sistema dinâmico também foi estudado por Díaz, Fornés e Corma (2006). Neste caso, além do uso da própria MCM-22, os autores testaram cristais de ITQ-2 como sementes e observaram que a estrutura peculiar e a elevada área superficial externa do material deslaminado aumentam ainda mais a taxa de cristalização e promovem a formação de cristais com menor tamanho.

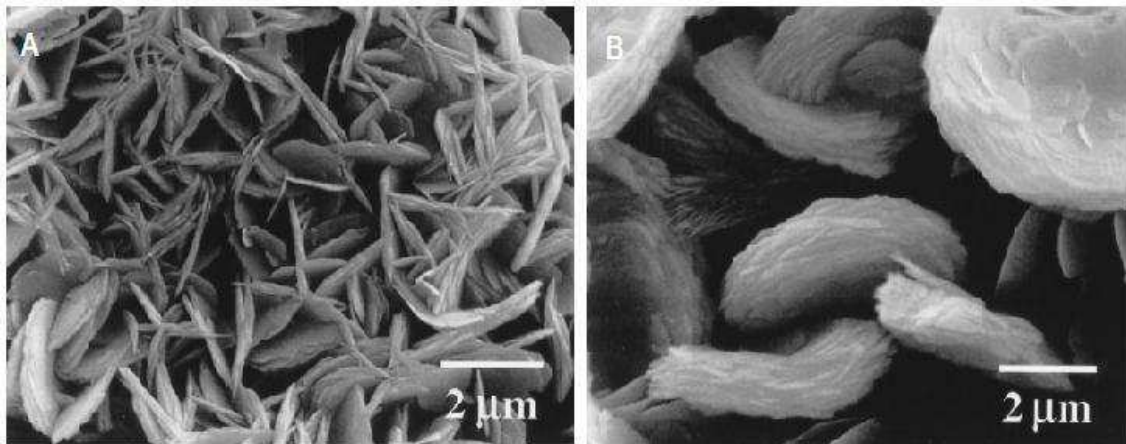
A MCM-22 tem sido sintetizada exclusivamente com a utilização da hexametilenimina como direcionador orgânico estrutural, embora outros materiais com topologia MWW possam ser obtidos com outras moléculas orgânicas (BELLUSSI et al., 1988; CAMBLOR et al., 1996). Recentemente, Xing et al. (2014) demonstraram que a quantidade de HMI necessária para a síntese da MCM-22 pode ter uma redução significativa com o uso de anilina (fenilamina) como codirecionador, um composto de custo inferior ao da hexametilenimina. Os ensaios foram realizados em sistema com agitação e 3 dias de tratamento hidrotérmico, a 145 °C. Os autores observaram que a substituição de 2/3 da HMI requerida para a reação por anilina não alterou a cristalinidade e a taxa de cristalização das amostras. Outro aspecto promissor desta metodologia é que a anilina é insolúvel na mistura reacional à temperatura ambiente e promove a extração da hexametilenimina em excesso, o que facilita a recuperação e o reuso destes componentes (Xing et al., 2015).

Com o desenvolvimento dos estudos de síntese, tornou-se evidente a possibilidade de preparação de amostras da zeólita MCM-22 em condições estáticas com qualidade comparável à das produzidas em sistemas dinâmicos, sem a presença de fases contaminantes. Güray et al. (1999) investigaram a cristalização da MCM-22 com e sem o emprego de agitação, utilizando principalmente ácido silícico como fonte de Si. Um aspecto importante ressaltado neste trabalho é a necessidade de envelhecimento da mistura reacional para que a topologia MWW seja obtida mais facilmente em sistema estático, visto que os experimentos realizados sem envelhecimento produziram amostras bastante contaminadas com ferrierita e mordenita ou completamente amorfas. Os autores sugeriram que, para sínteses em condições estáticas, o envelhecimento favorece a etapa de nucleação,

com o crescimento dos cristais ocorrendo essencialmente durante o posterior tratamento hidrotérmico. Por outro lado, o uso da agitação facilitaria a transferência de massa entre a mistura reacional e a superfície dos cristais, aumentando assim a taxa de cristalização. As amostras de MCM-22 mais cristalinas preparadas sem agitação foram obtidas com envelhecimento a 45 °C durante 24 h, e os tempos de síntese variaram entre 4 e 14 dias, a 150 °C.

Outra observação interessante do estudo realizado por Güray et al. (1999) é a influência da agitação sobre a morfologia e o tamanho dos cristalitos de MCM-22 (Figura 12). Os sólidos cristalizados em sistema dinâmico exibiram forma de placas empilhadas com tamanho entre 1 e 2 µm, enquanto que os obtidos sem agitação apresentaram formato de disco com diâmetro na faixa de 3-5 µm.

Figura 12 – Microscopias eletrônicas de varredura da zeólita MCM-22 obtida em condições dinâmicas (A) e estáticas (B).



Fonte: Güray et al. (1999).

A preparação da MCM-22 em condições estáticas foi avaliada também por Marques, Monteiro e Pastore (1999), mediante a variação de diversos parâmetros de síntese, como a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , a alcalinidade e o teor de água da mistura reacional. A fonte de silício utilizada em todos os ensaios foi a sílica pirolisada, e o tempo de envelhecimento foi fixado em 30 min. No entanto, com o uso da metodologia apresentada foram necessários períodos mais longos de tratamento hidrotérmicos para a preparação da MCM-22. Após 14 dias de síntese, os materiais obtidos eram essencialmente amorfos, sendo requerido o aumento do tempo para 28 dias para que a cristalização do material zeolítico se completasse. Novamente, as condições de envelhecimento revelaram-se importantes, com as amostras mais

cristalinas sendo produzidas quando as misturas reacionais foram envelhecidas à temperatura de 50 °C.

Marques, Monteiro e Pastore (1999) verificaram que a cristalização da MCM-22 ocorre preferencialmente quando se utilizam misturas reacionais com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  em torno de 30, e que o aumento deste parâmetro leva à formação de amostras com baixa cristalinidade e ao surgimento de fases concorrentes. Este comportamento é idêntico ao observado nos estudos realizados em condições dinâmicas descritos anteriormente. Cheng et al. (2001) também obtiveram resultados semelhantes ao estudar a preparação da MCM-22 sem agitação, mas neste caso a elevação da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  a valores acima de 30 resultou na contaminação das amostras com o silicato lamelar quenialita.

Uma rota alternativa para a síntese estática da MCM-22 foi desenvolvida por Wu, Ren e Wang (2009) com o emprego de uma fonte orgânica de silício, o tetraetilortossilicato (TEOS). O procedimento consiste em inicialmente hidrolisar o TEOS em meio fortemente ácido (pH inferior a 2) e temperatura entre 40 e 90 °C e em seguida utilizar o sólido resultante na preparação da mistura reacional. Os resultados demonstraram que esta rota permite a cristalização da MCM-22 com uma maior flexibilidade em relação a alguns parâmetros de síntese. Amostras de boa qualidade foram obtidas em tempos reduzidos de tratamento hidrotérmico (entre 3 e 8 dias) utilizando temperaturas entre 140 e 170 °C e alcalinidade (razão  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$ ) no intervalo de 0,12 a 0,25.

Com relação à fonte de alumínio, a MCM-22 tem sido obtida principalmente com o uso de aluminato de sódio, mas outros reagentes também se mostraram eficazes, como o nitrato de alumínio (CARRIÇO et al., 2013; XIA et al., 2006), sulfato de alumínio (RAVISHANKAR et al., 1994) e hidróxido de alumínio (FRONTERA et al., 2007; VUONO et al., 2006).

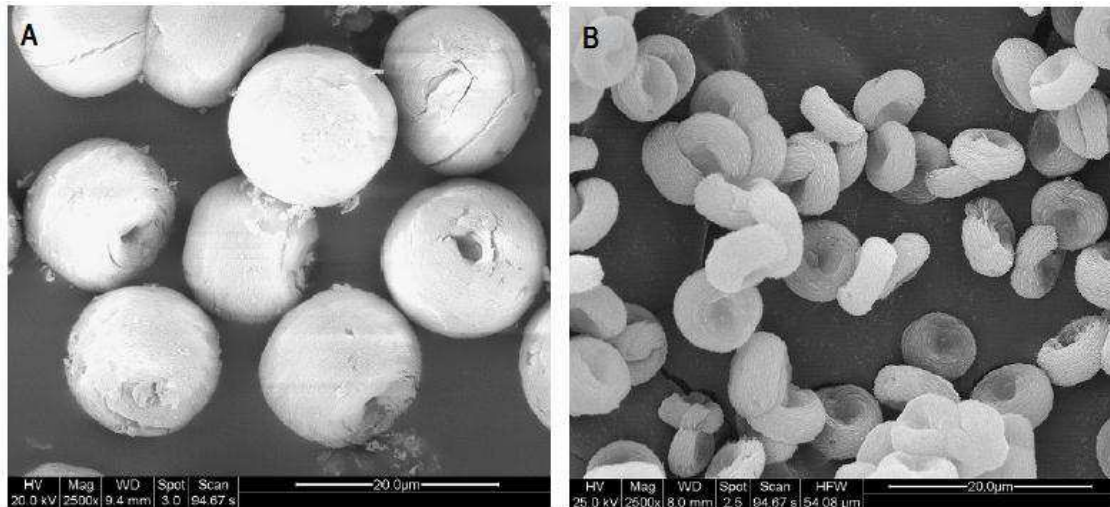
A natureza do cátion inorgânico presente na mistura reacional é uma variável que pode influenciar diversos aspectos do processo de cristalização de zeólitas, como o tipo de estrutura, a pureza e a morfologia dos cristais (SZOSTAK, 1998). No caso da MCM-22, a maioria dos estudos disponíveis na literatura descreve sua síntese na presença apenas do cátion sódio, de forma que o efeito da utilização de outros cátions inorgânicos ainda encontra-se pouco explorado.

Vuono et al. (2006) avaliaram o efeito da substituição de sódio por potássio na síntese da MCM-22, em sistema dinâmico a 150°C, com a utilização de sílica

pirolisada. A influência do tipo de cátion inorgânico foi analisada em várias condições de alcalinidade e razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e, de maneira geral, o uso de potássio diminuiu a taxa de cristalização da MCM-22, resultando em tempos de síntese mais longos (7 a 9 dias) quando comparado aos experimentos realizados com o emprego de sódio (5 a 7 dias). O tipo de cátion presente na mistura reacional também influenciou a composição química dos materiais, visto que as amostras sintetizadas na presença de potássio apresentaram menores teores de alumínio estrutural. Esta observação é importante, uma vez que a quantidade de alumínio na rede zeolítica altera propriedades como a estabilidade térmica e o número e força dos sítios ácidos (CARRIÇO et al., 2013).

Por outro lado, Wu et al. (2008) relataram que a utilização de potássio na síntese da MCM-22, em sistema estático a  $158\text{ }^\circ\text{C}$ , proporcionou uma cristalização mais rápida em comparação com o uso de sódio. Neste caso, foram testados os cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ , e a fonte de silício mais eficaz nas condições experimentais empregadas foi a sílica coloidal. Quanto se utilizou potássio, os materiais mais cristalinos foram obtidos após aproximadamente 6 dias de tratamento hidrotérmico, enquanto que, com o uso de sódio, foram necessários 8 dias para produzir amostras com cristalinidade similar. A presença de cátions amônio na mistura reacional resultou na formação de sólidos com baixa cristalinidade. A morfologia e o tamanho das partículas também foram afetados pelo tipo de cátion inorgânico utilizado (Figura 13). Os materiais sintetizados com sódio exibiram morfologia esférica, com diâmetro na faixa de  $15\text{-}16\text{ }\mu\text{m}$ , enquanto que cristalitos em formato toroidal com tamanhos entre  $7\text{ e }9\text{ }\mu\text{m}$  foram produzidos em virtude da utilização do cátion potássio na mistura reacional.

Figura 13 – Microscopias eletrônicas de varredura da zeólita MCM-22 sintetizadas na presença dos cátions sódio (A) e potássio (B).



Fonte: Wu et al. (2008).

A cristalização da MCM-22 com diferentes cátions inorgânicos na presença de íons fluoreto foi investigada por Aiello et al. (2000), em condições dinâmicas. Os cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  foram avaliados, mas apenas os dois primeiros proporcionaram a formação da topologia MWW. Assim como no trabalho de Wu et al. (2008), o sistema reacional contendo cátions potássio possibilitou a formação da MCM-22 em um menor tempo quando comparado às sínteses realizadas com sódio. Tais resultados evidenciam que o efeito do cátion potássio na síntese da MCM-22 depende das condições experimentais utilizadas, podendo aumentar ou diminuir a taxa de cristalização e alterar a morfologia e as dimensões dos sólidos obtidos.

A utilização de misturas reacionais contendo simultaneamente os cátions sódio e potássio tem se mostrado eficiente na preparação de algumas zeólitas. Como exemplo, a presença de ambos os cátions em determinadas proporções na síntese da ferrierita inibe a formação de fases concorrentes (SUZUKI et al., 2009). Entretanto, até o momento nenhum estudo sobre este efeito cooperativo entre os cátions sódio e potássio na síntese da MCM-22 foi publicado, sendo então conveniente realizar uma avaliação sistemática da influência de tais cátions na cristalização desta zeólita.



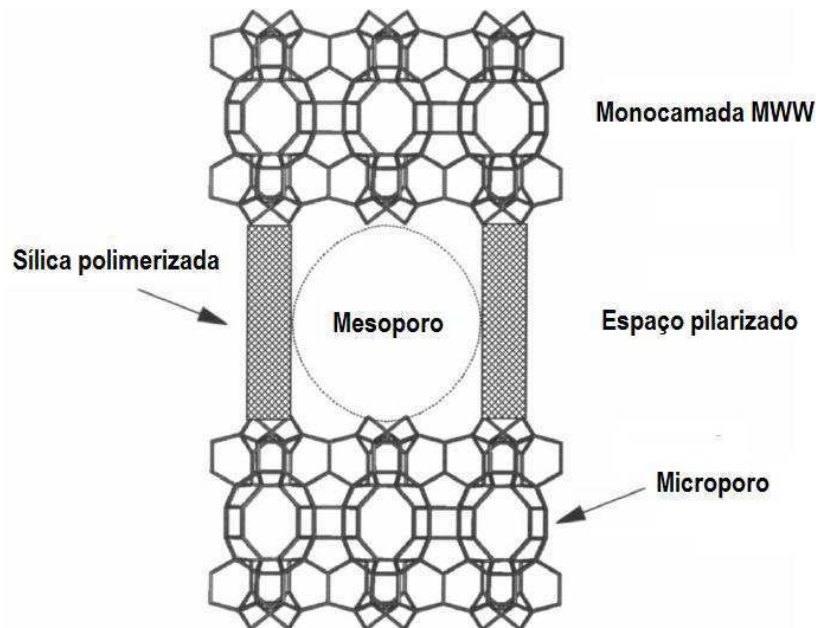
### 2.2.5 Materiais derivados do precursor lamelar MCM-22(P)

A descoberta de que a cristalização da MCM-22 ocorre mediante a formação de um precursor de natureza lamelar permitiu o desenvolvimento de novos materiais, com propriedades interessantes para possíveis aplicações industriais. Como as lamelas do precursor são conectadas umas às outras por ligações químicas relativamente fracas, a distância interlamelar pode ser aumentada com certa flexibilidade, por meio da substituição das moléculas de direcionador orgânico por moléculas maiores (ROTH, 2007).

O espaço interlamelar pode ser expandido promovendo-se o intumescimento do precursor MCM-22(P), tipicamente com uma solução aquosa de um surfactante catiônico (normalmente brometo ou cloreto de cetiltrimetilamônio) e de hidróxido de tetrapropilamônio. Segundo Roth e Vartuli (2002), com o elevado pH do meio ocorre a desprotonação dos grupos silanóis superficiais das monocamadas MWW e o consequente rompimento das ligações que as mantêm conectadas. Com isso, os cátions do surfactante são atraídos pelos centros SiO<sup>-</sup> formados e se intercalam entre as lamelas, expandindo assim a estrutura. A expansão do precursor MCM-22(P) resulta em um aumento expressivo do parâmetro *c* de sua cela unitária, passando de 2,52 nm para valores acima de 5 nm (ROTH; DORSET, 2011).

A partir do precursor lamelar expandido, foram então desenvolvidos dois materiais com propriedades distintas. O primeiro é a MCM-36, resultado da pilarização das monocamadas MWW com a sílica resultante da hidrólise do TEOS (KRESGE et al., 1993). Após calcinação a distância entre as camadas é preservada pelos pilares de sílica termicamente estáveis, resultando na geração de mesoporos com diâmetros entre 3 e 3,5 nm na região interlamelar (HE et al., 1998). Como os canais sinusoidais microporosos presentes nas monocamadas são mantidos, o material passa então a exibir propriedades combinadas que são características destes dois tipos de porosidade. Uma representação esquemática da estrutura da MCM-36 é apresentada na Figura 14.

Figura 14 – Representação esquemática da estrutura pilarizada da MCM-36.

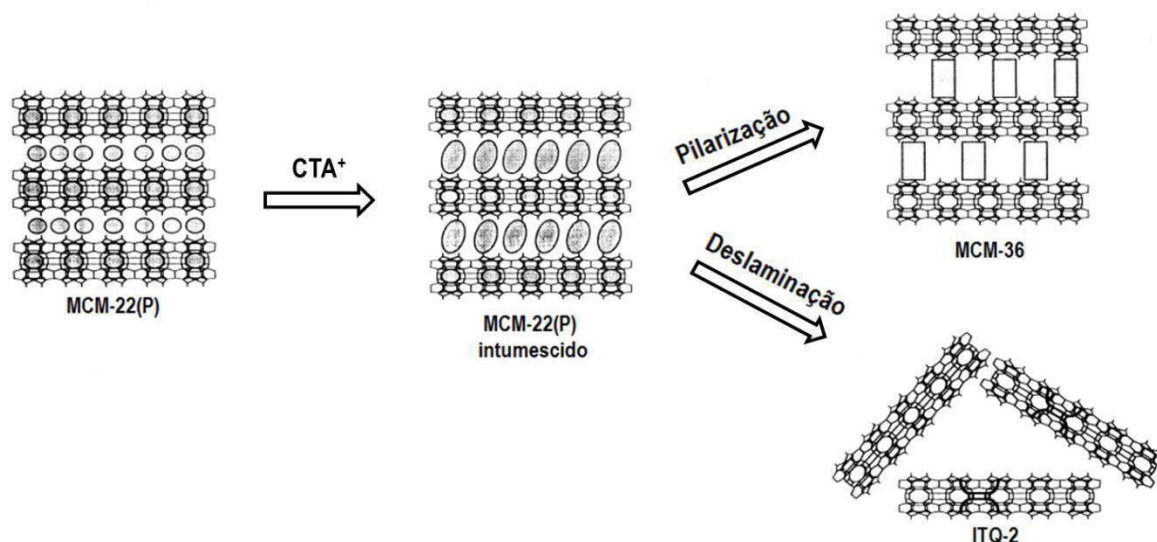


Fonte: adaptado de He et al. (1998).

O processo de pilarização permite a difusão de moléculas mais volumosas através do espaço interlamelar, ampliando as possibilidades de aplicação do material. A MCM-36 apresenta área superficial específica superior à da MCM-22, atingindo valores acima de  $700 \text{ m}^2/\text{g}$ . Por outro lado, a pilarização normalmente é acompanhada por uma diminuição no número de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, resultando em uma acidez inferior à da MCM-22 (CHLUBNÁ et al., 2012). Mesmo assim, a MCM-36 tem apresentado notável desempenho catalítico em reações que ocorrem com o auxílio de sítios ácidos, como a alquilação do isobutano com 2-buteno (HE et al., 1998) e a alquilação do benzeno com isopropilbenzeno (ZHANG et al., 2007).

O segundo material derivado da MCM-22(P) intumescida é a ITQ-2, desenvolvida por Corma e colaboradores a partir da separação das lamelas por sonicação, seguida de tratamento ácido e posterior calcinação (CORMA et al., 1998). O sólido resultante consiste em monocamadas MWW com  $2,5 \text{ nm}$  de espessura, organizadas de forma randômica ou em um arranjo do tipo “castelo de cartas”, o que faz com que sua área superficial externa seja bastante elevada, atingindo valores superiores a  $700 \text{ m}^2/\text{g}$  (CORMA et al., 2000a). A Figura 15 mostra esquematicamente o processo de preparação da ITQ-2 e da MCM-36 partindo do precursor lamelar MCM-22(P).

Figura 15 – Esquema do processo de preparação da ITQ-2 e da MCM-22 a partir do precursor MCM-22(P).



Fonte: adaptado de Corma et al. (2000a).

A estrutura peculiar da ITQ-2 é caracterizada pelo elevado número de semicavidades em sua superfície externa, o que facilita a adsorção de moléculas com maiores dimensões. Como exemplo, Corma et al. (2000b) verificaram que a ITQ-2 possui capacidade de adsorção de 1,3,5-trimetilbenzeno sete vezes maior em relação à MCM-22. Os autores, utilizando as formas ácidas da ITQ-2 e da MCM-22, compararam também a acessibilidade de compostos mais volumosos aos sítios ativos destes materiais, com o uso de 2,6-ditert-butilpiridina como molécula sonda. Os resultados confirmaram que a ITQ-2 apresenta um maior número de sítios ácidos fortes em sua superfície externa, sendo assim um material promissor para aplicação em processos envolvendo componentes com maiores dimensões.

Desta forma, a ITQ-2 tem mostrado elevada atividade catalítica em reações como a alquilação do bifenilo com propeno (AGUILAR et al., 2008), craqueamento do tri-isopropilbenzeno (CORMA et al., 2000b), craqueamento do dodecano (HAO et al., 2014) e síntese de Fischer-Tropsch (PRIETO et al., 2009).

### 2.2.6 Modificação pós-síntese da MCM-22 por dessilicação

Uma das principais desvantagens da aplicação da MCM-22 em alguns processos catalíticos é a rápida desativação por bloqueio dos poros, principalmente em virtude da formação de coque nas supercavidades (WANG et al., 2015). Por este

motivo diversos métodos têm sido propostos para geração de porosidade adicional na MCM-22, e assim facilitar a difusão de moléculas no espaço intracristalino e melhorar a acessibilidade aos sítios ativos do material (MACHADO et al., 2012). Um dos métodos utilizados com este objetivo é a modificação pós-síntese por dessilicação.

O primeiro estudo de dessilicação da MCM-22 foi realizado por Pawlesa et al. (2007), empregando soluções de NaOH com concentrações entre 0,1 e 0,5 M. O tempo de contato e a temperatura dos ensaios foram fixados em 1 h e 50 °C, respectivamente. De maneira geral, tais condições resultaram em uma forte amorfização das amostras, com a intensidade dos picos de difração dos materiais diminuindo significativamente à medida que se aumentou a alcalinidade do sistema. Os sólidos obtidos após o tratamento mais severo ( $C_{\text{NaOH}} = 0,5 \text{ M}$ ) foram praticamente amorfos.

A sensibilidade da topologia MWW a tratamentos alcalinos foi também demonstrada por Mokrzycki, Sulikowski e Olejniczak (2009), ao promoverem a dessilicação de amostras de MCM-22, ZSM-5 e ZSM-12 com a mesma razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , em condições de pressão atmosférica e autógena. Novamente, a MCM-22 não resistiu a tratamentos empregando soluções de NaOH com concentração entre 0,5 e 1,0 M, sendo possível conservar sua estrutura cristalina apenas quando a alcalinidade do sistema foi substancialmente diminuída ( $C_{\text{NaOH}} = 0,05 \text{ M}$ ). Por sua vez, as outras duas zeólitas avaliadas não registraram redução significativa de cristalinidade e apresentaram aumento do volume total de poros ao serem submetidas ao mesmo processo.

Van Miltenburg et al. (2009) efetuaram um estudo de maior amplitude sobre o efeito da dessilicação nas propriedades e no desempenho catalítico da MCM-22. Além da concentração da solução cáustica, foram avaliados os efeitos da temperatura e do tempo de tratamento alcalino. A dessilicação com soluções de NaOH menos concentradas ( $C_{\text{NaOH}}$  entre 0,05 e 0,1 M) a 50 °C mostrou-se mais adequada, uma vez que a redução moderada na cristalinidade foi compensada pelo aumento do volume de mesoporos das amostras. O uso de condições mais severas levou à excessiva extração de átomos de silício e também à remoção de alumínio da rede zeolítica, resultando no colapso da estrutura cristalina.

Os mesmos autores verificaram que a dessilicação modifica a acidez dos materiais. O número de sítios ácidos de Brønsted foi reduzido à medida que o

tratamento foi realizado sob alcalinidade mais elevada, visto que alguns átomos de alumínio são eventualmente removidos em conjunto com o silício. Por outro lado, observou-se inicialmente um aumento no número de sítios ácidos de Lewis disponíveis, uma vez que a porosidade adicional gerada nas amostras melhorou a acessibilidade a tais sítios. Com o aumento da severidade do processo, a acidez de Lewis foi significativamente reduzida em virtude da expressiva perda de cristalinidade.

Os resultados de ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  obtidos por van Miltenburg et al. (2009) indicaram que a dessilicação pode promover a conexão entre os dois sistemas de poros independentes da MCM-22, gerando um sistema poroso tridimensional. Desta forma, aumenta-se a difusividade de reagentes e produtos no interior dos cristais, o que geralmente melhora o desempenho catalítico do material. Este benefício foi confirmado na reação de desproporcionamento do tolueno, onde a MCM-22 dessilicada proporcionou conversões muito mais elevadas quando comparada ao material não modificado.

O efeito da dessilicação no desempenho catalítico da MCM-22 aplicada à reação de isomerização do *m*-xileno foi avaliado por Machado et al. (2012). As amostras dessilicadas apresentaram menores taxas de desativação, devido principalmente ao aumento do volume de mesoporos resultante do tratamento alcalino. Os pesquisadores também modificaram a MCM-22 em ensaios nos quais a etapa de dessilicação foi seguida por lixiviação ácida, com o objetivo de remover o material extraído da rede zeolítica durante o tratamento alcalino. Tal procedimento foi eficaz principalmente quando efetuado em conjunto com a dessilicação mais severa (promovida com solução de NaOH 0,1 M), originando amostras de MCM-22 com acidez e volume de mesoporos elevados. Os catalisadores assim preparados foram altamente seletivos a *p*-xileno, o isômero com maior valor comercial entre os xilenos.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos do presente trabalho foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFPG), exceto os ensaios de deslaminação do precursor lamelar MCM-22(P), que foram efetuados no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat), pertencente à Unidade Acadêmica Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas (UACTEC/UFAL).

#### 3.1 SÍNTESE DA ZEÓLITA MCM-22

##### 3.1.1 Reagentes

Os experimentos de síntese da MCM-22 foram realizados com a utilização dos seguintes reagentes:

- Fonte de silício: sílica coloidal (LUDOX HS-40, 40% SiO<sub>2</sub>, Aldrich).
- Fonte de alumínio: hidróxido de alumínio (50-57% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Aldrich), aluminato de sódio (50-56% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 40-45% Na<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich) ou pseudoboemita (Catapal A, 70% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SASOL).
- Fonte de sódio: hidróxido de sódio (99%, Riedel-de Haën).
- Fonte de potássio: hidróxido de potássio (85%, Synth).
- Direcionador orgânico estrutural: hexametilenoimina (99%, Aldrich).

##### 3.1.2 Estudo de síntese da zeólita MCM-22

A zeólita MCM-22 foi sintetizada pelo método hidrotérmico, em condições estáticas. Inicialmente foram realizados ensaios com o objetivo de avaliar o efeito das diferentes fontes de alumínio na cristalização da referida zeólita, em sistemas cujo único cátion alcalino presente foi o Na<sup>+</sup>. Em uma segunda etapa, definida a fonte de alumínio mais adequada, os experimentos de síntese da MCM-22 foram efetuados com diferentes proporções entre os cátions Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> na mistura reacional, mantendo a concentração catiônica constante.

### 3.1.2.1 Avaliação de diferentes fontes de alumínio

A composição e o procedimento de preparação das misturas reacionais tiveram como base o estudo promovido por Wu et al. (2008). Os reagentes foram adicionados em proporções estequiométricas de forma a se obter misturas com a seguinte composição molar:

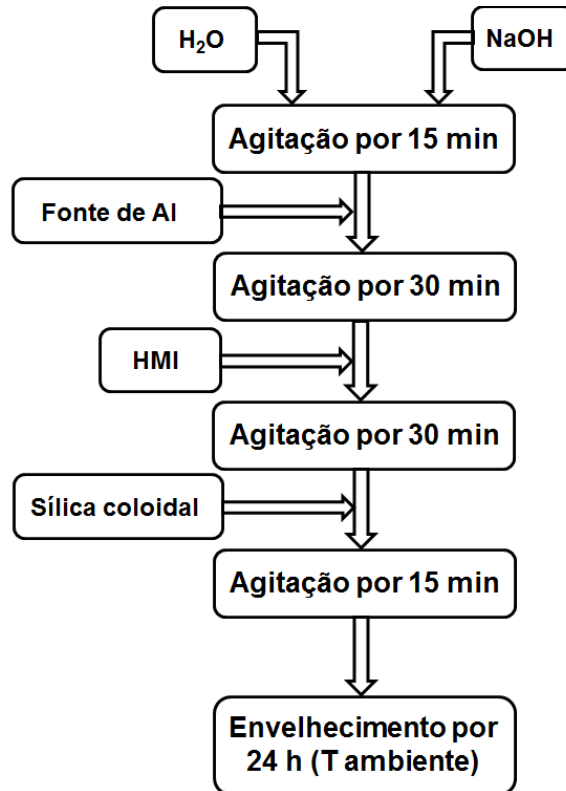


As misturas reacionais foram preparadas de acordo com o seguinte procedimento:

1. Dissolução do NaOH na água destilada requerida para a síntese, com agitação magnética durante 15 minutos à temperatura ambiente (em torno de 25 °C).
2. Adição gradativa da fonte de alumínio na solução obtida na etapa 1. O sistema foi mantido agitado durante 30 minutos para garantir a dissolução completa do reagente.
3. Adição gota a gota da HMI na mistura resultante da etapa 2, seguida de mais um período de 30 minutos antes de acrescentar o reagente seguinte.
4. Adição gradativa da sílica coloidal na mistura da etapa 3. O sistema foi mantido agitado por mais 15 minutos para melhorar sua homogeneidade.

A mistura resultante foi envelhecida à temperatura ambiente por 24 h, sob agitação magnética. Para reduzir a perda de direcionador orgânico por evaporação durante o envelhecimento, esta etapa foi conduzida em um frasco de polipropileno com tampa rosqueável. O procedimento de preparação das misturas reacionais está esquematizado na Figura 16.

Figura 16 – Esquema do procedimento de preparação das misturas reacionais para síntese da zeólita MCM-22.



Fonte: o autor.

Ao término da etapa de envelhecimento cada mistura foi dividida em três alíquotas, sendo então transferidas para vasos de teflon com capacidade de 70 mL. Em seguida, os vasos foram inseridos em autoclaves de aço inoxidável e aquecidos em estufa com circulação forçada de ar, a 150 °C. Os tempos de tratamento hidrotérmico utilizados foram 4, 6 e 8 dias. Ao término de cada período, a autoclave foi removida da estufa e resfriada com água até atingir a temperatura ambiente. Na sequência, o material sólido foi separado da fase líquida por filtração a vácuo e lavado com água destilada, para remoção de impurezas solúveis. Este procedimento de lavagem e separação foi repetido até que o pH da água de lavagem atingiu valor de aproximadamente 8. Os sólidos obtidos foram então colocados para secar em estufa a 60 °C durante 24 h.

Para facilitar a identificação dos parâmetros que foram variados na síntese das diferentes amostras, códigos com a seguinte estrutura foram utilizados:

**AXP(Y)**

Onde **X** representa o tempo de tratamento hidrotérmico (em dias) e **Y** a fonte de alumínio empregada (HA – hidróxido de alumínio, AS – aluminato de sódio ou PB



– pseudoboemita). Como exemplo, um material sintetizado com aluminato de sódio e obtido com 4 dias de tratamento hidrotérmico é codificado como **A4P(AS)**. As amostras submetidas ao processo de calcinação são identificadas por códigos com estrutura análoga, nos quais a letra P é suprimida para indicar que a mesma não mais se encontra na forma precursora. Assim, um material preparado com hidróxido de alumínio e 8 dias de tratamento, após calcinado passa a ser designado como **A8(HA)**.

### 3.1.2.2 Avaliação da presença dos cátions sódio e potássio na mistura reacional

Nos experimentos conduzidos para avaliar a influência dos cátions sódio e potássio na cristalização da zeólita MCM-22, foram preparadas misturas reacionais com composição molar idêntica à apresentada na seção 3.1.2.1, mas contendo diferentes proporções entre os referidos cátions:



Onde M representa o metal alcalino presente na mistura reacional (Na ou Na+K). Desta forma, a concentração catiônica e a alcalinidade do sistema permaneceram constantes nos ensaios realizados. A fração de potássio R, definida como a razão molar entre a quantidade de potássio e o total de metais alcalinos utilizado na síntese ( $R = K/(Na+K)$ ), variou no intervalo entre 0 e 0,9. A preparação da mistura reacional seguiu o procedimento descrito anteriormente (seção 3.1.2.1), sendo incluída na etapa 1 a dissolução do KOH juntamente com a do NaOH, para os experimentos nos quais ambos os cátions foram utilizados. Os tempos de tratamento hidrotérmico variaram entre 4 e 10 dias, e as etapas de filtração, lavagem e secagem dos sólidos foram efetuadas também de acordo com o procedimento da seção 3.1.2.1.

Os materiais produzidos foram identificados com códigos similares aos utilizados na avaliação das diferentes fontes de alumínio, sendo desta vez destacado entre parênteses a fração de potássio R da respectiva mistura reacional. Assim, uma amostra codificada como **A8P(0)** foi sintetizada com 8 dias de tratamento hidrotérmico a partir de uma mistura isenta de potássio, encontrando-se ainda na forma não calcinada. Da mesma forma, um material obtido com 4 dias de

tratamento e uma fração de potássio de 0,45 passa a ser designado após calcinação como **A4(0,45)**.

### 3.1.2.3 Calcinação do precursor MCM-22(P)

As amostras do precursor lamelar MCM-22(P) foram submetidas a um processo de calcinação em um forno tipo mufla, para remoção do direcionador orgânico e terminação da estrutura tridimensional dos sólidos. O procedimento de calcinação consistiu no aquecimento da amostra da temperatura ambiente ( $\approx 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) até  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e sem fluxo gasoso. O material foi mantido nestas condições durante 6 h, sendo posteriormente resfriado até a temperatura ambiente.

## 3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES ÁCIDOS

Os catalisadores ácidos foram obtidos a partir de três diferentes materiais:

1. A zeólita MCM-22 mais cristalina resultante dos estudos de síntese realizados de acordo com a seção 3.1.2.
2. A MCM-22 modificada mediante a dessilicação de parte desta amostra mais cristalina.
3. O material resultante do processo de deslaminação de uma parcela do precursor lamelar que originou a amostra de MCM-22 com maior cristalinidade.

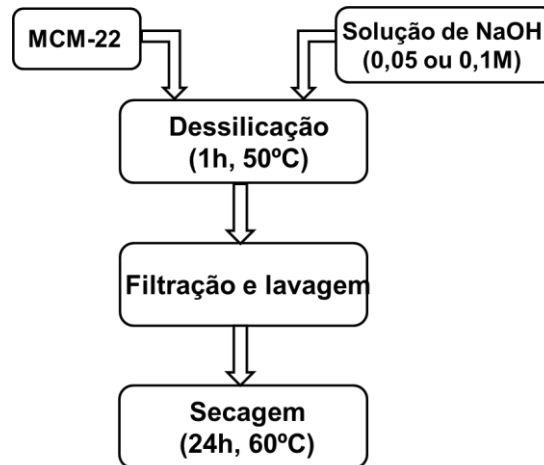
As metodologias utilizadas para promover os processos de dessilicação e deslaminação, e para a obtenção dos materiais na forma ácida serão descritas a seguir.

### 3.2.1 Dessilicação da MCM-22

A dessilicação da MCM-22 foi realizada mediante tratamento alcalino, de acordo com a metodologia proposta por van Miltenburg et al. (2009). O material foi suspenso em soluções aquosas de NaOH (99%, Riedel-de Haën) com concentração de 0,05 ou 0,1 M, na proporção de 1 g de zeólita para 90 mL de solução. A

suspensão foi mantida sob vigorosa agitação durante 1 h, na temperatura de 50 °C. Em seguida, os sólidos foram separados por filtração a vácuo e lavados com água destilada até que a água obtida após a lavagem apresentasse pH próximo de 8. A amostra seguiu então para secagem em estufa a 60 °C durante 24 h. As etapas do processo de dessilicação encontram-se esquematizadas na Figura 17.

Figura 17 – Etapas do procedimento de dessilicação da zeólita MCM-22.



Fonte: o autor.

### 3.2.2 Deslaminação do precursor lamelar MCM-22(P)

#### 3.2.2.1 Reagentes

Os seguintes reagentes foram utilizados na deslaminação do precursor lamelar MCM-22(P):

- Brometo de cetiltrimetilamônio – CTABr (99%, Vetec).
- Hidróxido de tetrapropilamônio – TPAOH (20%, Sigma-Aldrich).
- Ácido clorídrico (37%, Sigma-Aldrich).

#### 3.2.2.2 Procedimento de deslaminação

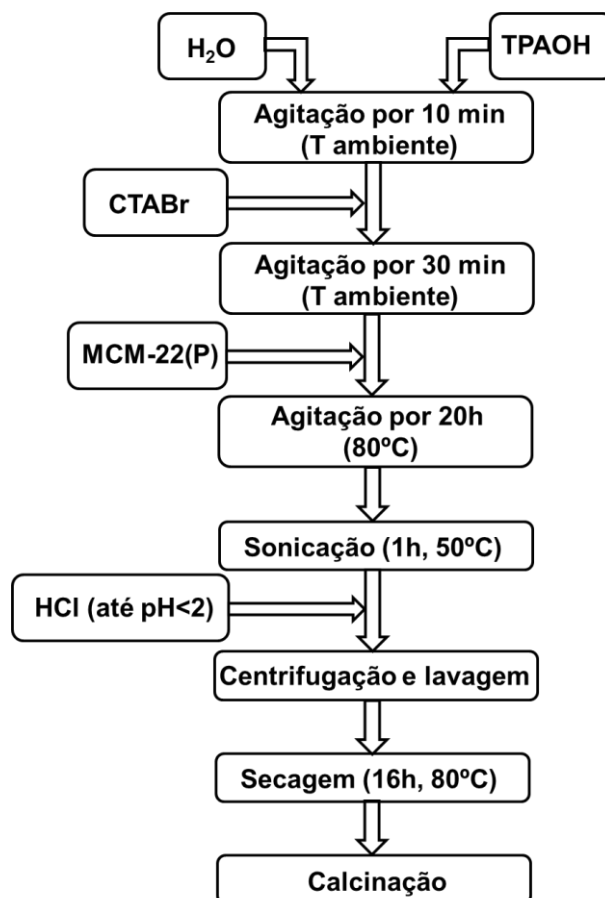
O experimento de deslaminação da MCM-22(P) teve como base a metodologia desenvolvida por Corma et al. (2000a). Inicialmente, foi promovido o intumescimento da amostra, de acordo com as etapas descritas a seguir:

1. Diluição de 33 g de TPAOH com 31,6 g de água destilada em um balão de Erlenmeyer. A solução permaneceu sob agitação magnética por 10 minutos, à temperatura ambiente (em torno de 25 °C).
2. Adição gradativa de 15,2 g de CTABr na solução obtida na etapa 1. A mistura foi mantida agitada por 30 minutos, à temperatura ambiente.
3. Adição de 2,7 g do precursor lamelar à mistura da etapa 2. O sistema foi fechado e aquecido a 80 °C, sendo mantido nesta temperatura durante 20 h, sob agitação.

Em seguida, parte da suspensão foi submetida a um banho ultrassônico (123 W, 40 kHz) durante 1 h, para separar as lamelas do material intumescido. Durante a sonicação o pH da suspensão foi mantido em torno de 12,5 e a temperatura em 50 °C, visto que tais condições são mais favoráveis ao processo de esfoliação (CORMA et al., 2000a). Após esta etapa, a suspensão teve então seu pH ajustado até atingir valor ligeiramente inferior a 2 mediante a adição gota a gota de HCl concentrado, para facilitar a recuperação dos sólidos. A fase sólida foi separada por centrifugação (2000 rpm, 5 min) e lavada com água destilada até pH aproximadamente 7.

A secagem da amostra foi efetuada em estufa a 80 °C por 16 h. Para remoção do material orgânico, realizou-se um processo de calcinação em mufla, sem fluxo gasoso. Inicialmente, os sólidos foram aquecidos até 300 °C a uma taxa de 5 °C/min, permanecendo nesta temperatura durante 1 h. Em seguida, elevou-se a temperatura até 550 °C a uma razão de 2 °C/min, e o sistema foi mantido nestas condições por 4 h. O objetivo deste procedimento foi promover a combustão da fase orgânica de forma mais gradativa e assim reduzir possíveis danos à estrutura do material deslaminado. A Figura 18 apresenta um esquema com as etapas envolvidas do processo de deslaminação do precursor lamelar MCM-22(P).

Figura 18 – Etapas do processo de deslaminção do precursor lamelar MCM-22(P).



Fonte: o autor.

### 3.2.3 Obtenção dos materiais na forma ácida

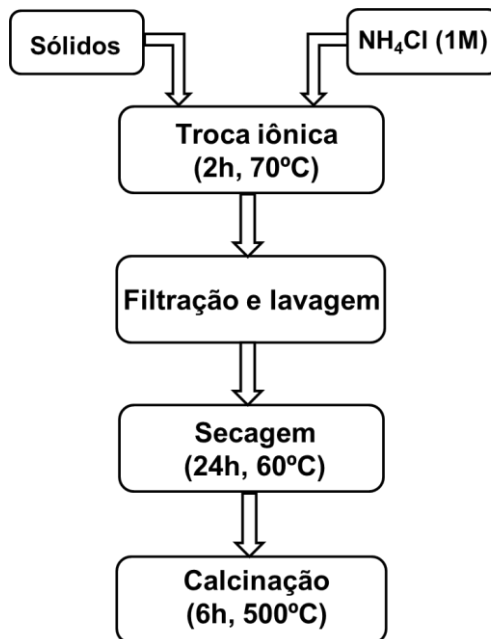
Os catalisadores ácidos foram obtidos via troca iônica com uma solução aquosa 1 M de cloreto de amônio (99%, Synth), baseada na metodologia descrita por Silva (2004), seguida de calcinação. O procedimento de troca iônica utilizado consistiu nas seguintes etapas:

1. Transferência da solução de NH<sub>4</sub>Cl para um Erlenmeyer e aquecimento do sistema até 70 °C, sob agitação magnética.
2. Adição gradativa dos sólidos, na proporção de 1 g de amostra para 50 mL de solução. O sistema foi mantido sob agitação por 2 h a 70 °C.
3. Separação dos sólidos por filtração a vácuo e lavagem com aproximadamente 1 L de água destilada.

4. Repetição das etapas 1, 2 e 3 mais duas vezes, totalizando três processos de troca iônica. Após a terceira troca, a amostra foi lavada com água destilada até que a água após lavagem estivesse isenta de íons  $\text{Cl}^-$ , o que foi verificado com a adição de algumas gotas de uma solução de  $\text{AgNO}_3$  (0,1 g/L).

Os sólidos na forma amoniacal foram então secados em estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h e convertidos para a forma ácida mediante a decomposição do cátion amônio por calcinação. O processo de calcinação foi similar ao descrito na seção 3.1.2.3, diferenciando-se apenas por ter sido realizado na temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . A Figura 19 mostra as etapas envolvidas na obtenção dos materiais na forma ácida.

Figura 19 – Etapas do procedimento para obtenção dos materiais na forma ácida.



Fonte: o autor.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 3.3.1 Difratomia de raios X (DRX)

As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), com o objetivo de verificar a formação de material cristalino, o tipo de estrutura obtida, a presença de fases contaminantes e as respectivas cristalinidades relativas. O uso desta técnica também possibilitou a avaliação do efeito da

dessilicação sobre a cristalinidade das amostras submetidas a este procedimento e a eficácia do processo de deslaminação do precursor lamelar MCM-22(P).

Os difratogramas de raios X dos materiais sintetizados foram obtidos pelo método do pó em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0,1542$  nm), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de  $2\theta$  entre 2 e  $40^\circ$ , com velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$  e passo de  $0,02^\circ$ . As fendas de divergência, espalhamento e recepção utilizadas foram as de  $1^\circ$ ,  $1^\circ$  e 0,3 mm respectivamente.

O percentual de cristalinidade das amostras de MCM-22 foi calculado dividindo-se a soma das áreas dos picos de difração característicos da amostra em questão pela soma das áreas dos mesmos picos de uma amostra padrão, conforme a equação 3. Para efetuar este cálculo, foram selecionados os picos característicos da MCM-22 localizados no intervalo de  $2\theta$  entre 24 e  $28^\circ$  (MASCARENHAS, 2004).

$$\text{Cristalinidade (\%)} = \frac{\sum \text{Área dos picos característicos (amostra)}}{\sum \text{Área dos picos característicos (padrão)}} \times 100 \quad (3)$$

Para determinação das cristalinidades relativas, considerou-se como padrão a amostra de MCM-22 que apresentou o maior somatório das áreas dos picos selecionados.

### 3.3.2 Caracterização textural por adsorção física de nitrogênio

As propriedades texturais das amostras de MCM-22 e dos materiais submetidos aos processos de dessilicação e deslaminação foram determinadas mediante a adsorção física de  $\text{N}_2$  a 77 K, utilizando um analisador de área superficial ASAP 2020 da Micromeritics. Antes da análise de adsorção, efetuou-se o tratamento de aproximadamente 0,2 g de material (previamente calcinado) a  $200^\circ\text{C}$  sob vácuo de 15  $\mu\text{mHg}$ , durante 16 h, para remoção de umidade e impurezas fisissorvidas na superfície do sólido. As isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  foram obtidas na faixa de pressões relativas ( $P/P_0$ ) entre 0,05 e 0,99.

A área superficial total das amostras foi determinada pelo método de BET, utilizando o volume de nitrogênio adsorvido no intervalo de  $P/P_0$  entre 0,05 e 0,2, enquanto as áreas superficiais externa e de microporos e o volume de microporos

foram calculados pelo método t-Plot. O volume total de poros foi estimado a partir da quantidade de nitrogênio adsorvida em  $P/P_0 = 0,98$  e o volume de mesoporos correspondeu à diferença entre o volume total de poros e o volume de microporos. O método BJH foi utilizado para estimar a distribuição de mesoporos, a partir das isotermas de dessorção das amostras.

### **3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para determinar o tamanho e a forma dos cristais de amostras selecionadas da zeólita MCM-22, bem como as modificações morfológicas resultantes dos processos de dessilicação e deslaminação. O procedimento de preparação das amostras para a caracterização consistiu na suspensão de uma pequena quantidade do material em acetona para melhorar a dispersão dos cristais, sendo então depositada uma gotícula desta suspensão sobre um porta-amostra de alumínio. Em seguida efetuou-se a deposição de fina camada de ouro sobre a amostra, para melhorar sua condutividade. As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da TESCAN, modelo VEGA3, operando a 20 kV. As ampliações das micrografias variaram entre 1.000 e 10.000 vezes.

### **3.3.4 Termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA)**

A análise térmica de amostras do precursor lamelar MCM-22(P) foi realizada com o emprego das técnicas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). Para tal finalidade utilizou-se uma termobalança DTG-60H da Shimadzu, na qual ambas as técnicas são aplicadas simultaneamente. As medições foram efetuadas com uma razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , na faixa de temperatura entre 30 e  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , em atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de  $50\text{ mL}/\text{min}$ . Para realização das análises foram utilizados cadinhos de alumina e amostras com massa de aproximadamente 15 mg.



### 3.3.5 Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>)

A acidez dos catalisadores preparados foi avaliada mediante a técnica de dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>). Inicialmente a amostra (~250 mg) foi inserida em um reator de quartzo e aquecida a uma taxa de 10 °C/min até atingir 500 °C sob fluxo de hélio (30 mL/min), permanecendo nesta temperatura durante 1 hora. O pré-tratamento teve como objetivo remover moléculas fisissorvidas nos sítios ácidos do catalisador. O sistema foi então resfriado até 100 °C e submetido a um fluxo de amônia por 40 minutos. Em seguida, efetuou-se a purga da amostra com hélio ao longo de 1 h a 100 °C, para remover moléculas de NH<sub>3</sub> fisissorvidas. O sistema foi então aquecido a uma taxa de 10 °C/min até 800 °C sob fluxo de hélio, monitorando-se a quantidade de amônia dessorvida em função da temperatura com um detector de condutividade térmica (TCD).

Os perfis de TPD-NH<sub>3</sub> foram deconvoluídos, assumindo que os picos resultantes possuem forma gaussiana. A deconvolução foi efetuada com o auxílio do software OriginPro 2015, e as áreas sob os picos foram utilizadas para avaliar de forma quantitativa a acidez dos catalisadores, uma vez que o número de sítios ácidos é diretamente proporcional à quantidade de amônia dessorvida.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 SÍNTESE DA ZEÓLITA MCM-22

Os resultados dos experimentos de síntese da zeólita MCM-22 serão discutidos de forma separada para cada técnica de caracterização utilizada. A difratometria de raios X foi aplicada a todas as amostras sintetizadas, enquanto as caracterizações por adsorção física de nitrogênio, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura foram realizadas apenas em algumas amostras selecionadas a partir dos resultados de DRX.

#### 4.1.1 Difratometria de raios X

##### 4.1.1.1 Avaliação de diferentes fontes de alumínio

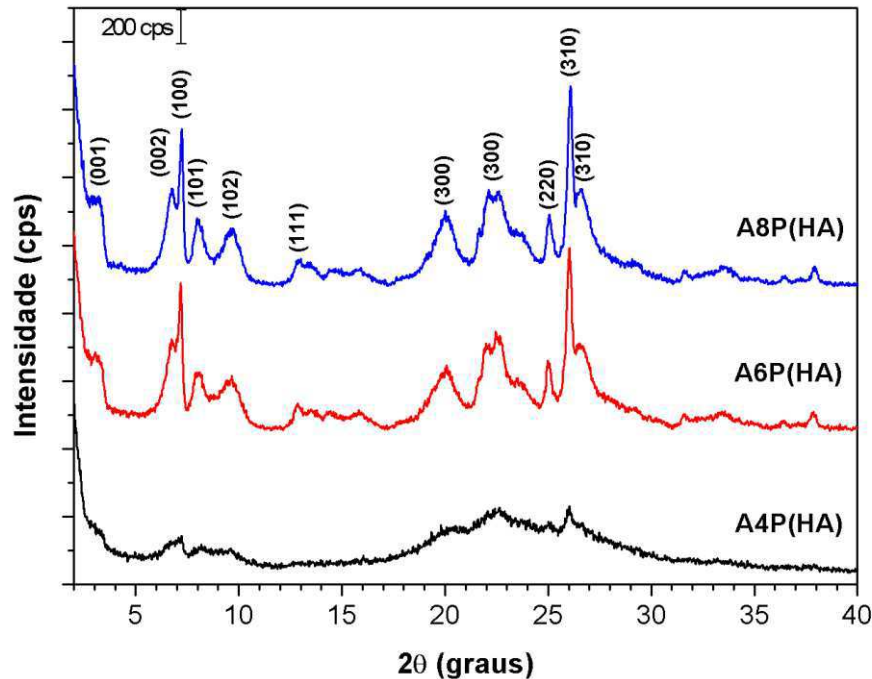
Inicialmente foi realizado um estudo comparativo de diferentes reagentes como fonte de alumínio (hidróxido de alumínio, aluminato de sódio e pseudoboemita) na síntese da MCM-22. Os difratogramas de raios X das amostras preparadas utilizando **hidróxido de alumínio** estão ilustrados na Figura 20. As seguintes observações podem ser identificadas a partir destes resultados:

(i) Com 4 dias de tratamento hidrotérmico foi possível constatar o surgimento dos primeiros picos de difração, indicando o início da formação de material cristalino.

(ii) A amostra obtida no sexto dia de tratamento apresentou o difratograma característico do precursor lamelar MCM-22(P), contendo em sua maioria picos largos e com alguma sobreposição, mas também picos bem definidos correspondentes aos planos cristalográficos (002), (100) e (310) (HE et al., 1998; LAWTON et al., 1996).

(iii) Os mesmos picos foram observados para o material produzido com 8 dias de tratamento (amostra A8P(HA)), diferenciando-se apenas pelo pequeno aumento de intensidade e definição.

Figura 20 – Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com a utilização de **hidróxido de alumínio**.



Fonte: o autor.

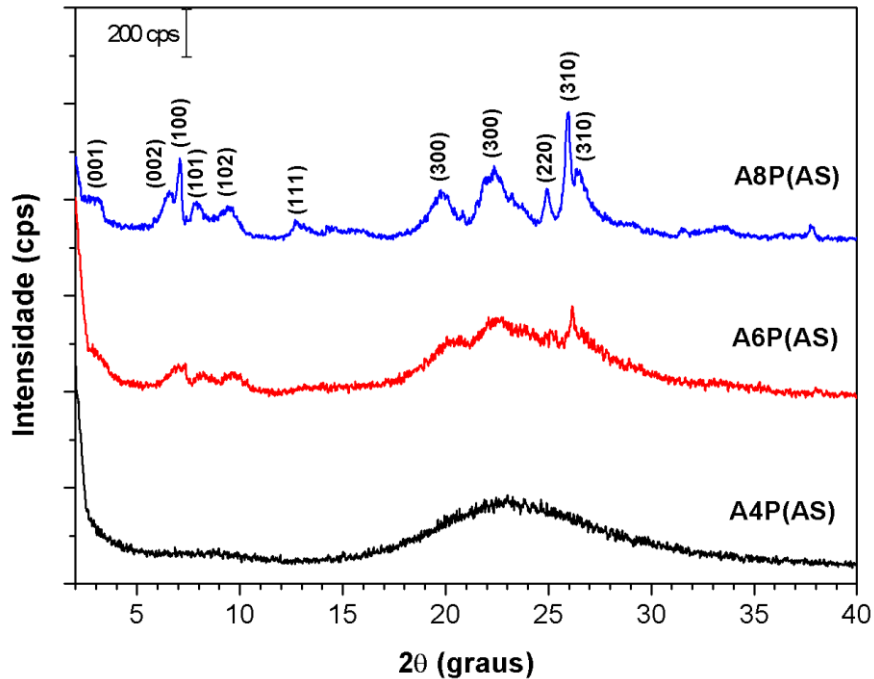
No intervalo de tempo analisado, não ocorreu a cristalização de fases zeolíticas concorrentes que comumente contaminam a MCM-22 em condições estáticas, como a ferrierita (CORMA; CORELL; PÉREZ-PARIENTE, 1995) e a ZSM-5 (MARQUES; MONTEIRO; PASTORE, 1999). Nas condições de síntese utilizadas também não se observou a formação dos silicatos lamelares hidratados magadiíta e quenaiíta. Os picos de difração destes silicatos se sobrepõem parcialmente aos do precursor MCM-22(P), mas a magadiíta pode ser identificada pelo surgimento de picos em  $2\theta \approx 5,9$  e  $2\theta \approx 28,5$ , enquanto a quenaiíta apresenta um pico em  $2\theta \approx 4,5$  (MASCARENHAS, 2004). A ausência de tais picos nos difratogramas da Figura 20 demonstraram que as amostras sintetizadas com hidróxido de alumínio estão isentas destas contaminações de natureza lamelar.

Os materiais obtidos a partir da mistura reacional contendo **aluminato de sódio** apresentaram os padrões de difração ilustrados na Figura 21, onde se observa que:

(i) A mistura reacional é completamente amorfa com 4 dias de tratamento hidrotérmico, sendo detectados apenas no sexto dia os primeiros picos de difração.

(ii) A amostra cristalizada após 8 dias de tratamento hidrotérmico possui difratograma de raios x correspondente ao precursor lamelar MCM-22(P).

Figura 21 – Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com a utilização de **aluminato de sódio**.



Fonte: o autor.

Mediante a análise do difratograma da amostra A8P(AS) verifica-se que o uso de aluminato de sódio também possibilitou a síntese da MCM-22(P) sem a presença de contaminações de natureza zeolítica ou lamelar, para um tratamento hidrotérmico de 8 dias.

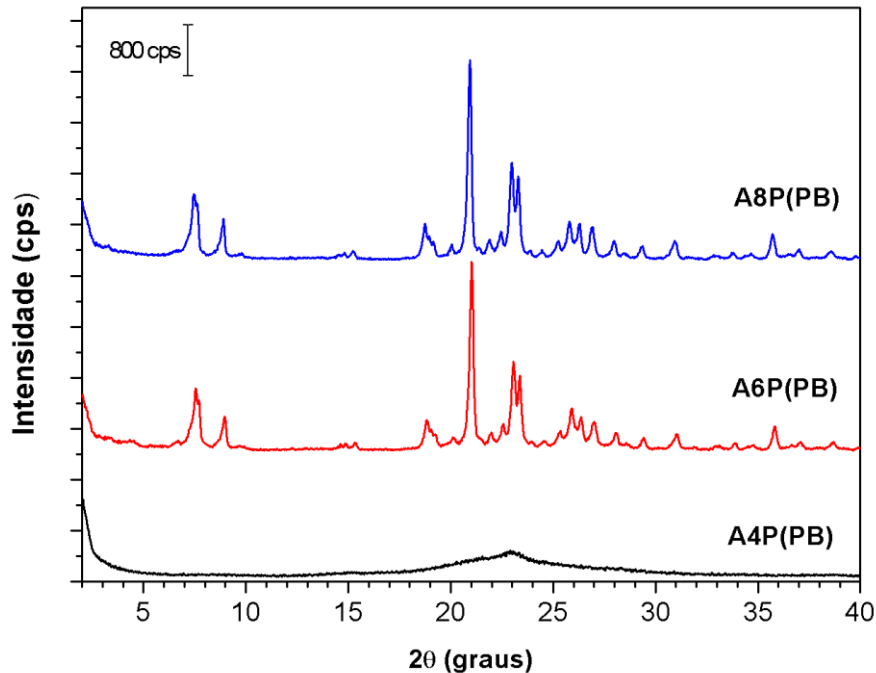
Na Figura 22 são exibidos os difratogramas de raios X dos materiais cuja síntese envolveu a utilização de **pseudoboemita** como fonte de alumínio. Com estes resultados verifica-se que:

(i) De maneira similar ao que se observou com o uso do aluminato de sódio, a amostra obtida com 4 dias de tratamento hidrotérmico é essencialmente amorfa.

(ii) O material formado com 6 dias de tratamento, entretanto, não correspondeu ao precursor lamelar MCM-22(P), uma vez que o padrão de difração obtido é completamente distinto, contendo picos estreitos e linha de base bem definida.

(iii) Os sólidos produzidos após 8 dias de tratamento hidrotérmico apresentaram o mesmo difratograma, sem mudanças significativas nas intensidades dos picos de difração.

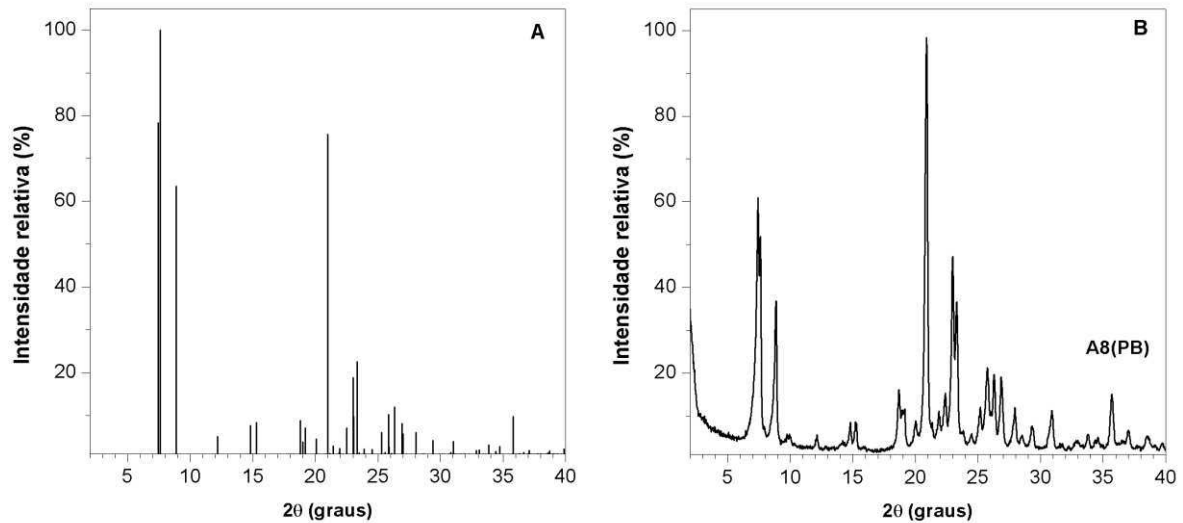
Figura 22 – Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com a utilização de **pseudoboemita**.



Fonte: o autor.

Os padrões de difração das amostras A6P(PB) e A8P(PB) correspondem ao da zeólita ZSM-12 (topologia MTW), o que pode ser demonstrado com mais clareza comparando-se o difratograma simulado para a ZSM-12 calcinada, disponibilizado pela International Zeolite Association (2015), e o obtido para a amostra calcinada A8(PB) (Figura 23). As posições dos picos de difração coincidem e as intensidades relativas apresentam boa concordância, indicando que o material sintetizado possui topologia MTW.

Figura 23 – Comparativo entre o difratograma de raios X simulado para zeólita ZSM-12 (A) e o da amostra A8(PB) calcinada (B).



Fonte: o autor.

### **Comparativo entre as fontes de alumínio avaliadas**

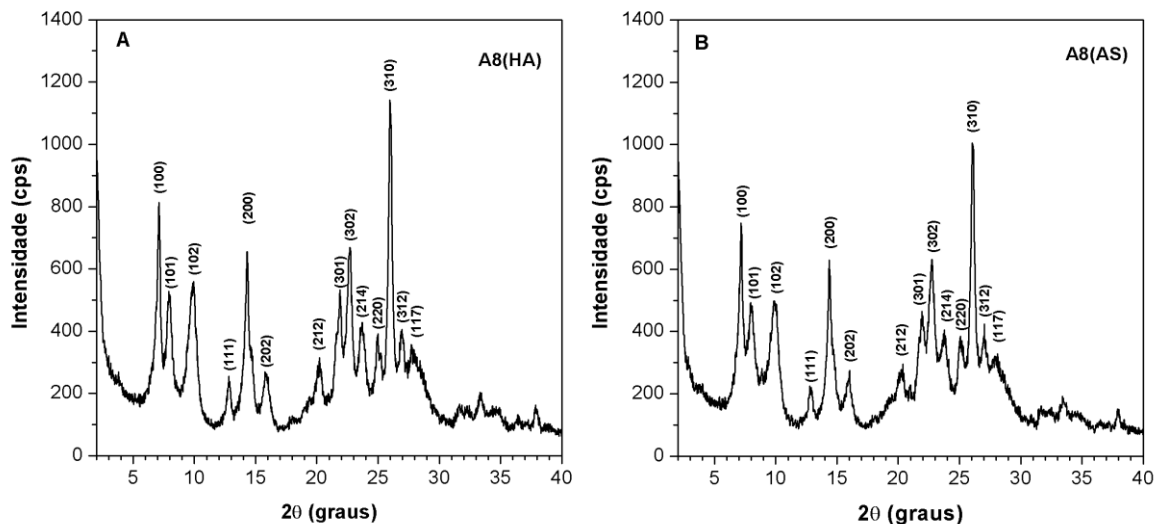
O emprego da pseudoboemita como fonte de alumínio ocasionou a cristalização exclusiva de ZSM-12. Esta zeólita surge em algumas situações como concorrente da MCM-22 em sínteses conduzidas em condições dinâmicas. No estudo promovido por Corma, Corell e Pérez-Pariente (1995), verificou-se que a formação da ZSM-12 ocorre preferencialmente quando o teor de silício da mistura reacional é elevado (razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$ ) e o tratamento hidrotérmico é efetuado a  $135\text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação. Na patente original da MCM-22 depositada pela Mobil, Rubin e Chu (1990) obtiveram amostras de MCM-22 contaminadas com ZSM-12 ao utilizarem misturas com razões razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 80 e 100, também em condições dinâmicas.

Nos experimentos realizados no presente trabalho, todavia, utilizaram-se misturas reacionais com teor de silício muito menor (razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ ), e em tal condição não foram encontrados na literatura relatos de contaminação da MCM-22 com ZSM-12 ou de cristalização preferencial desta última. Assim, o fato da pseudoboemita ter levado à formação exclusiva da topologia MTW indica que este reagente é menos reativo nas condições de síntese empregadas, em comparação às demais fontes de alumínio testadas. Uma menor reatividade levaria à dissolução mais lenta da pseudoboemita e conseqüentemente a um reduzido número de ânions aluminato sendo liberados para o desenvolvimento de sítios de nucleação. Estes

sítios seriam então formados principalmente por espécies do tipo silicato, o que favoreceria a cristalização da zeólita ZSM-12.

Os materiais obtidos com 8 dias de tratamento hidrotérmico a partir de misturas reacionais contendo hidróxido de alumínio e aluminato de sódio foram submetidos à calcinação, e seus difratogramas de raios X estão ilustrados na Figura 24. Ambas as amostras apresentaram o padrão de difração típico da topologia MWW, no qual os picos são mais estreitos e intensos que os da MCM-22(P) e não são observados os picos referentes aos planos (001) e (002), em virtude da condensação lamelar (MACHADO et al., 2012; WU et al., 2008).

Figura 24 – Difratogramas de raios X das amostras de MCM-22 sintetizadas com 8 dias de tratamento hidrotérmico e com o uso de **hidróxido de alumínio** (A) ou **aluminato de sódio** (B).



Fonte: o autor.

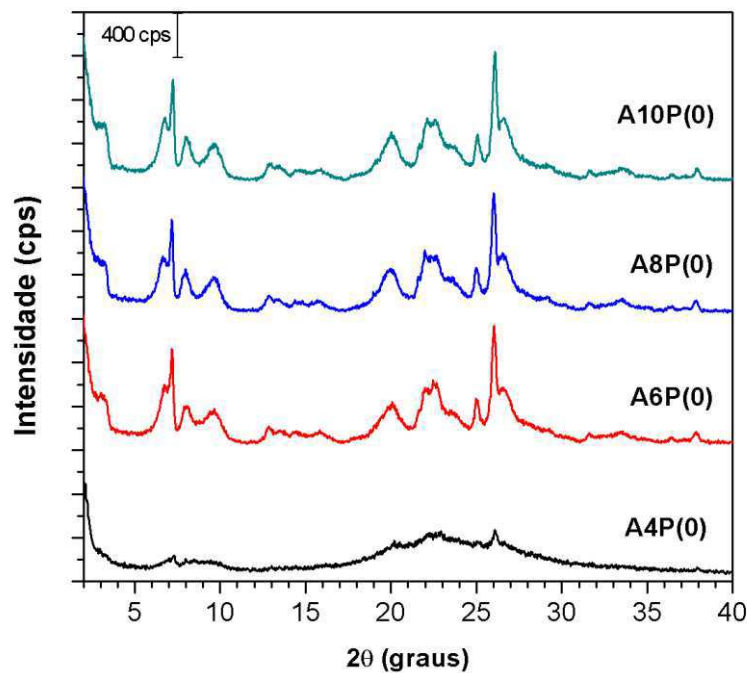
Analisando os resultados da Figura 24, percebe-se que o difratograma da amostra A8(HA) possui picos mais intensos e definidos quando comparado ao da amostra A8(AS), o que indica que a MCM-22 preparada com o uso de hidróxido de alumínio é mais cristalina que a sintetizada com aluminato de sódio. Além disso, o acompanhamento do processo de síntese do precursor lamelar (Figuras 20 e 21) demonstrou que o uso do  $\text{Al}(\text{OH})_3$  reduz o tempo de tratamento hidrotérmico necessário para sua obtenção, evidenciando que a taxa de cristalização é mais elevada quando se utiliza este reagente. Portanto, entre as fontes de alumínio avaliadas o **hidróxido de alumínio** se mostrou mais eficiente nas condições

experimentais do presente trabalho, sendo então empregado nos ensaios subsequentes de síntese da MCM-22.

#### 4.1.1.2 Avaliação da presença dos cátions sódio e potássio na mistura reacional

Uma série de experimentos foi realizada com o objetivo de avaliar o efeito do tipo de cátion inorgânico presente na mistura reacional sobre o processo de cristalização da zeólita MCM-22. Na Figura 25 são mostrados os difratogramas de raios X das amostras preparadas com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico, a partir de uma mistura na qual o hidróxido de sódio foi a única fonte de metal alcalino utilizada ( $R = 0$ ).

Figura 25 – Difratogramas de raios X das amostras preparadas a partir de mistura reacional com fração de potássio  $R = 0$ .



Fonte: o autor.

Estes resultados demonstram novamente que o primeiros picos de difração surgem com 4 dias de tratamento hidrotérmico quando se utiliza o  $\text{Al}(\text{OH})_3$  como fonte de alumínio e o único tipo de metal alcalino presente na mistura reacional é o sódio. No sexto dia de tratamento foi possível identificar o difratograma característico do precursor lamelar MCM-22(P), sem contaminações. O aumento do tempo de

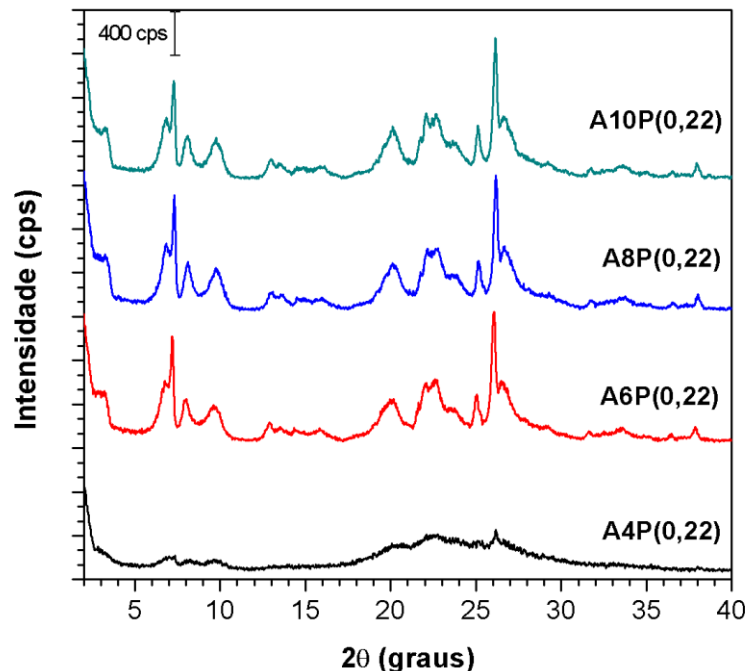


tratamento não ocasionou um acréscimo expressivo nas intensidades dos picos, indicando que em 6 dias a cristalização já se encontrava praticamente concluída.

A quantidade de cátions sódio na mistura reacional foi então gradativamente reduzida, sendo substituída por potássio de forma que a concentração de metais alcalinos do sistema permanecesse constante.

Na Figura 26 estão apresentados os padrões de difração dos materiais obtidos em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico, mediante a substituição de 22% (em base molar) do sódio da mistura reacional por potássio ( $R = 0,22$ ). Observa-se que tal modificação não alterou significativamente a cinética do processo de cristalização da MCM-22(P), visto que os difratogramas são semelhantes aos obtidos para as amostras produzidas com o uso exclusivo de sódio (Figura 25), para um mesmo tempo de tratamento. A presença dos íons  $K^+$  não alterou a pureza das amostras, pois não foram identificados picos correspondentes a fases concorrentes no intervalo de tempo analisado.

Figura 26 – Difratogramas de raios X das amostras preparadas a partir de mistura reacional com fração de potássio  $R = 0,22$ .

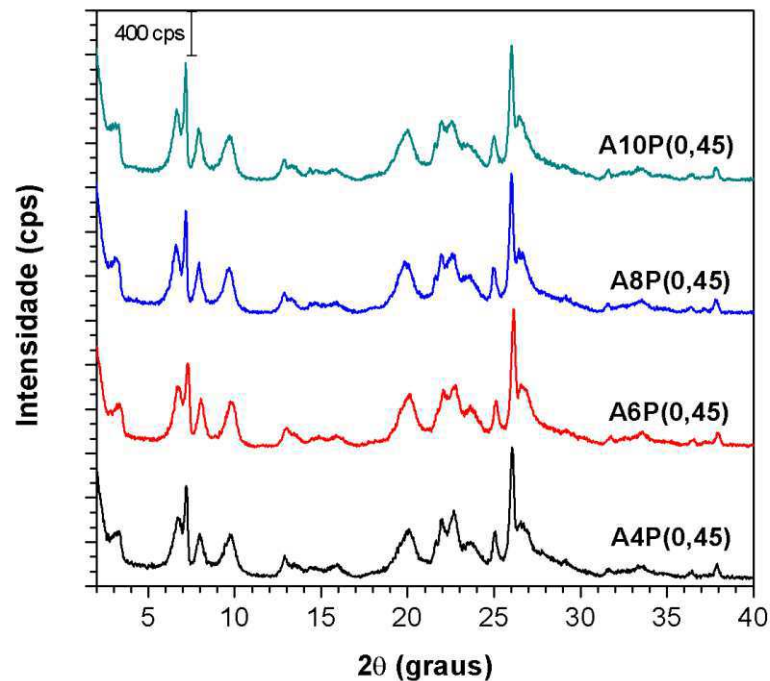


Fonte: o autor.

A fração de potássio no sistema foi então aumentada para 0,45 e, neste caso, o efeito sobre a cinética de cristalização do precursor lamelar foi notável. A partir dos difratogramas da Figura 27, verifica-se que com 4 dias de tratamento hidrotérmico foi

possível obter a MCM-22(P) com boa cristalinidade, evidenciada pelos picos de difração já bastante desenvolvidos. À medida que o tempo de tratamento aumentou (6 e 8 dias), tais picos tornaram-se ligeiramente mais intensos e definidos, sugerindo que os sólidos assim produzidos são mais cristalinos. O aumento da fração de potássio da mistura reacional não provocou o surgimento de contaminações nas amostras preparadas no intervalo de tempo analisado, o que demonstra que as condições de síntese utilizadas são bastante favoráveis à formação da MCM-22 (P).

Figura 27 – Difratogramas de raios X das amostras preparadas a partir de mistura reacional com fração de potássio  $R = 0,45$ .



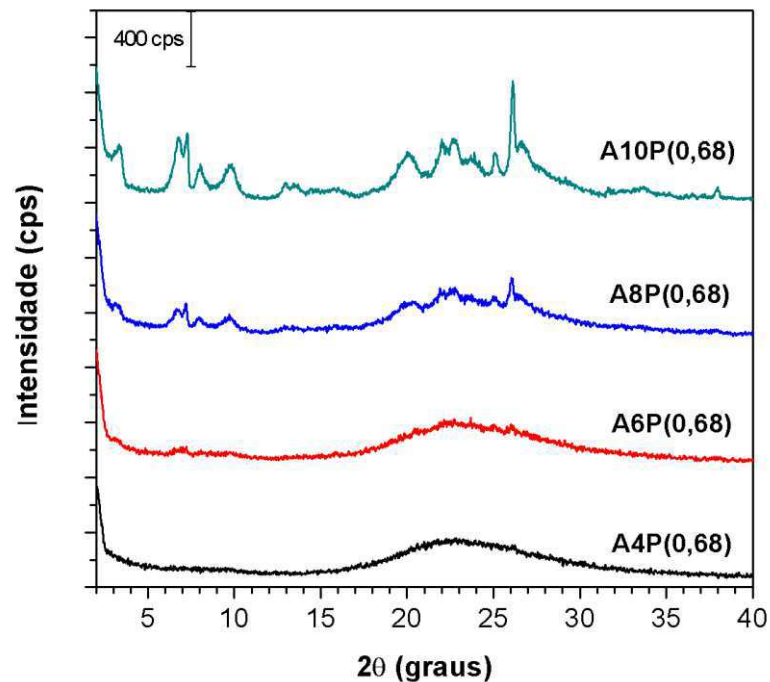
Fonte: o autor.

O grau de substituição do sódio por potássio no preparo das misturas reacionais foi novamente aumentado, sendo agora utilizada uma fração de potássio igual a 0,68. Os resultados apresentados na Figura 28 mostram que o uso de misturas com elevado teor de íons  $K^+$  não é adequado para a preparação do precursor lamelar. Os materiais obtidos com 4 ou 6 dias de tratamento hidrotérmico são essencialmente amorfos, e apenas com 8 dias os picos de difração começaram a ser detectados. O difratograma típico da MCM-22(P) foi revelado para a amostra sintetizada com 10 dias de tratamento, mas seus picos foram significativamente

menos intensos que os observados para os sólidos preparados com menores frações de potássio ( $R = 0,22$  ou  $0,45$ ).

Estas observações permitem concluir que a taxa de cristalização da MCM-22(P) é expressivamente mais baixa em sistemas com elevado teor de íons  $K^+$ , nas condições de síntese utilizadas no presente estudo.

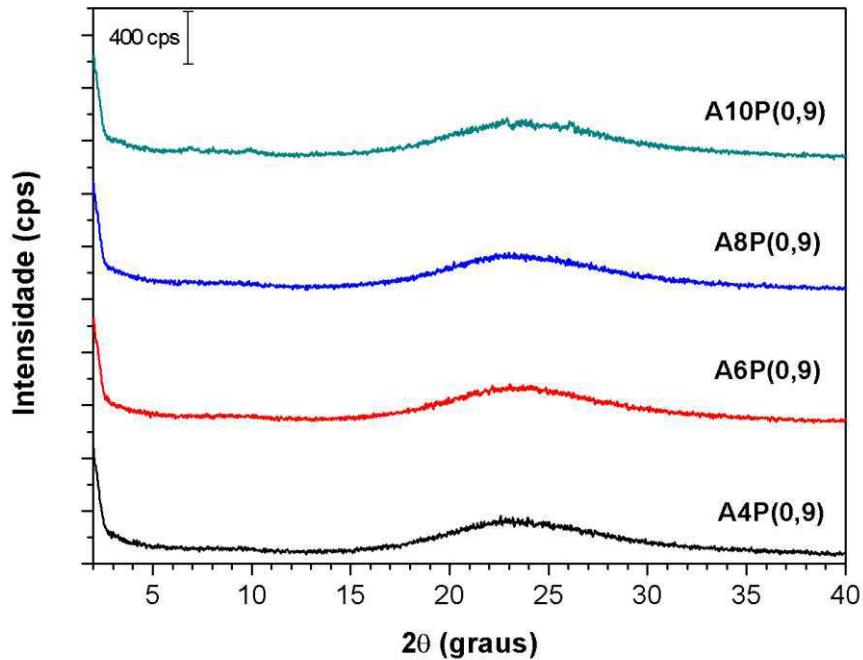
Figura 28 – Difratogramas de raios X das amostras preparadas a partir de mistura reacional com fração de potássio  $R = 0,68$ .



Fonte: o autor.

Os difratogramas das amostras obtidas com a substituição de 90% do sódio por potássio ( $R = 0,9$ ) estão ilustrados na Figura 29. Seguindo a tendência de que elevadas frações de  $K^+$  reduzem a taxa de cristalização da MCM-22(P), no intervalo de 4 a 10 dias de tratamento hidrotérmico produziu-se apenas material amorfo.

Figura 29 – Difratomogramas de raios X das amostras preparadas a partir de mistura reacional com fração de potássio  $R = 0,9$ .



Fonte: o autor.

As amostras do precursor lamelar MCM-22(P) sintetizadas com diferentes frações de potássio e tempos de tratamento hidrotérmico foram calcinadas e suas cristalinidades quantificadas. Assim, foram construídas curvas de cristalização para a zeólita MCM-22, a partir das quais a análise da cinética de cristalização do material pode ser promovida de forma mais clara.

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados de cristalinidade das amostras de MCM-22 preparadas e os parâmetros de síntese que foram variados (fração de potássio e tempo de tratamento hidrotérmico).

Tabela 2 – Cristalinidade das amostras de MCM-22 sintetizadas com diferentes frações de potássio e tempos de tratamento hidrotérmico.

<b>Amostra</b>	<b>R (K/(Na+K))</b>	<b>t (dias)</b>	<b>Cristalinidade (%)</b>
A4(0)	0	4	10
A6(0)	0	6	70
A8(0)	0	8	72
A10(0)	0	10	77
A4(0,22)	0,22	4	14
A6(0,22)	0,22	6	77
A8(0,22)	0,22	8	80
A10(0,22)	0,22	10	81
A4(0,45)	0,45	4	62
A6(0,45)	0,45	6	88
A8(0,45)	0,45	8	96
A10(0,45)	0,45	10	100
A8(0,68)	0,68	8	13
A10(0,68)	0,68	10	55

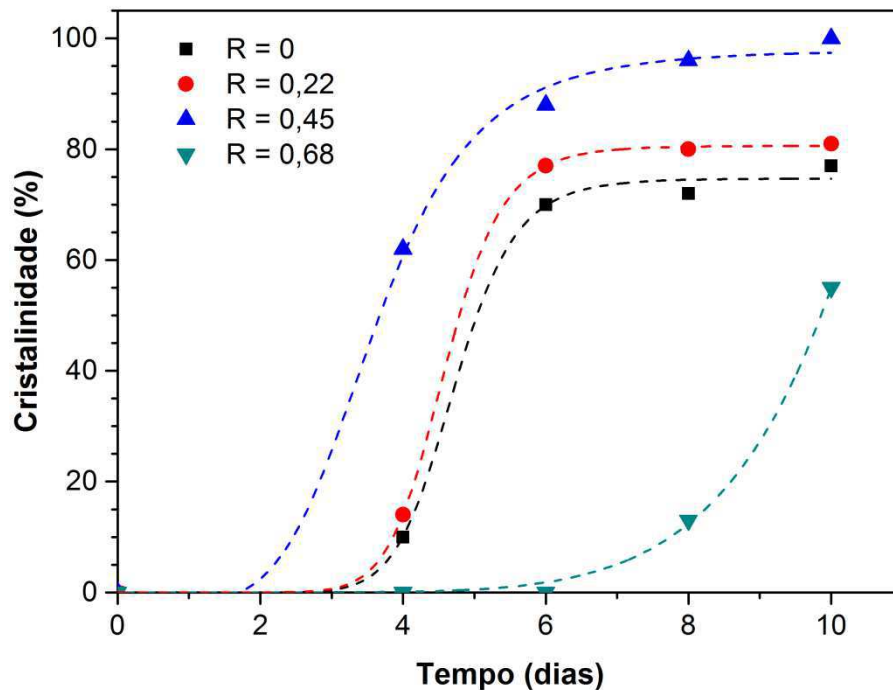
Fonte: o autor.

As curvas de cristalização da MCM-22 obtidas com misturas reacionais contendo diferentes frações de potássio estão esboçadas na Figura 30. Verifica-se que para o sistema no qual o sódio era o único tipo de metal alcalino presente ( $R = 0$ ) ou o quando a substituição de sódio por potássio foi baixa ( $R = 0,22$ ), as curvas exibem comportamentos similares, com amostras pouco cristalinas sendo obtidas no quarto dia de tratamento hidrotérmico, seguido de um expressivo aumento de cristalinidade. A partir do sexto dia a cristalinidade aumenta de forma moderada, até atingir valores em torno de 80% no décimo dia de tratamento hidrotérmico.

A análise da curva de cristalização correspondente à fração de potássio  $R = 0,45$  evidencia que os materiais obtidos nesta condição apresentam maior

cristalinidade em comparação à das amostras produzidas com os demais valores de R avaliados, para um mesmo tempo de tratamento hidrotérmico. Em 4 dias já foi possível preparar sólidos com boa cristalinidade (62%) e no oitavo dia de tratamento este parâmetro atingiu 96%. A MCM-22 mais cristalina (100%) sintetizada no presente estudo foi preparada mediante o tratamento hidrotérmico da mistura com  $R = 0,45$  durante 10 dias.

Figura 30 – Curvas de cristalização da zeólita MCM-22 obtida com misturas reacionais contendo diferentes frações de potássio (R).

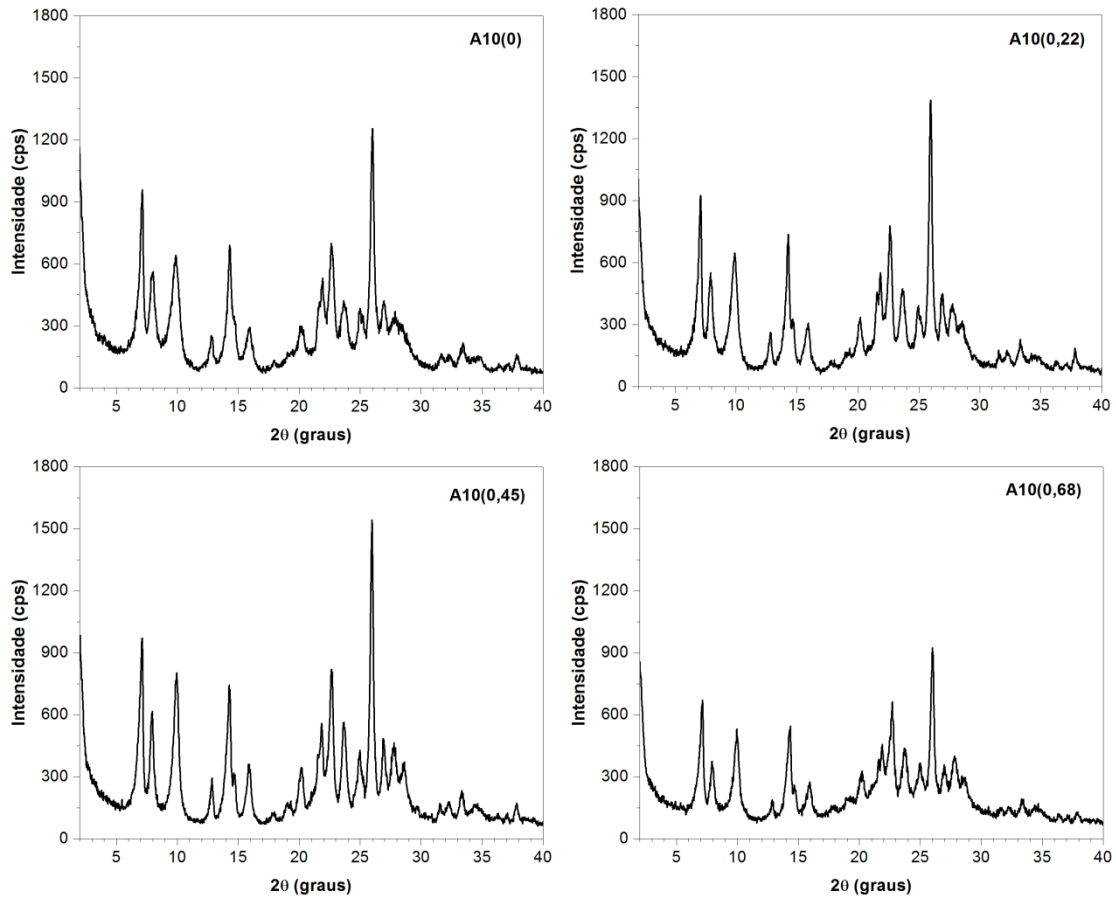


Fonte: o autor.

Por outro lado, o efeito negativo da utilização de frações de potássio mais elevadas sobre a cristalização da MCM-22 é claramente demonstrado pela curva correspondente a  $R = 0,68$ . Neste caso, os sólidos obtidos após 10 dias de tratamento hidrotérmico apresentaram cristalinidade de 55%, indicando que um alto teor de íons  $K^+$  na mistura reacional ocasiona o aumento do tempo necessário para formação de materiais com topologia MWW.

A Figura 31 mostra os difratogramas das amostras de MCM-22 mais cristalinas para cada fração de potássio utilizada, preparadas mediante tratamento hidrotérmico de 10 dias. Os picos mais intensos e definidos da amostra A10(0,45) na região de  $2\theta$  entre  $20$  e  $30^\circ$  são consequência da maior cristalinidade deste material em relação aos demais produzidos com o mesmo tempo de tratamento.

Figura 31 – Difratogramas de raios X das amostras de MCM-22 sintetizadas com diferentes frações de potássio e 10 dias de tratamento hidrotérmico.



Fonte: o autor.

Na literatura encontram-se exemplos de síntese de materiais zeolíticos onde a presença simultânea de sódio e potássio em determinadas proporções na mistura racional promoveu uma cristalização mais rápida do que a resultante de um sistema contendo apenas um destes metais alcalinos (BASALDELLA; TARA, 1995; CAMBLOR; PÉREZ-PARIENTE, 1991; LILLERUD; RAEDER, 1986). No entanto, as razões que levam a este efeito cooperativo entre os cátions em condições bastante específicas ainda não estão elucidadas, visto que são poucas as informações sobre o mecanismo do processo de cristalização em sistemas contendo ambos os metais.

Segundo Kirschhock et al. (2008), o potássio facilita a formação da unidade de construção secundária D6R (Double 6 Ring, composta por dois anéis onde cada um possui 6 átomos T), possivelmente em virtude do tipo de distribuição de carga promovida pelos íons  $K^+$ . Esta unidade de construção faz parte da estrutura da MCM-22, sendo responsável pela conexão entre as semicavidades presentes nas

faces superior e inferior da monocamada MWW e entre as supercavidades MWW na estrutura tridimensional do material (ver Figura 9 na página 33).

Assim, a presença do potássio na mistura reacional em determinadas quantidades, ao facilitar a formação da unidade D6R, poderia reduzir o tempo necessário para a cristalização da MCM-22 em comparação a um sistema contendo exclusivamente sódio. Para as condições experimentais utilizadas no presente estudo, este efeito foi mais pronunciado quando o nível de substituição de sódio por potássio foi de 45%. Todavia, nos sistemas com frações mais elevadas de íons  $K^+$  ( $R = 0,68$  ou  $0,9$ ) a formação da MCM-22 ocorreu mais lentamente ou não foi observada, indicando que o teor de íons  $Na^+$  também é importante para que a cristalização ocorra de forma eficiente.

#### 4.1.2 Caracterização textural por adsorção física de nitrogênio

As amostras mais cristalinas de MCM-22 obtidas para cada fração de potássio avaliada foram submetidas à adsorção física de nitrogênio, a partir da qual foram determinadas suas propriedades texturais. Na Tabela 3 são apresentados os valores da área superficial total ( $A_{BET}$ ), área superficial externa ( $A_{ext}$ ), volume total de poros ( $V_{total}$ ), volume de microporos ( $V_{micro}$ ) e volume de mesoporos ( $V_{meso}$ ) por grama de amostra analisada.

Tabela 3 – Propriedades texturais das amostras selecionadas de MCM-22.

Amostra	Propriedade textural				
	$A_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$A_{ext}$ ( $m^2/g$ ) <sup>a</sup>	$V_{total}$ ( $cm^3/g$ ) <sup>b</sup>	$V_{micro}$ ( $cm^3/g$ ) <sup>a</sup>	$V_{meso}$ ( $cm^3/g$ ) <sup>c</sup>
A10(0)	424	114	0,268	0,144	0,124
A10(0,22)	460	114	0,274	0,16	0,114
A10(0,45)	492	108	0,320	0,178	0,142
A10(0,68)	304	55	0,165	0,116	0,049

<sup>a</sup> Método t-plot

<sup>b</sup>  $P/P_0 = 0,98$

<sup>c</sup>  $V_{meso} = V_{total} - V_{micro}$

Fonte: o autor.

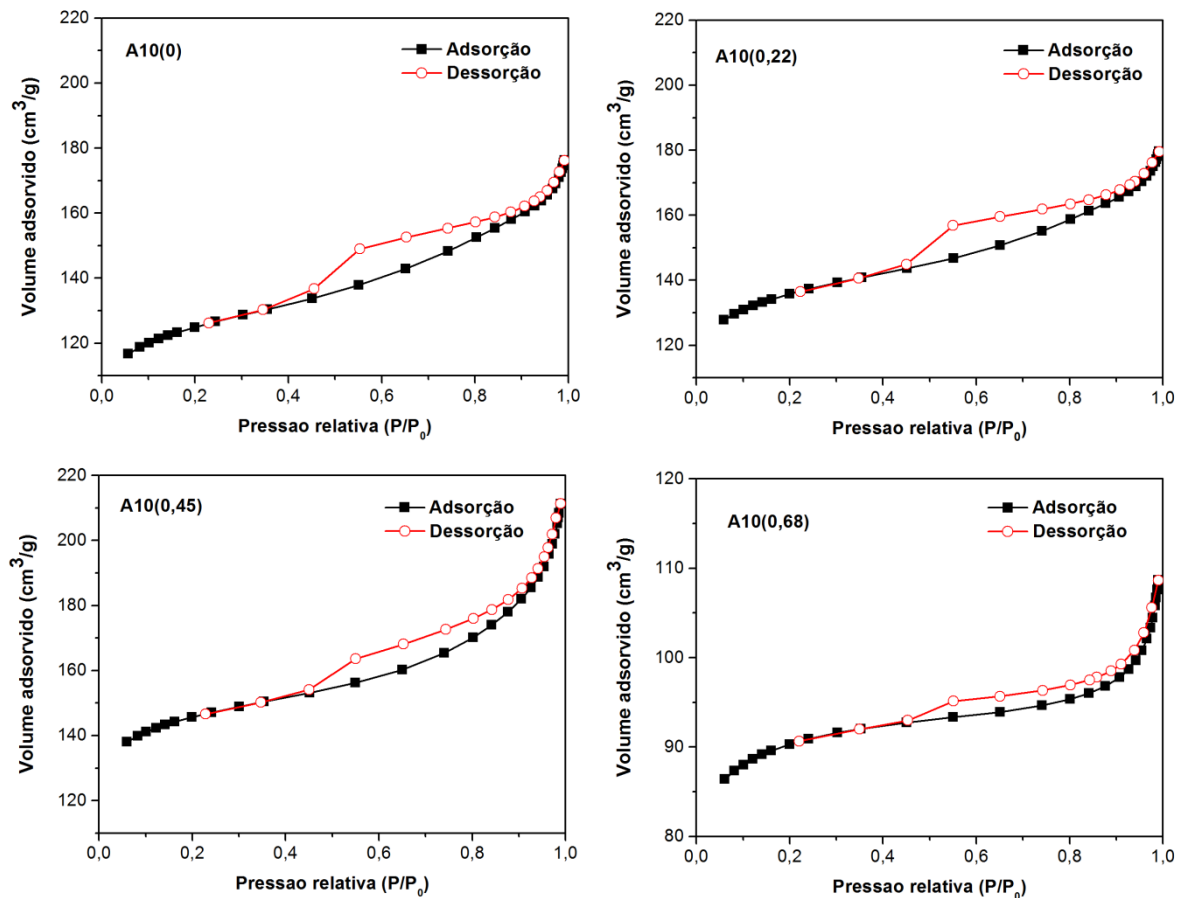


Os valores das áreas superficiais totais das amostras mais cristalinas (calculados pelo método de BET) estão de acordo com a literatura, onde são encontradas áreas entre 430 e 550 m<sup>2</sup>/g para a MCM-22 preparada em condições estáticas (CARRIÇO et al., 2013; WU et al., 2008; WU et al., 2009). Apenas a amostra A10(0,68) apresentou uma área superficial fora deste intervalo, em virtude de sua baixa cristalinidade. O volume de microporos dos materiais mais cristalinos também está em concordância com estudos de síntese da MCM-22 sem agitação, nos quais os valores típicos para esta propriedade ficaram na faixa de 0,16 a 0,18 cm<sup>3</sup>/g (MACHADO et al., 2012; MARQUES; MONTEIRO; PASTORE, 1999). De maneira geral, a área superficial total e o volume de microporos das amostras de MCM-22 apresentaram uma boa correlação com a cristalinidade, sendo maiores para os materiais mais cristalinos.

A MCM-22 é caracterizada por possuir uma área superficial externa relativamente alta, devido à presença das semicavidades externas e aos cristais serem obtidos na forma de placas muito finas, resultantes da condensação do precursor lamelar (GÜRAY et al., 1999). Além disso, esta zeólita normalmente contém mesoporos secundários, oriundos tanto da forma de agregação dos cristais como de falhas no empilhamento das monocamadas no material precursor (MASCARENHAS, 2004). As amostras de MCM-22 preparadas com fração de potássio entre 0 e 0,45 e 10 dias de tratamento hidrotérmico possuem área superficial externa e volume de mesoporos superiores a 100 m<sup>2</sup>/g e 0,1 cm<sup>3</sup>/g, respectivamente, valores normalmente encontrados na literatura para a MCM-22 bem cristalizada (DÍAZ; FORNÉS; CORMA, 2006; MELONI et al., 2001). Novamente, a exceção foi o material sintetizado com R = 0,68, em consequência de sua baixa cristalinidade.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras selecionadas de MCM-22 estão ilustradas na Figura 32.

Figura 32 – Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> das amostras selecionadas de MCM-22.



Fonte: o autor.

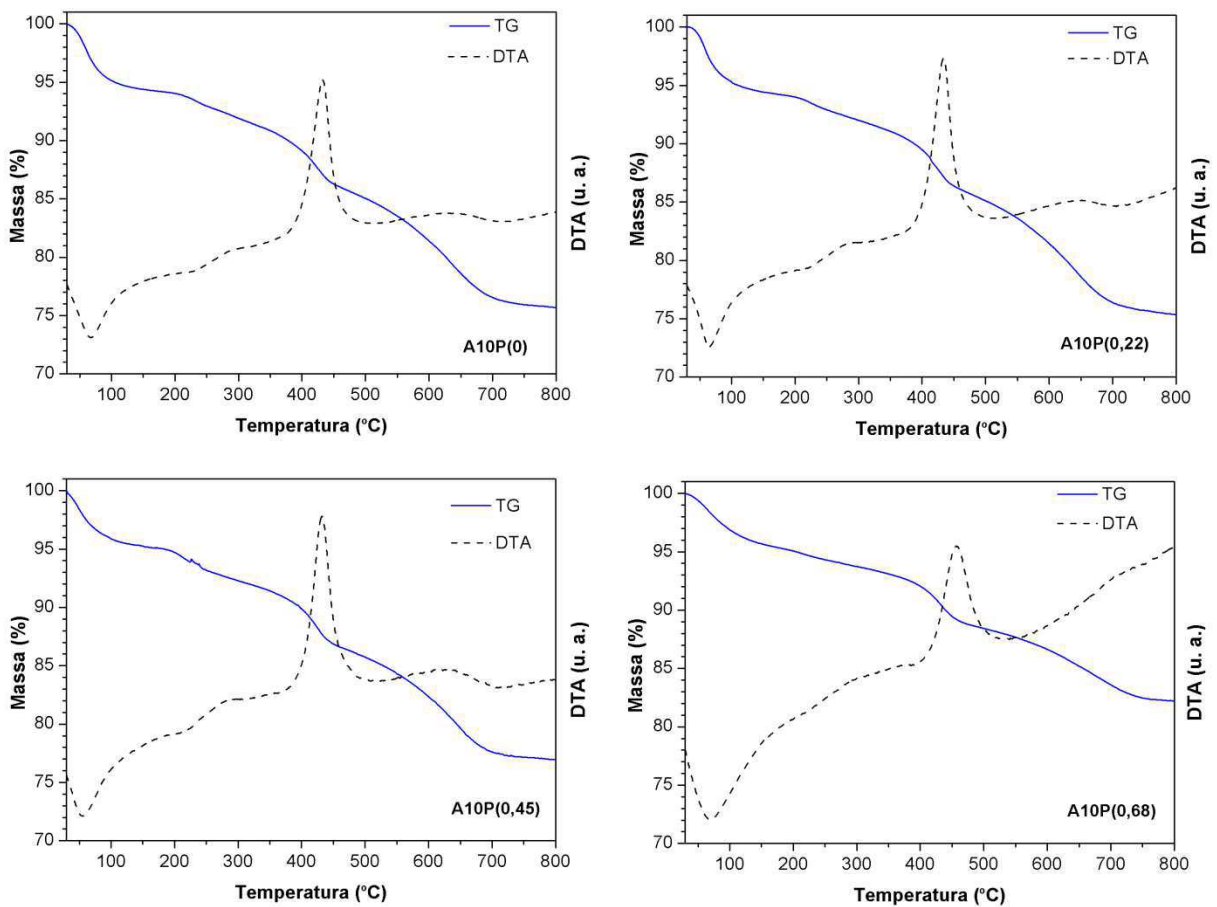
A partir destes resultados, verifica-se que todas as amostras de MCM-22 selecionadas apresentaram isotermas de adsorção do tipo Ib, típicas de materiais microporosos que possuem elevada área superficial externa (ROUQUEROL et al., 2014). Além disso, constata-se também em todos os materiais a ocorrência de histerese do tipo H3, o que caracteriza a formação de mesoporos resultantes da aglomeração de partículas com forma de placa (LEOFANTI et al., 1998). Estas duas observações estão em concordância com as propriedades texturais da MCM-22 listadas na Tabela 3.

A isoterma de adsorção da amostra A10(0,45) exibe um aumento mais acentuado do volume de nitrogênio adsorvido em pressões relativas elevadas ( $P/P_0$  entre 0,3 e 0,9), devido ao seu maior volume de mesoporos. Por outro lado, a isoterma correspondente à amostra A10(0,68) apresenta um pequeno crescimento nesta mesma faixa de pressão relativa e uma histerese menos pronunciada, o que é consequência do seu baixo volume mesoporoso.

#### 4.1.3 Termogravimetria e análise térmica diferencial

A análise térmica mediante as técnicas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) foram efetuadas nas amostras do precursor lamelar MCM-22(P) sintetizadas com diferentes frações de potássio e 10 dias de tratamento hidrotérmico. As curvas termogravimétricas e térmicas diferenciais obtidas são mostradas na Figura 33.

Figura 33 – Curvas termogravimétricas e térmicas diferenciais das amostras selecionadas do precursor MCM-22(P).



Fonte: o autor.

Os perfis das curvas TG e DTA são praticamente idênticos para os precursores analisados, exceto a amostra A10P(0,68), cuja perda de massa foi consideravelmente inferior à dos demais materiais. Segundo Mascarenhas (2004), os eventos principais de perda de massa para a MCM-22(P) ocorrem nos seguintes intervalos de temperatura:

(i) Temperatura inferior a 130 °C: corresponde à perda de água.

(ii) Temperatura entre 130 e 370 °C: atribui-se à remoção do direcionador orgânico protonado e não protonado adsorvido nas semicavidades da superfície externa e na região interlamelar.

(iii) Temperatura entre 370 e 510 °C: corresponde à remoção do direcionador orgânico contido nos canais sinusoidais intralamelares.

(iv) Temperatura acima de 510 °C: associado à dessorção de resíduos resultantes da decomposição do direcionador.

Com base nesta classificação, foram calculadas as perdas de massa das amostras para cada faixa de temperatura descrita, cujos resultados encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Quantificação dos eventos de perda de massa das amostras selecionadas do precursor lamelar MCM-22(P).

Amostra	Perda de massa (%)				Total
	30 – 130 °C	130 - 370 °C	370 - 510 °C	510 - 800 °C	
A10P(0)	5,6	4,3	5,3	9,1	24,3
A10P(0,22)	5,3	4,1	5,8	9,3	24,5
A10P(0,45)	3,9	4,6	6,0	8,6	23,1
A10P(0,68)	4,5	3,1	4,3	5,9	17,8

Fonte: o autor.

A partir dos resultados disponibilizados na Tabela 4 verifica-se que a maior parte da perda de massa dos precursores está associada à remoção do direcionador orgânico, indicando que o mesmo ocupa predominantemente o sistema poroso e o espaço interlamelar dos materiais. Uma observação interessante é que para a amostra A10P(0,45) a remoção da HMI correspondeu a aproximadamente 83% da perda de massa total, enquanto para as demais este percentual ficou entre 74 e 78%. Após calcinação a amostra A10P(0,45) originou a MCM-22 mais cristalina, evidenciando que o teor de direcionador nos precursores está diretamente associado à cristalinidade das amostras da referida zeólita. Esta correlação também foi verificada para os demais materiais submetidos à termogravimetria.

Nas curvas DTA, o pico endotérmico localizado entre 30 e 130 °C corresponde à remoção de água fisissorvida (CORMA; CORELL; PÉREZ-PARIENTE, 1995). É possível observar que este pico apresenta um valor mínimo em 55 °C para a amostra A10P(0,45), enquanto nos demais precursores este mínimo ocorreu em torno de 70 °C. Esta diferença está relacionada à hidrofobicidade mais elevada da amostra A10P(0,45), visto que o caráter hidrófobo do precursor lamelar aumenta com seu teor de HMI (ALBUQUERQUE, 2006).

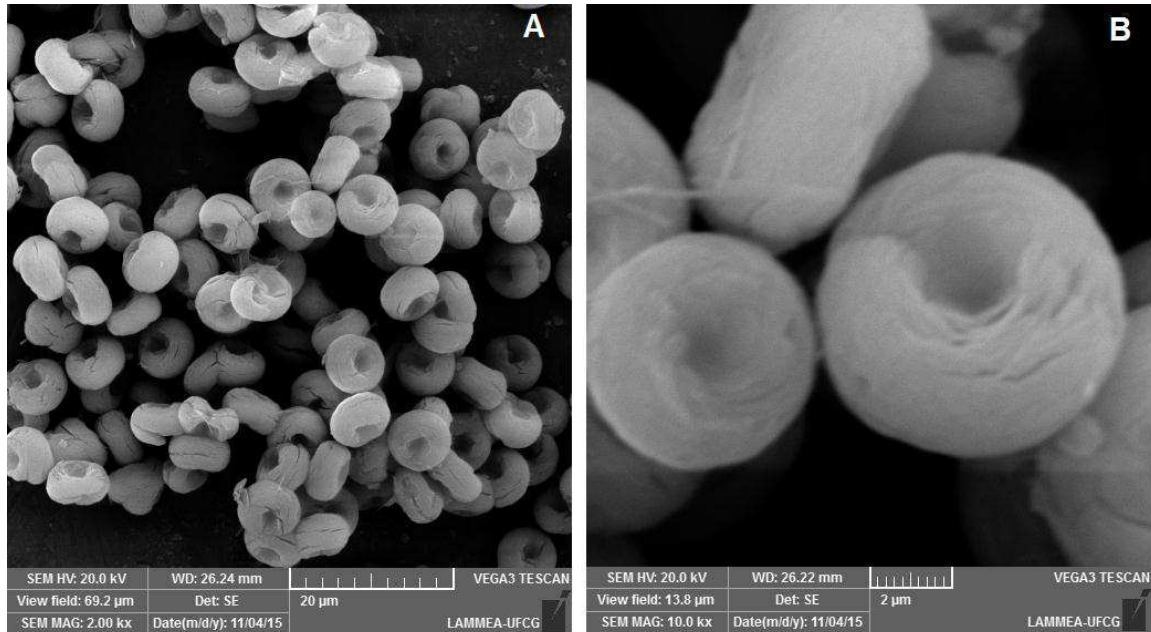
O pico exotérmico identificado na região entre 400 e 500 °C está associado à decomposição da HMI (RAVISHANKAR et al., 1994). A degradação do direcionador orgânico atingiu um máximo em aproximadamente 430 °C para os precursores analisados, exceto para a amostra A10P(0,68) onde este ponto de máximo ocorreu em torno de 455 °C.

#### **4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura**

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar possíveis modificações na morfologia e tamanho das partículas sintetizadas com o emprego de diferentes frações de potássio. Com este intuito, foi caracterizada a amostra de MCM-22 mais cristalina obtida para cada valor de R. Nas Figuras 34 e 35 estão ilustradas as micrografias da MCM-22 preparada a partir de misturas reacionais com R = 0 e 0,22 respectivamente (amostras A10(0) e A10(0,22)).

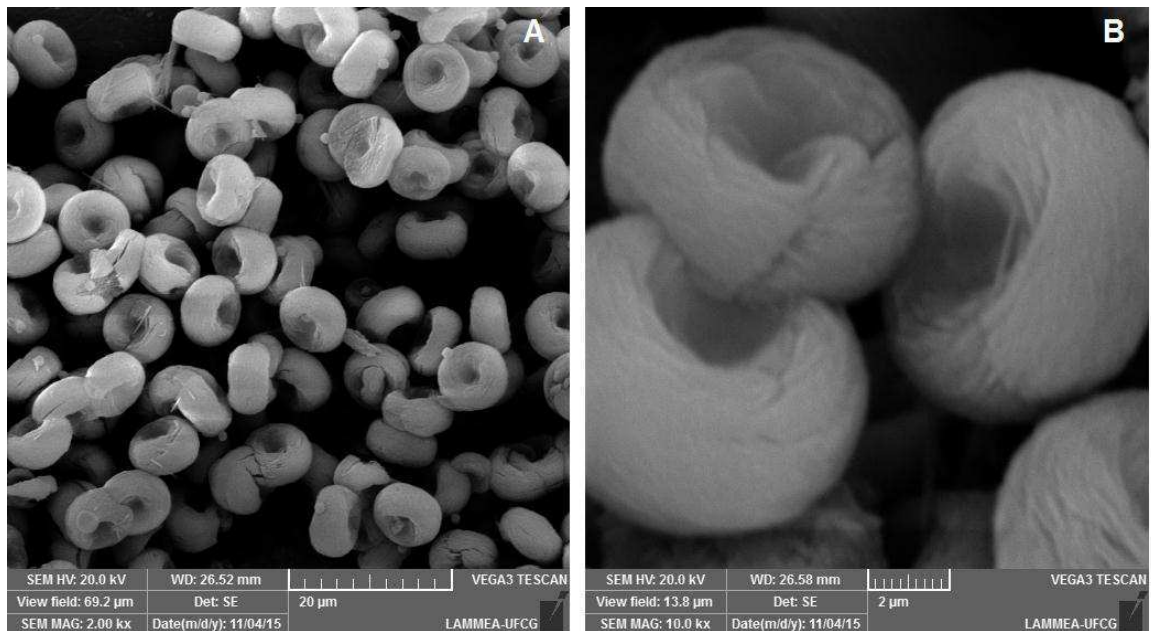
As micrografias mostram que os cristalitos produzidos após 10 dias de tratamento hidrotérmico apresentam formato de placas, que se aglomeram dando origem a partículas com morfologia toroidal. Os diâmetros dos toroides variaram entre 6 e 8 µm para a amostra sintetizada na presença apenas de sódio (R = 0) e entre 7 e 9 µm para o material obtido com fração de potássio R = 0,22. Observa-se a ocorrência de intercrescimento em alguns agregados e o surgimento de rachaduras laterais, que são associadas à liberação do direcionador orgânico durante o processo de calcinação (RAVISHANKAR; LI; BORGNA, 2005). A morfologia toroidal da MCM-22 já foi descrita na literatura para sínteses em condições estáticas. Carriço (2013) e Mascarenhas (2004) obtiveram amostras com esta morfologia ao promoverem a cristalização da MCM-22 em sistemas não agitados, mas em tais estudos os diâmetros das partículas foram um pouco maiores, no intervalo de 10 a 13 µm.

Figura 34 – Micrografias da zeólita MCM-22 sintetizada a partir de mistura reacional com fração de potássio  $R = 0$ , ampliadas 2000 vezes (A) e 10000 vezes (B).



Fonte: o autor.

Figura 35 – Micrografias da zeólita MCM-22 sintetizada a partir de mistura reacional com fração de potássio  $R = 0,22$ , ampliadas 2000 vezes (A) e 10000 vezes (B).



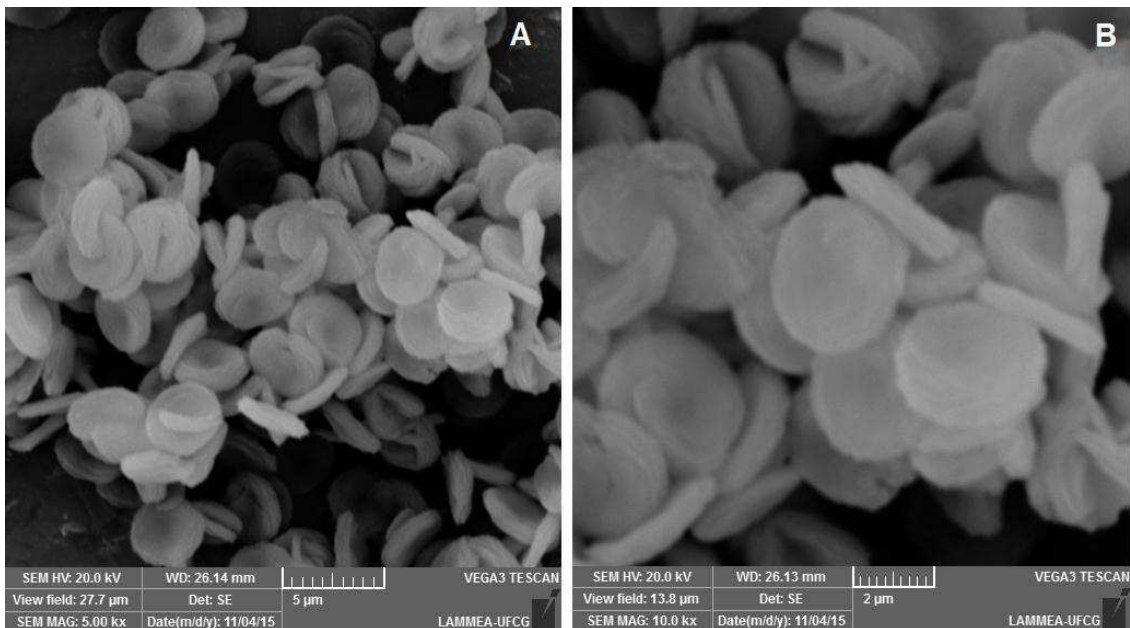
Fonte: o autor.

Quando a fração de potássio na mistura reacional foi elevada para 0,45, as partículas apresentaram formato e tamanho completamente distintos, conforme observado nas micrografias da Figura 36 (Amostra A10(0,45)). Neste caso, os

cristalitos obtidos após 10 dias de tratamento hidrotérmico também são obtidos em forma de placas, mas que se organizam originando partículas discoideis com diâmetros entre 3 e 4,5  $\mu\text{m}$  e espessuras na faixa de 1,5 a 2,5  $\mu\text{m}$ . Tais dimensões são significativamente menores do que as observadas nos sólidos sintetizados com as demais frações de potássio. Verifica-se em algumas partículas a ocorrência de intercrescimento, e que o processo de calcinação não ocasionou a formação de fendas nos materiais.

A morfologia discoide não é comumente obtida quando a cristalização da MCM-22 acontece em condições estáticas. Apenas nos estudos realizados por Güray et al. (1999) e Wu et al. (2009) foi relatada a síntese da MCM-22 com este formato sem o uso de agitação, mas os reagentes utilizados e as condições experimentais foram muito diferentes em comparação com os do presente trabalho. Todavia, em ambos os casos materiais altamente cristalinos foram produzidos após tratamentos hidrotérmicos relativamente curtos (3 a 6 dias). Assim, é possível inferir que a formação de partículas com morfologia discoide em condições estáticas está associada à cinética do processo de síntese, sendo favorecida quando as taxas de cristalização são elevadas.

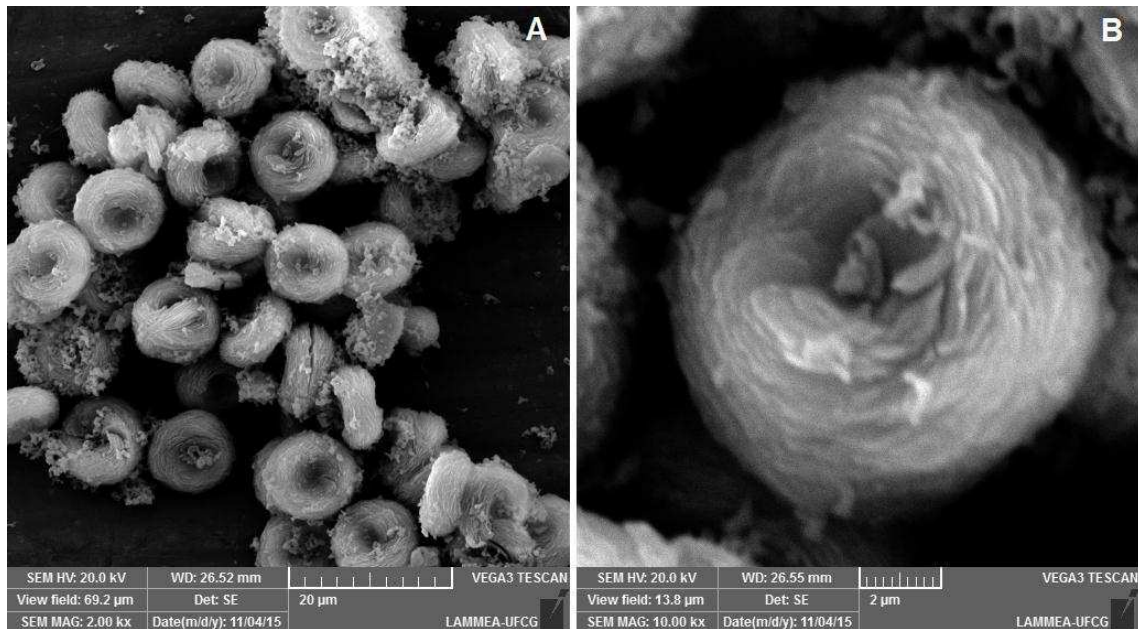
Figura 36 – Micrografias da zeólita MCM-22 sintetizada a partir de mistura reacional com fração de potássio  $R = 0,45$ , ampliadas 5000 vezes (A) e 10000 vezes (B).



Fonte: o autor.

As micrografias da MCM-22 sintetizada com fração de potássio  $R = 0,68$  e 10 dias de tratamento hidrotérmico estão ilustradas na Figura 37. As partículas apresentaram novamente a morfologia toroidal, mas com a presença significativa de material amorfo, o que já era esperado devido à baixa cristalinidade calculada para esta amostra (A10(0,68)). Observa-se que neste caso as placas não possuem o mesmo nível de agregação verificado nas amostras preparadas com  $R = 0$  ou  $0,22$ , indicando que o processo de cristalização ainda se encontrava em um estágio intermediário. Desta forma as partículas foram obtidas com diâmetros maiores, no intervalo de 8 a 11  $\mu\text{m}$ .

Figura 37 – Micrografias da zeólita MCM-22 sintetizada a partir de mistura reacional com fração de potássio  $R = 0,68$ , ampliadas 2000 vezes (A) e 10000 vezes (B).



Fonte: o autor.

## 4.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES ÁCIDOS

### 4.2.1 Dessilicação da MCM-22

Uma parcela da MCM-22 mais cristalina obtida no estudo de síntese realizado (amostra A10(0,45)) foi utilizada como material de partida e submetida a processos de dessilicação com soluções aquosas de NaOH (0,05 ou 0,1 M). As amostras resultantes foram denominadas A10(0,45)/0,05 e A10(0,45)/0,1, especificando-se a

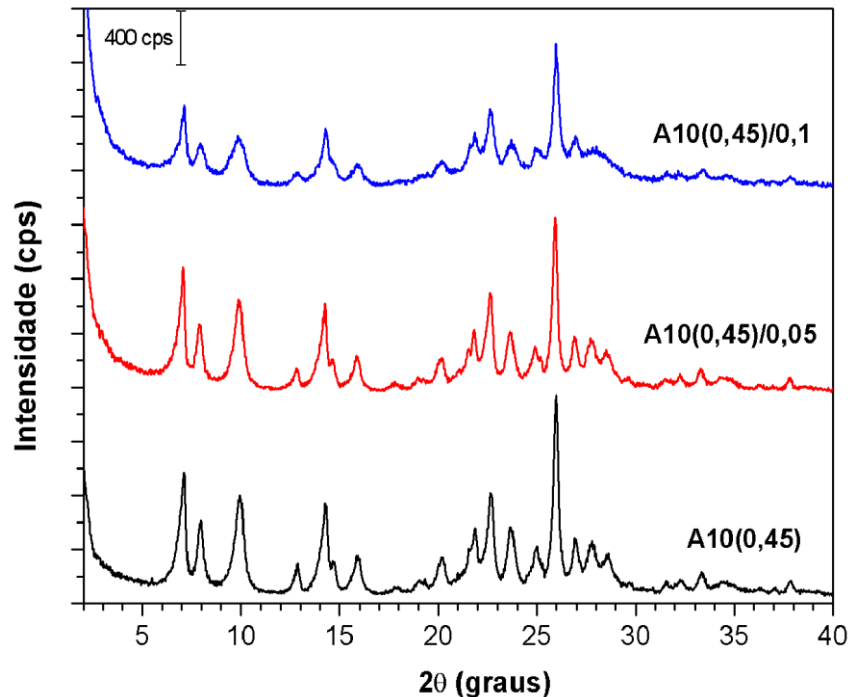


concentração molar da solução utilizada. Os resultados dos ensaios de dessilicação serão discutidos a seguir.

#### 4.2.1.1 Difratomia de raios X

Os difratogramas de raios X da MCM-22 de partida e das amostras dessilicadas com diferentes soluções de NaOH são mostrados na Figura 38. Verifica-se que o padrão de difração da MCM-22 foi mantido após o processo de dessilicação, mas as intensidades dos picos diminuíram à medida que a concentração molar da solução foi aumentada.

Figura 38 – Difratomias de raios X da MCM-22 de partida e das amostras dessilicadas.



Fonte: o autor.

Como consequência, a dessilicação foi acompanhada pela redução da cristalinidade dos materiais, sendo esta diminuição mais significativa para os sólidos submetidos ao tratamento alcalino mais severo ( $C_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ M}$ ). Na Tabela 5 são apresentados os valores calculados para a cristalinidade das amostras de MCM-22 dessilicadas.

Tabela 5 – Redução da cristalinidade da MCM-22 resultante do processo de dessilicação.

<b>Amostra</b>	<b>C<sub>NaOH</sub> (M)</b>	<b>Cristalinidade (%)</b>
A10(0,45)	-	100
A10(0,45)/0,05	0,05	90
A10(0,45)/0,1	0,1	72

Fonte: o autor.

A dessilicação da MCM-22 mediante o tratamento com a solução alcalina mais diluída ( $C_{\text{NaOH}} = 0,05 \text{ M}$ ) provocou uma diminuição de 10% na sua cristalinidade, mas ao elevar-se a concentração para 0,1 M a amostra obtida foi 28% menos cristalina. Esta significativa perda de cristalinidade comprova que a topologia MWW é bastante sensível a tratamentos alcalinos, o que já foi observado em outros estudos realizados em condições análogas (MACHADO et al., 2012; VAN MILTENBURG et al., 2009). A título de comparação, as estruturas das zeólitas ZSM-5 e ZSM-12 são pouco afetadas quando submetidas à dessilicação com soluções de NaOH consideravelmente mais concentradas ( $C_{\text{NaOH}}$  no intervalo de 0,2 a 0,6 M) (MOKRZYCKI; SULIKOWSKI; OLEJNICZAK, 2009).

Todavia, é importante salientar que mesmo após o tratamento alcalino as amostras de MCM-22 ainda apresentaram cristalinidade elevada, comparável a de grande parcela dos materiais sintetizados com frações de potássio diferentes de 0,45. Outro aspecto importante do processo de dessilicação observado nos ensaios realizados foi a redução do rendimento em sólidos à medida que a severidade do tratamento alcalino aumentou. Quando a dessilicação foi efetuada de forma mais branda ( $C_{\text{NaOH}} = 0,05 \text{ M}$ ) o rendimento em sólidos foi de 84%, mas quando a concentração da solução foi elevada para 0,1 M o rendimento foi de apenas 57%, em virtude da maior dissolução dos cristais nesta condição.

#### 4.2.1.2 Caracterização textural por adsorção física de nitrogênio

As modificações das propriedades texturais da MCM-22 em virtude do processo de dessilicação foram avaliadas a partir da adsorção física de nitrogênio. Na Tabela 6 encontram-se os valores da área superficial total ( $A_{\text{BET}}$ ), área superficial externa ( $A_{\text{ext}}$ ), volume total de poros ( $V_{\text{total}}$ ), volume de microporos ( $V_{\text{micro}}$ ) e volume

de mesoporos ( $V_{\text{meso}}$ ) por grama de sólido analisado, obtidos para a MCM-22 de partida e para as amostras dessilicadas.

Tabela 6 – Propriedades texturais da MCM-22 de partida e das amostras dessilicadas

Amostra	Propriedade textural				
	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$A_{\text{ext}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) <sup>a</sup>	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) <sup>b</sup>	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) <sup>a</sup>	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) <sup>c</sup>
A10(0,45)	492	108	0,320	0,178	0,142
A10(0,45)/0,05	543	180	0,418	0,168	0,250
A10(0,45)/0,1	595	319	0,540	0,126	0,414

<sup>a</sup> Método t-plot

<sup>b</sup>  $P/P_0 = 0,98$

<sup>c</sup>  $V_{\text{meso}} = V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$

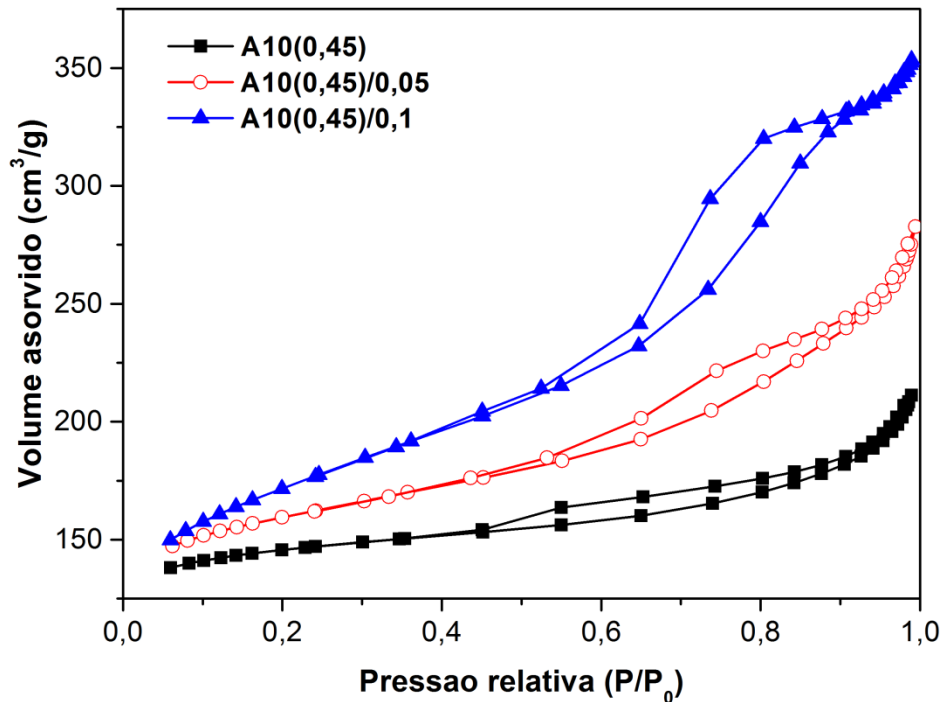
Fonte: o autor.

Com a análise dos resultados da Tabela 6, constata-se que o tratamento alcalino afetou profundamente as propriedades texturais da MCM-22, em especial quando realizado em condições mais severas. O volume total de poros aumentou de forma expressiva com a dessilicação, devido à elevada mesoporosidade gerada durante o processo. O volume de mesoporos dos materiais dessilicados com soluções de NaOH 0,05 e 0,1 M aumentou 76% e 191%, respectivamente. Estes incrementos também refletiram na área superficial total e na área externa, que apresentaram um aumento substancial em comparação aos valores obtidos para a MCM-22 de partida.

Por outro lado, o volume de microporos das amostras A10(0,45)/0,05 e A10(0,45)/0,1 foi reduzido em 5,5% e 29% respectivamente, indicando que uma parcela dos microporos do material de partida foi convertida em mesoporos. Todavia, tal diminuição do volume microporoso pode também ser atribuída ao bloqueio de parte dos canais por resíduos oriundos do processo de desmetalização da estrutura zeolítica (VERBOEKEND et al., 2011).

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio da MCM-22 de partida e das amostras obtidas após tratamento alcalino estão ilustradas na Figura 39.

Figura 39 – Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> da MCM-22 de partida e das amostras dessilicadas.

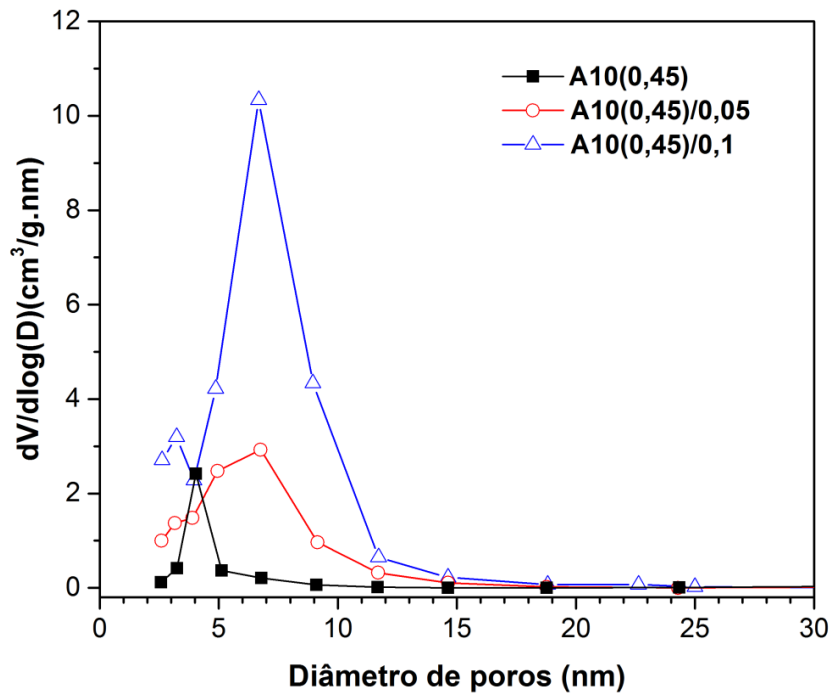


Fonte: o autor.

Os materiais dessilicados possuem curvas de adsorção e dessorção que apresentam características típicas das isotermas tipo 1b e IV. Observa-se que o volume de nitrogênio adsorvido pelas amostras aumentou expressivamente, uma vez que o tratamento alcalino promoveu a formação de uma porosidade adicional em relação à da MCM-22 de partida. As curvas de adsorção das amostras dessilicadas exibem um ponto de inflexão em  $P/P_0 \approx 0,9$ , que é característico das isotermas tipo IV para sólidos mesoporosos (LEOFANTI et al., 1998). A inflexão é mais evidente na MCM-22 tratada com solução de NaOH 0,1 M, devido ao seu volume de mesoporos mais elevado. A isoterma desta amostra também apresenta a histerese do tipo H3 mais pronunciada, resultado do desenvolvimento de uma maior mesoporosidade durante o processo de dessilicção.

A Figura 40 apresenta a distribuição de tamanho de poros na região de mesoporos para a MCM-22 de partida e as amostras submetidas ao tratamento alcalino.

Figura 40 – Distribuição de tamanho de mesoporos da MCM-22 de partida e das amostras dessilicadas.



Fonte: o autor.

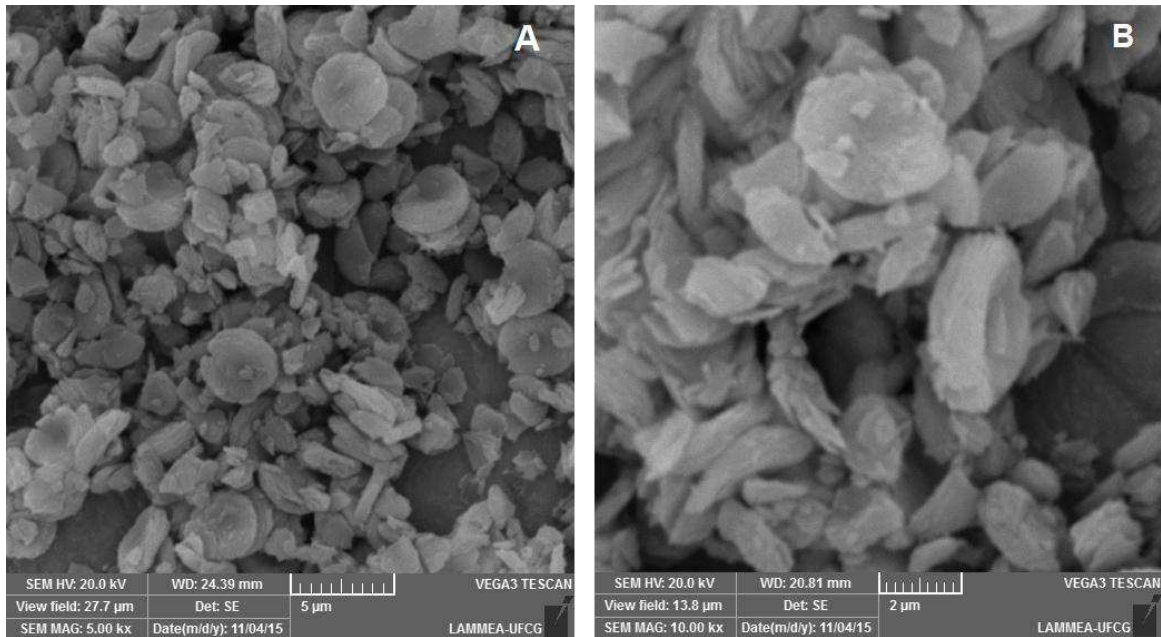
A partir destes resultados, observa-se que a MCM-22 de partida (amostra A10(0,45)) possui mesoporos com tamanhos distribuídos no intervalo entre 2,5 e 10 nm, mas a abertura da maioria destes poros encontra-se em uma faixa mais restrita, de 3 a 5 nm. Com a dessilicção, a distribuição de mesoporos dos sólidos foi significativamente ampliada, passando os mesmos a apresentar aberturas principalmente no intervalo entre 2,5 e 12 nm. É possível verificar ainda que ambas as concentrações utilizadas no tratamento alcalino favoreceram a formação de mesoporos com tamanho em torno de 7 nm.

#### 4.2.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias das amostras de MCM-22 após o processo de dessilicção estão ilustradas nas Figuras 41 e 42. O efeito do tratamento alcalino sobre a morfologia das partículas é evidente, e demonstra mais uma vez a sensibilidade da topologia MWW a este tipo de modificação pós-síntese. Observa-se que a superfície externa dos cristalitos torna-se bastante irregular, dada a sua maior susceptibilidade à extração de silício (VAN MILTENBURG et al., 2009). O tamanho das partículas

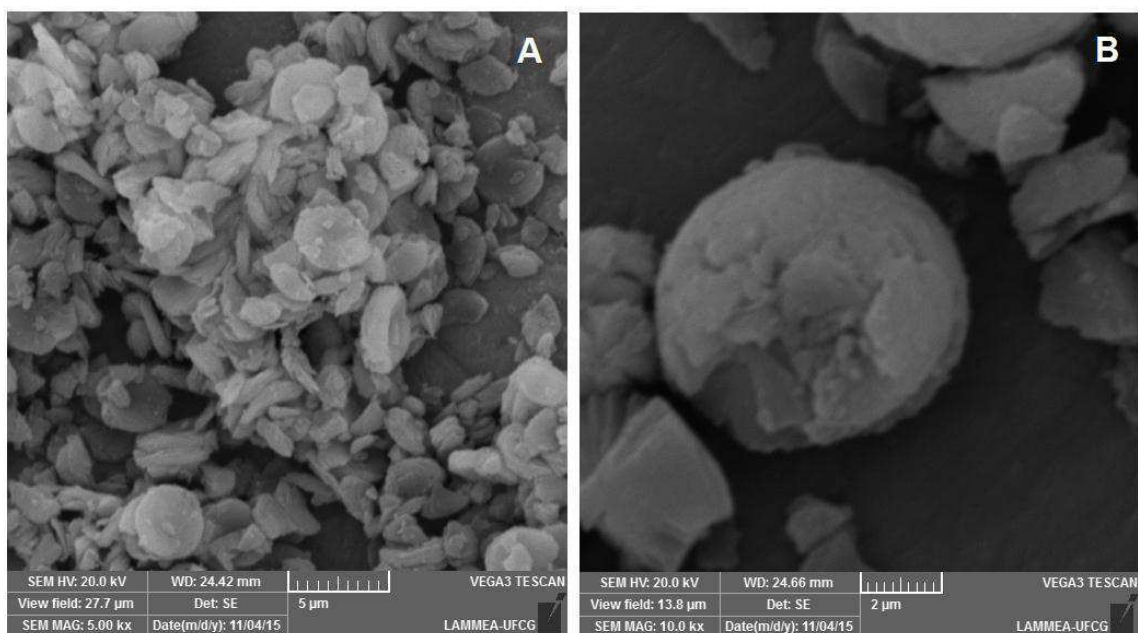
também foi afetado pela dessilicação, com o processo de corrosão e dissolução da estrutura zeolítica produzindo aglomerados com dimensões menores e mais heterogêneas em comparação ao material de partida.

Figura 41 – Micrografias da zeólita MCM-22 após dessilicação com solução de NaOH 0,05 M ampliadas 5000 vezes (A) e 10000 vezes (B).



Fonte: o autor.

Figura 42 – Micrografias da zeólita MCM-22 após dessilicação com solução de NaOH 0,1 M ampliadas 5000 vezes (A) e 10000 vezes (B).



Fonte: o autor.

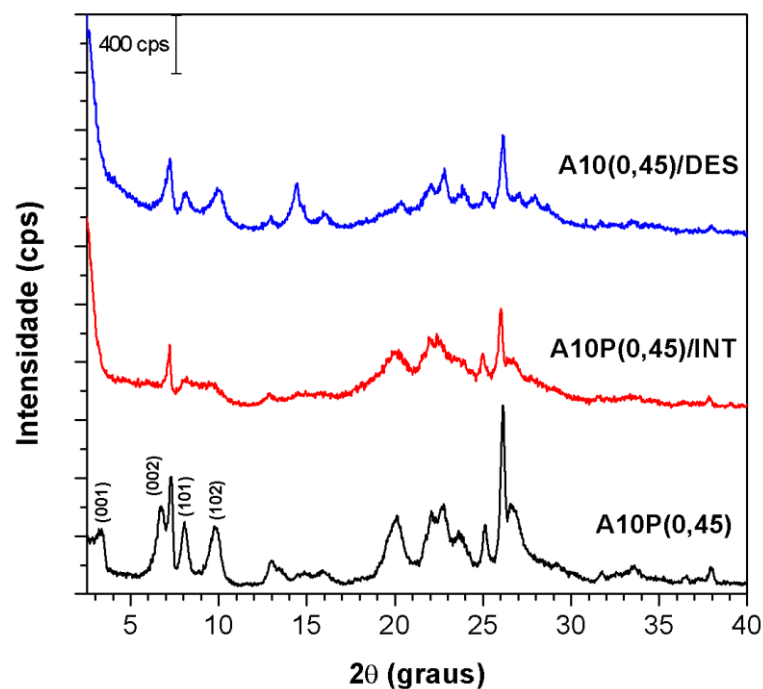
#### 4.2.2 Deslaminação do precursor lamelar MCM-22(P)

Os ensaios de deslaminação do precursor lamelar MCM-22(P) foram realizados com uma parcela da amostra A10P(0,45), que após calcinação originou a MCM-22 com maior cristalinidade. O precursor intumescido, obtido após a intercalação do surfactante catiônico, e o correspondente material deslaminado e calcinado foram codificados como A10P(0,45)/INT e A10(0,45)/DES, respectivamente. Os resultados dos experimentos serão discutidos a seguir.

##### 4.2.2.1 Difratometria de raios X

O processo de deslaminação do precursor lamelar MCM-22(P) pode ser acompanhado com os difratogramas de raios X apresentados na Figura 43. Observa-se que o material intumescido possui um padrão de difração formado por picos em sua maioria largos e significativamente menos intensos do que os do precursor MCM-22(P), resultado da redução do ordenamento estrutural à longa distância causada pela intercalação do agente surfactante no espaço lamelar (HAO et al., 2014).

Figura 43 – Difratomogramas de raios X do precursor MCM-22(P) e dos materiais obtidos após etapas de intumescimento e calcinação.



Fonte: o autor.

De acordo com Roth e Vartuli (2002), determinadas características do difratograma da MCM-22(P) intumescida podem ser utilizadas para avaliar a eficiência da intercalação interlamelar com o cátion cetiltrimetilamônio. O pico correspondente ao plano cristalográfico (001) se desloca para valores menores de  $2\theta$ , e o associado ao plano (002) deixa de ser observado. Além disso, os picos relativos aos planos (101) e (102) são substituídos por uma banda localizada no intervalo de  $2\theta$  entre 8 e  $10^\circ$ . Todas estas observações são verificadas ao se comparar os padrões de difração do precursor lamelar antes e após o intumescimento (Figura 43), indicando que a intercalação foi promovida de forma satisfatória. Ainda segundo os autores, a inserção dos cátions  $\text{CTA}^+$  no espaço interlamelar é acompanhada normalmente pelo surgimento de um pico largo localizado em  $2\theta \approx 5,5^\circ$ , mas no difratograma da amostra A10P(0,45)/INT não é possível identificar a formação do referido pico.

O difratograma do material obtido após deslaminação e calcinação (A10(0,45)/DES), todavia, não corresponde ao padrão de difração típico do precursor MCM-22(P) completamente deslaminado (ITQ-2). De acordo com a literatura, a ITQ-2 possui difratograma onde apenas alguns picos largos e pouco intensos estão presentes, semelhante ao de sólidos praticamente amorfos (AGUILAR et al., 2008; CORMA et al., 2000b). Isto ocorre porque as monocamadas geradas durante a deslaminação possuem espessura reduzida e orientação randômica, de forma que o ordenamento à longa distância torna-se muito baixo (CORMA et al., 1998).

O material deslaminado, por outro lado, apresenta difratograma com os picos característicos da estrutura tridimensional da zeólita MCM-22, embora pouco intensos. Esta observação indica que o processo de deslaminação não foi totalmente eficaz e que uma parcela do precursor converteu-se em sólido tridimensional com topologia MWW ao ser calcinado, embora os resultados obtidos para a etapa de intumescimento da MCM-22(P) estejam em concordância com a literatura (ROTH; VARTULI, 2002; ROTH, 2007). Logo, é possível inferir que a etapa de separação das lamelas por sonicação não foi eficiente, levando à formação de um material apenas parcialmente deslaminado após sua calcinação.



#### 4.2.2.2 Caracterização textural por adsorção física de nitrogênio

Na Tabela 7 estão listados os valores da área superficial total ( $A_{\text{BET}}$ ), área superficial externa ( $A_{\text{ext}}$ ), volume total de poros ( $V_{\text{total}}$ ), volume de microporos ( $V_{\text{micro}}$ ) e volume de mesoporos ( $V_{\text{meso}}$ ) por grama de sólido analisado, obtidos para o material deslaminado e para a MCM-22 de referência produzida com o mesmo precursor lamelar (amostra A10(0,45)), a título de comparação.

Tabela 7 – Propriedades texturais do material deslaminado e da zeólita MCM-22 de referência.

Amostra	Propriedade textural				
	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$A_{\text{ext}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) <sup>a</sup>	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) <sup>b</sup>	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) <sup>a</sup>	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) <sup>c</sup>
A10(0,45)	492	108	0,320	0,178	0,142
A10(0,45)/DES	593	433	0,678	0,071	0,607

<sup>a</sup> Método t-plot

<sup>b</sup>  $P/P_0 = 0,98$

<sup>c</sup>  $V_{\text{meso}} = V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$

Fonte: o autor.

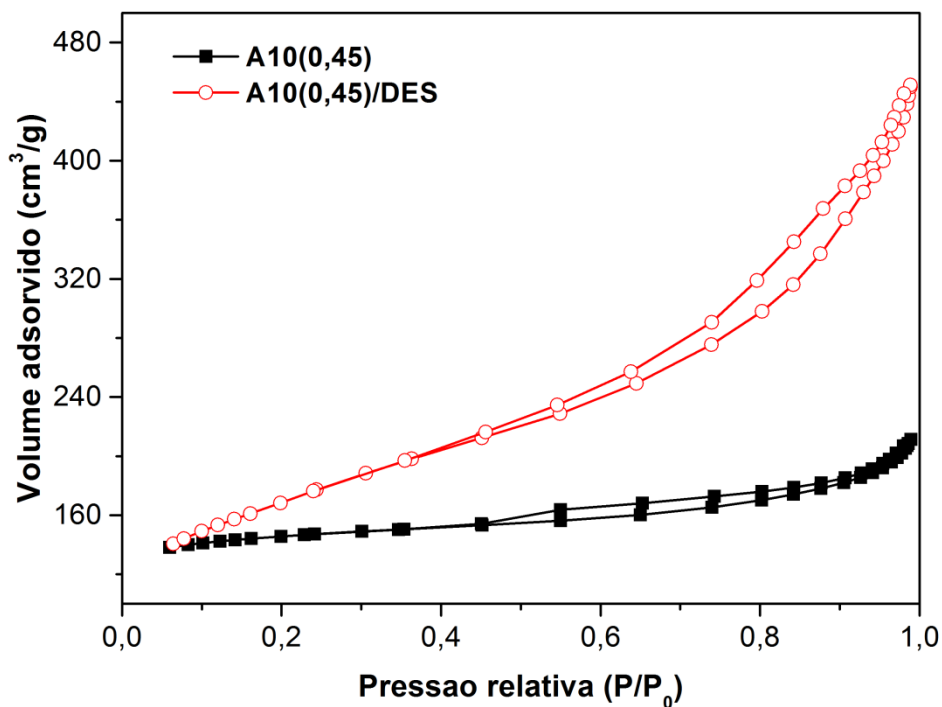
Os resultados da Tabela 7 mostram que o processo de deslaminação ocasionou um aumento significativo da área superficial total do material, devido principalmente à elevação expressiva da sua área externa. No entanto, a literatura relata que a ITQ-2 possui área superficial externa 7 a 8 vezes maior do que a correspondente área da MCM-22 (AGUILAR et al., 2008; CORMA et al., 2000a). No presente caso, verificou-se um aumento de aproximadamente 4 vezes na área externa do material deslaminado. Além disso, o valor obtido para a área superficial total da amostra A10(0,45)/DES é consideravelmente inferior ao apresentado pela ITQ-2, que se encontra na faixa de 700 a 800  $\text{m}^2/\text{g}$  (HAO et al., 2014; CORMA et al., 2000b). Estas observações reforçam a hipótese de que a deslaminação promovida na A10P(0,45) ocorreu apenas de forma parcial.

O volume de microporos do material submetido à deslaminação diminuiu cerca de 60% em relação ao da MCM-22 de referência. Esta redução é consequência do número reduzido de supercavidades MWW presentes na amostra,

visto que apenas as monocamadas do precursor lamelar que não foram esfoliadas durante a sonicação dão origem a tais cavidades. O elevado volume de mesoporos apresentado pela amostra deslaminada evidencia que as monocamadas estão orientadas de maneira randômica após a calcinação, gerando assim uma substancial mesoporosidade no material (CORMA et al., 1998).

Na Figura 44 são mostradas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do material deslaminado e da MCM-22 de referência.

Figura 44 – Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  do material deslaminado e da MCM-22 de referência.

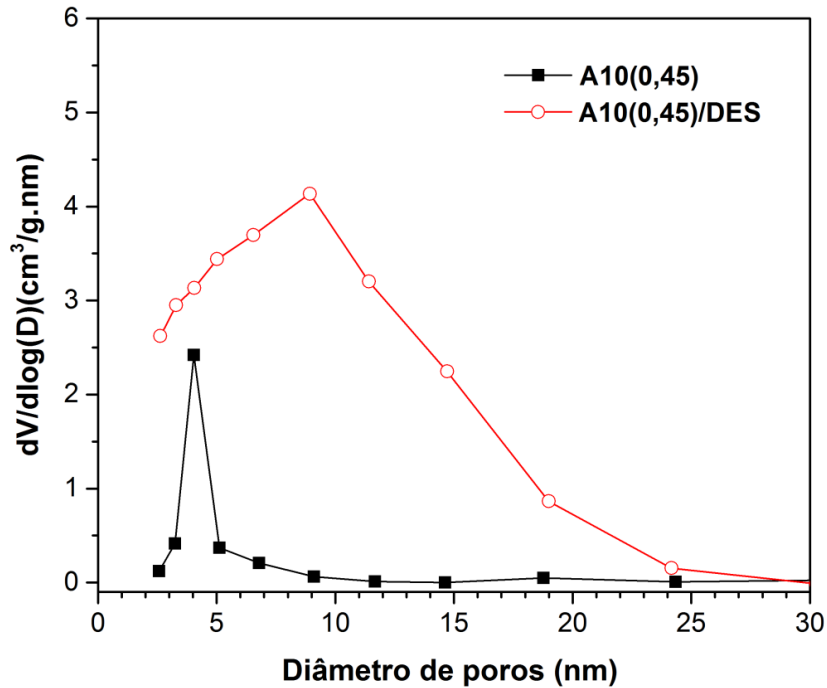


Fonte: o autor.

A curva de adsorção da amostra deslaminada apresenta inclinação mais acentuada do que a observada na respectiva curva da MCM-22 de referência, devido à primeira possuir área superficial externa expressivamente maior, resultante da esfoliação das monocamadas do precursor lamelar. A presença de uma histerese mais proeminente do tipo H3 na isoterma do material submetido à deslaminação é reflexo de sua maior mesoporosidade, oriunda essencialmente do empilhamento não paralelo das monocamadas após a calcinação (RODRIGUES, 2014).

A distribuição de tamanho de poros na região de mesoporos para o material submetido ao processo de deslaminção e para a MCM-22 utilizada como referência está ilustrada na Figura 45.

Figura 45 – Distribuição do tamanho de mesoporos do material deslaminado e da MCM-22 de referência.



Fonte: o autor.

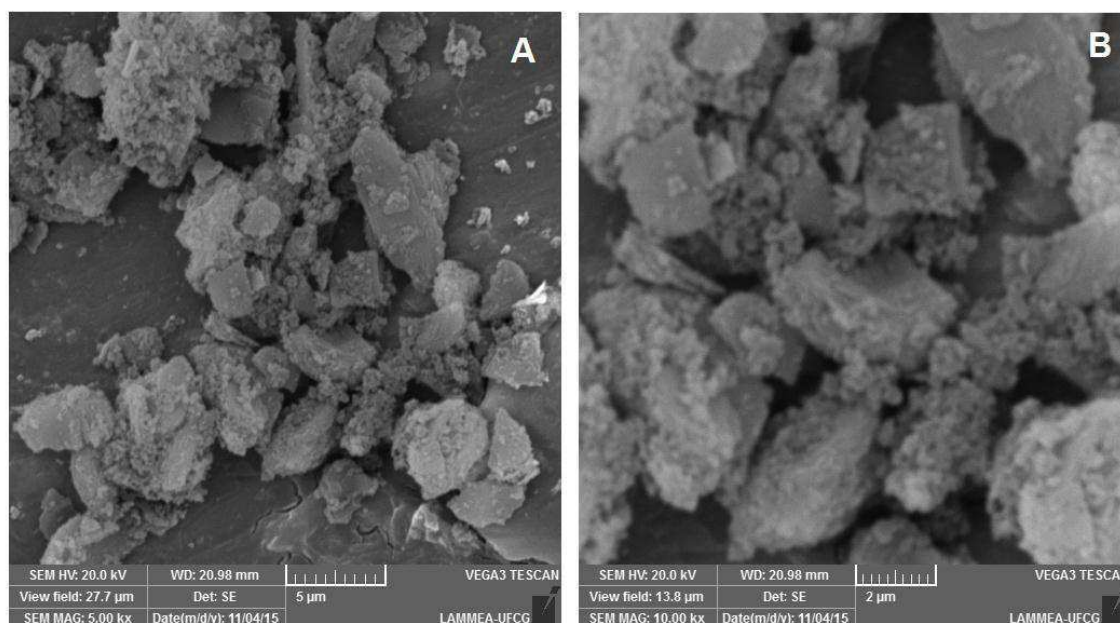
Os resultados da Figura 45 mostram que a deslaminção incompleta do precursor lamelar originou um material com uma ampla distribuição de mesoporos, quando comparado à MCM-22 de referência. A amostra A10(0,45)/DES possui poros com aberturas no intervalo entre 3 e 30 nm, dos quais uma parcela expressiva apresenta tamanho em torno de 9 nm. Esta ampliação na distribuição de mesoporos é decorrente também do empilhamento desordenado das monocamadas do precursor parcialmente deslaminado, que após calcinação origina poros com tamanhos heterogêneos.

#### 4.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias dos sólidos obtidos mediante o processo de deslaminção da MCM-22(P) são mostradas na Figura 46. Observa-se que embora a esfoliação das monocamadas não tenha sido completa, a morfologia das partículas foi

profundamente modificada, ocorrendo a formação de agregados com formato e tamanho bastante irregular, em virtude da desagregação das placas que constituem o material precursor.

Figura 46 – Micrografias do material deslaminado (amostra A10(0,45)/DES), ampliadas 5000 vezes (A) e 10000 vezes (B).



Fonte: o autor.

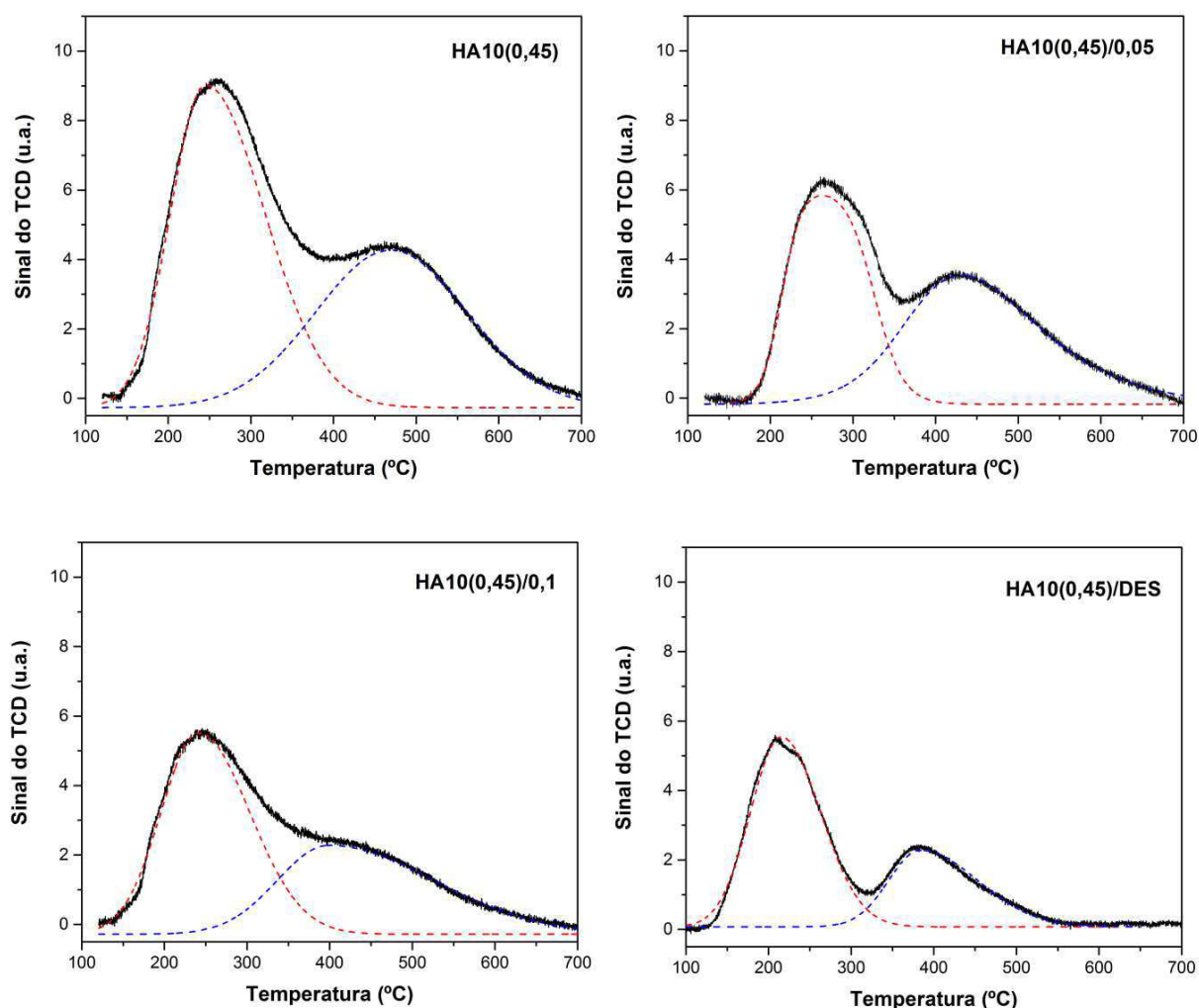
Entretanto, a morfologia das partículas ilustradas na Figura 48 difere da que normalmente é descrita na literatura para a MCM-22(P) completamente deslaminada (ITQ-2), onde as placas apresentam um elevado grau de dispersão, com pouca formação de aglomerados (HAO et al., 2014; YANG et al., 2012).

#### 4.2.3 Avaliação da acidez dos catalisadores

A acidez dos catalisadores preparados no presente trabalho foi avaliada por meio da dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>), a qual permite a obtenção de informações importantes, como o número total de sítios ácidos e a distribuição relativa de forças dos mesmos (GUINET; RIBEIRO, 2004). Entretanto, com esta técnica não é possível determinar a natureza dos sítios, mas apenas classificá-los em relação às respectivas forças (SANDOVAL-DÍAZ; GONZÁLEZ-AMAYA; TRUJILLO, 2015).

Na Figura 47 estão apresentados os perfis de dessorção de amônia em função da temperatura para os catalisadores ácidos preparados a partir da amostra de MCM-22 mais cristalina (amostra A10(0,45)) e dos sólidos resultantes do processo de dessilicação (amostras A10(0,45)/0,05 e A10(0,45)/0,1) e deslaminação do precursor lamelar (amostra A10(0,45)/DES). Os códigos dos catalisadores foram precedidos pela letra H para identificar que os materiais encontravam-se na forma ácida ao serem submetidos à caracterização.

Figura 47 – Perfis de dessorção termoprogramada de amônia dos catalisadores preparados.



Fonte: o autor.

De maneira geral, as curvas de dessorção de  $\text{NH}_3$  após deconvolução exibiram dois picos largos no intervalo de temperatura entre 150 e 700 °C. Segundo a literatura o pico mais intenso, localizado na faixa de 150 a 350 °C, corresponde à

remoção da amônia adsorvida em sítios ácidos fracos, como grupos silanóis terminais ou sítios de Lewis formados pela presença de espécies de alumínio extra-rede (ALBUQUERQUE, 2006; YIN et al., 2014). Este primeiro pico pode ainda estar associado à dessorção de moléculas de  $\text{NH}_3$  fisissorvidas via ligação de hidrogênio a cátions  $\text{NH}_4^+$  oriundos da quimissorção prévia da amônia em sítios ácidos de Brønsted (SANDOVAL-DÍAZ; GONZÁLEZ-AMAYA; TRUJILLO, 2015).

Por outro lado, o pico observado em temperaturas acima de 350 °C corresponde à dessorção de  $\text{NH}_3$  de sítios ácidos fortes, visto que neste caso são necessárias energias mais elevadas para promover a dessorção. Tais centros ativos são constituídos principalmente por sítios de Brønsted (grupos Si-(OH)-Al), mas também compreendem sítios fortes de Lewis, sendo assim os mais importantes para os processos catalíticos (LÓNYI; VALYON, 2001).

Na Tabela 8 estão relacionados os valores calculados para a quantidade total relativa de sítios ácidos (acidez total relativa) dos catalisadores e a distribuição de força dos mesmos, onde são especificadas as temperaturas associadas à taxa máxima de dessorção de  $\text{NH}_3$  ( $T_{\text{máx}}$ ) e os percentuais de sítios ácidos fracos e fortes.

Tabela 8 – Acidez total relativa e distribuição de forças dos sítios ácidos dos catalisadores.

Amostra	Acidez total relativa (%)	Sítios fracos		Sítios fortes	
		$T_{\text{máx}}$	Percentual (%)	$T_{\text{máx}}$	Percentual (%)
HA10(0,45)	100	245	56	460	44
HA10(0,45)/0,05	65	260	53	430	47
HA10(0,45)/0,1	57	241	55	398	45
HA10(0,45)/DES	38	215	66	384	34

Fonte: o autor.

O perfil de dessorção de  $\text{NH}_3$  do catalisador preparado a partir da amostra de MCM-22 não submetida a modificações pós-síntese (HA10(0,45)) possui picos relativos aos sítios fracos e fortes com máximo em 245 °C e 460 °C, respectivamente. Tais resultados estão de acordo com a literatura, para amostras de

MCM-22 na forma protônica com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 25 e 50 (CARRIÇO et al., 2013; YANG et al., 2014).

A amostra HA10(0,45) apresentou o maior valor para a área sob os picos da curva de dessorção, revelando que a mesma possui uma maior quantidade de sítios ácidos quando comparado aos demais catalisadores preparados. Desta forma, à sua acidez foi atribuído o valor relativo de 100%, sendo que 44% correspondem a sítios ácidos fortes.

Os resultados mostrados na Figura 47 e na Tabela 8 demonstram que o processo de dessilicação da MCM-22 ocasionou uma diminuição expressiva da quantidade de sítios ácidos fracos e fortes das amostras HA10(0,45)/0,05 e HA10(0,45)/0,1, evidenciada pela redução da acidez total relativa para 65 e 57%, respectivamente. Além disso, ocorreram modificações na força de tais centros ativos, visto que as temperaturas nas quais as taxas de dessorção de  $\text{NH}_3$  são mais elevadas foram alteradas. Verifica-se que com o aumento da concentração molar da solução de NaOH utilizada para efetuar a dessilicação ocorreu o deslocamento do pico relativo aos sítios ácidos fortes para temperaturas mais baixas, evidenciando uma diminuição da força dos mesmos. Como a dessilicação também reduziu o número de sítios fracos, o percentual de sítios fortes não foi significativamente modificado nestes catalisadores.

Segundo Machado et al. (2012), este comportamento é resultado principalmente da extração de átomos de alumínio juntamente com o silício durante o tratamento alcalino, causando a remoção de parte dos sítios de Brønsted. Assim, tanto a quantidade como a força dos sítios ácidos fortes são reduzidas à medida que a severidade do processo de dessilicação aumenta. Pawlesa et al. (2007) e van Miltenburg et al. (2009) também constataram reduções significativas da acidez da MCM-22 submetida à dessilicação.

O catalisador preparado a partir da MCM-22 parcialmente deslaminada (amostra HA10(0,45)/DES) exibiu a menor acidez total relativa, com apenas 38% do total de sítios ácidos apresentados pela amostra HA10(0,45), e também as menores temperaturas de dessorção máxima de  $\text{NH}_3$  para os sítios de natureza fraca e forte. Outro aspecto importante revelado pela análise quantitativa da acidez deste material é que os sítios fortes correspondem somente a 34% de seus sítios ácidos, percentual consideravelmente inferior ao dos demais catalisadores avaliados.

A menor acidez da amostra HA10(0,45)/DES está associada ao processo de deslaminação do precursor lamelar MCM-22(P), especificamente à etapa de intumescimento, realizada em meio reacional com elevada alcalinidade a 80 °C. Estas condições favorecem a ocorrência de intensa dessilicação, que por sua vez promove um certo grau de desaluminação do material, reduzindo assim o número de grupos grupos Si-(OH)-Al (WANG et al., 2011). Desta forma, tipicamente a acidez dos sólidos resultantes da deslaminação da MCM-22(P) é inferior à da MCM-22 produzida a partir do mesmo precursor (AGUILAR et al., 2008; CORMA et al., 2000a; LIANG et al., 2015).

Em linhas gerais, os catalisadores produzidos a partir da dessilicação da MCM-22 e da deslaminação de seu precursor lamelar apresentaram propriedades ácidas distintas em relação à MCM-22 não modificada. Tais materiais exibiram menores quantidades de sítios ácidos e reduções na força dos sítios classificados como fortes, mais importantes do ponto de vista da catálise. No entanto esta acidez mais moderada, em conjunto com as mudanças nas propriedades texturais oriundas dos processos de dessilicação e deslaminação (como o aumento do volume de poros e da área superficial externa), pode possibilitar o aproveitamento destes catalisadores modificados em processos envolvendo moléculas mais volumosas onde a presença de sítios ácidos muito fortes seja prejudicial às reações de interesse.



## 5 CONCLUSÕES

Os resultados das caracterizações efetuadas nos materiais oriundos dos estudos de síntese da zeólita MCM-22 e de modificação mediante processos de dessilicação e deslaminação realizados no presente trabalho permitem as seguintes conclusões:

- A natureza da fonte de alumínio influenciou significativamente o tipo de material obtido e sua taxa de cristalização. Entre os reagentes avaliados (hidróxido de alumínio, aluminato de sódio e pseudoemita), o  $\text{Al}(\text{OH})_3$  possibilitou uma maior taxa de cristalização da MCM-22(P), sendo portanto a fonte de alumínio mais adequada nas condições de síntese utilizadas.
- A presença simultânea dos cátions sódio e potássio na mistura reacional também produziu um efeito positivo na síntese da zeólita MCM-22 em sistema não agitado, desde que estejam em determinadas proporções. A substituição de 45% do sódio da mistura reacional por potássio reduziu o tempo mínimo de tratamento hidrotérmico necessário para obtenção da MCM-22(P) sem agitação de 6 para 4 dias.
- As propriedades texturais das amostras selecionadas estão em concordância com os valores normalmente encontrados na literatura. As isotermas de adsorção dos são do tipo Ib e as curvas de dessorção apresentam histereses tipo H3. Tais características são típicas de sólidos com elevada área superficial externa e que contêm mesoporos secundários.
- A perda de massa das amostras do precursor lamelar MCM-22(P), determinada por termogravimetria, ocorre de forma contínua e está associada principalmente à remoção da HMI. A análise térmica diferencial mostrou que a decomposição térmica do direcionador acontece entre 400 e 500 °C, atingindo um máximo em torno de 430 °C. Desta forma, demonstra-se que a temperatura de calcinação utilizada no presente trabalho foi adequada para remoção da fase orgânica da MCM-22(P), garantindo assim a formação completa da topologia MWW.

- A morfologia e o tamanho das partículas foram profundamente modificados quando foram substituídos 45% do sódio da mistura reacional por potássio. Para  $R = 0,45$  as partículas apresentaram formato discoide e diâmetro entre 3 e 4,5  $\mu\text{m}$ , enquanto para as demais frações de potássio testadas foram obtidos agregados toroidais com diâmetro na faixa de 6 a 11  $\mu\text{m}$ . Tais diferenças podem estar associadas à maior taxa de cristalização observada para o sistema no qual se utilizou  $R = 0,45$ .
- A dessilicação da MCM-22 realizada com uma solução de NaOH mais diluída ( $C_{\text{NaOH}} = 0,05 \text{ M}$ ) aumentou a mesoporosidade do material sem reduzir significativamente sua cristalinidade e volume de microporos. Por outro lado, em condições mais severas ( $C_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ M}$ ) a MCM-22 teve uma redução de quase 30% em sua cristalinidade e volume microporoso, ao passo que o volume de mesoporos aumentou aproximadamente 190%. Em ambos os casos, a distribuição de mesoporos foi ampliada de maneira expressiva. Estes resultados evidenciam a sensibilidade da MCM-22 a tratamentos alcalinos.
- No ensaio de deslaminação do precursor MCM-22(P), os difratogramas de raios X comprovaram que o intumescimento com o agente surfactante foi efetuado de forma eficaz. Entretanto, o padrão de difração e os resultados das análises texturais e morfológicas dos sólidos obtidos após as etapas de sonicação e calcinação indicam que a esfoliação do material não foi completa, possivelmente devido ao tratamento ultrassônico ter sido insuficiente.
- Os catalisadores ácidos preparados a partir dos materiais submetidos aos processos de dessilicação e deslaminação apresentaram menor acidez e sítios ácidos mais fracos quando comparados à MCM-22 não modificada, de acordo com os perfis de dessorção termoprogramada de amônia obtidos. A maior redução ocorreu para o catalisador com estrutura parcialmente esfoliada, onde o número de sítios ácidos diminuiu cerca de 60% em virtude das condições de elevada alcalinidade e temperatura nas quais a deslaminação é realizada.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para um melhor entendimento sobre a influência da fonte de alumínio e da presença dos cátions sódio e potássio na mistura reacional sobre a cristalização da zeólita MCM-22, e também para avaliar de forma mais aprofundada as propriedades dos catalisadores preparados, sugere-se a realização dos seguintes estudos:

- Avaliar outras fontes de alumínio, como o sulfato e o nitrato de alumínio, na cristalização da MCM-22, utilizando as mesmas condições reacionais do presente trabalho.
- Verificar se o efeito cooperativo entre os cátions sódio e potássio na síntese da MCM-22 também ocorre em misturas com razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  superiores a 30.
- Determinar a composição química das amostras preparadas a partir de misturas reacionais contendo diferentes frações de potássio e dos materiais resultantes dos processos de dessilicação e deslaminação.
- Avaliar o efeito do tempo de tratamento ultrassônico sobre o nível de esfoliação das monocamadas do precursor MCM-22(P).
- Quantificar os sítios ácidos de Brønsted e Lewis dos catalisadores, mediante a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho após adsorção de piridina.
- Quantificar os sítios ácidos localizados na superfície externa dos catalisadores por meio da dessorção termoprogramada de moléculas sonda mais volumosas, como a 2,6-ditert-butilpiridina.
- Testar os catalisadores em reações que envolvam reagentes e/ou produtos com baixa velocidade de difusão através do sistema poroso da MCM-22 não modificada.

## REFERÊNCIAS

- AGUILAR, J.; PERGHER, S. B. C.; DETONI, C.; CORMA, A.; MELO, F. V.; SASTRE, E. Alkylation of biphenyl with propylene using MCM-22 and ITQ-2 zeolites. **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 667-672. 2008.
- 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. 35-36, p. 585-595. 2000.
- ALBUQUERQUE, A. [V, Al] – MCM-22 – Um catalisador redox bifuncional. 2006. 126 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006
- BAERLOCHER, Ch.; McCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of zeolite framework types**. 6. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. 398 p.
- BASALDELLA, E. I.; TARA, J. C. Synthesis of LSX zeolite in the Na/K system: Influence of the Na/K ratio. **Zeolites**, v. 15, p. 243-246. 1995.
- BELLUSSI, G.; PEREGO, G.; CLERICI, M. G.; GIUSTI, A. **Synthetic, crystalline, porous material containing oxides of silicon and boron**. EU n. 293.032, 11 mai. 1988, 30 nov. 1988.
- BENNETT, J. M.; CHANG, C. D.; LAWTON, S. L.; LEONOWICZ, M. E.; LISSY, D. N.; RUBIN, M. K. **Synthetic porous crystalline MCM-49, its synthesis and use**. US n. 5.236.575, 6 dez. 1991, 17 ago. 1993.
- BERNASCONI, S.; VAN BOKHOVEN, J. A.; KRUMEICH, F.; PIRNGRUBER, G. D.; PRINS, R. Formation of mesopores in zeolite beta by steaming: a secondary pore channel in the (0 0 1) plane. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, p. 21-26. 2003.
- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, p. 178-188. 2007.
- CAMBLOR, M. A.; PÉREZ-PARIENTE, J. Crystallization of zeolite beta: effect of Na and K ions. **Zeolites**, v. 11, p. 202-210. 1991.
- CAMBLOR, M. A.; CORELL, C.; CORMA, A.; DÍAZ-CABAÑAS, M. J.; NICOLOPOULOS, S.; GONZÁLEZ-CALBET, J. M.; VALLET-REGÍ, M. A new microporous polymorph of silica isomorphous to zeolite MCM-22. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 2415-2417. 1996.
- CAMBLOR, M. A.; CORMA, A.; DÍAZ-CABAÑAS, M. J.; BAERLOCHER, C. Synthesis and structural characterization of MWW type zeolite ITQ-1, the pure silica analog of MCM-22 and SSZ-25. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 44-51. 1998.

CARRIÇO, C. S.; CRUZ, F. T.; SANTOS, M. B.; PASTORE, H. O.; ANDRADE, H. M. C.; MASCARENHAS, A. J. S. Efficiency of zeolite MCM-22 with different SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratios in gas phase glycerol dehydration to acrolein. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 181, p. 74-82. 2013.

ČEJKA, J.; KREJČÍ, A.; ŽILKOVÁ, 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. 2002.

ČEJKA, J.; CENTI, G.; PÉREZ-PARIENTE, J.; ROTH, W. Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems. **Catalysis Today**, v. 179, p. 2-15. 2012.

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

CHLUBNÁ, P.; ROTH, W. J.; ZUKAL, A.; KUBU, M.; PAVLATOVÁ, J. Pillared MWW zeolites MCM-36 prepared by swelling MCM-22P in concentrated surfactant solutions. **Catalysis Today**, v. 179, p. 35-42. 2012.

CORMA, A.; CORELL, C.; MARTÍNEZ, A.; PÉREZ-PARIENTE, J. Insight into the pore structure of zeolite MCM-22 through catalytic tests. In: WEITKAMP, J.; KARGE, H. G.; PFEIFER, H.; HÖLDERICH, W. (eds). **Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994**. Amsterdam: Elsevier, 1994a. p. 859-866. (Studies in Surface Science and Catalysis, v.84).

CORMA, A.; CORELL, C.; LLOPIS, F.; MARTÍNEZ, A.; PÉREZ-PARIENTE, J. Proposed pore volume topology of zeolite MCM-22 based on catalytic tests. **Applied Catalysis A: General**, v. 115, p. 121-134. 1994b.

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

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.; FORNÉS, V.; PERGHER, S. B.; MAESEN, T. L. M.; BUGLASS, J. G. Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts. **Nature**, v. 396, p. 353-356. 1998.

CORMA, A.; FORNÉS, V.; GUIL, J. M.; PERGHER, S. B.; MAESEN, T. L. M.; BUGLASS, J. G. Preparation, characterization and catalytic activity of ITQ-2, a delaminated zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 38, p. 301-309. 2000a.

CORMA, A.; DÍAZ, U.; FORNÉS, V.; GUIL, J. M.; MARTÍNEZ-TRIGUERO, J.; CREYGHTON, E. J. Characterization and catalytic activity of MCM-22 and MCM-56 compared with ITQ-2. **Journal of Catalysis**, v. 191, p. 218-224. 2000b.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. **Chemical Reviews**, v. 103, p. 663-701. 2003.

CUNDY, C. S. Synthesis of zeolites and zeotypes. In: ĆEJKA, J.; VAN BEKKUM, H. (eds). **Zeolites and ordered mesoporous materials**: progress and prospects. Amsterdam: Elsevier, 2005. p. 65-90. (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 157).

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, p. 1-78. 2005.

DAVIS, M. E.; SALDARRIAGA, C.; MONTES, C.; GARCES, J.; CROWDERT, C. A molecular sieve with eighteen-membered rings. **Nature**, v. 331, p. 698-699. 1988.

DAVIS, M. E. Zeolites and molecular sieves: Not just ordinary catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, p. 1675-1683. 1991.

DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. Zeolite and molecular sieve synthesis. **Chemistry of Materials**, v. 4, p. 756-768. 1992.

DEGNAN Jr, T.F. Recent progress in the development of zeolitic catalysts for the petroleum refining and petrochemical manufacturing industries. In: XU, R.; GAO, Z.; CHEN, J.; YAN, W. (eds). **From zeolites to porous MOF materials – The 40<sup>th</sup> anniversary of International Zeolite Conference**. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 54-65. (Studies in Surface Science and Catalysis, v.170).

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

DEL ROSSI, K. J.; DESSAU, R. M.; HUSS Jr, A.; KIRKER, G. W.; MARLER, D. O.; PARTRIDGE, R. D. **Process for the conversion of paraffins to olefins and/or aromatics and low acidity zeolite catalyst therefor**. US n. 5.019.664, 24 jan. 1990, 28 mai. 1991.

DÍAZ, U.; FORNÉS, V.; CORMA, A. On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 90, p. 73-80. 2006.

DU, H.; OLSON, D. H. Surface acidic properties of a MCM-22 zeolite: Collidine poisoning and hydrocarbon adsorption studies. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 395-400. 2002.

FECHETE, I.; WANG, Y.; VÉDRINE, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v. 189, p. 2-27. 2012.

- FEIJEN, E. J. P.; MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A. Zeolites and their mechanism of synthesis. In: WEITKAMP, J.; KARGE, H. G.; PFEIFER, H.; HOLDERICH, W. (eds). **Zeolites and related microporous materials**: state of the art 1994. Amsterdam: Elsevier, 1994. p. 3-21. (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 84).
- FLANIGEN, E. M. Zeolites and molecular sieves: an historical perspective. In: VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C.. (eds). **Introduction to zeolite science and practice**. Amsterdam: Elsevier, 2001. p. 11-35. (Studies in Surface Science and Catalysis, v.137).
- FRONTERA, P.; TESTA, F.; AIELLO, R.; CANDAMANO, S.; NAGY, J. B. Transformation of MCM-22(P) into ITQ-2: The role of framework aluminium. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 106, p. 107-114. 2007.
- GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, p. 131-142. 2013.
- GROEN, J. C.; JANSEN, J. C.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 13062-13065. 2004.
- GROEN, J. C.; PEFFER, L. A. A.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Mechanism of hierarchical porosity development in MFI zeolites by desilication: The role of aluminium as a pore-directing agent. **Chemistry – A European Journal**, v. 11, p. 4983-4994. 2005.
- GROEN, J. C.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 2121-2131. 2006.
- GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos**: um nanomundo ao serviço da catálise. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. 221 p.
- GÜRAY, I.; WARZYWODA, J.; BAÇ, N.; SACCO Jr., A. Synthesis of zeolite MCM-22 under rotating and static conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 31, p. 241-251. 1999
- HA, V. T. T.; TIEP, L. V.; MERIAUDEAU, P.; NACCACHE, C. Aromatization of methane over zeolite supported molybdenum: active sites and reaction mechanism. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 181, p. 283-290. 2002.
- HAO, J.; WANG, Y.; LIU, G. ZHANG, J.; LI, G.; MA, X. Synthesis of ITQ-2 zeolites and catalytic performance on n-dodecane cracking. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 22, p. 869-874. 2014.
- HE, Y. J.; NIVARTHY, G. S.; EDER, F.; SESHAN, K.; LERCHER, J. A. Synthesis, characterization and catalytic activity of the pillared molecular sieve MCM-36. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 25, p. 207-224. 1998.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. Disponível em:  
<<http://izasc.biw.kuleuven.be/fmi/xsl/IZA-SC/xrd.xsl>>. Acesso em: 10 Set. 2015.

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. 2000.

KIRSCHHOCK, C. E. A.; FEIJEN, E. J. P.; JACOBS, P. A.; MARTENS, J. A. Hydrothermal zeolites synthesis. In: ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J. (eds). **Handbook of Heterogeneous catalysis**. 2. ed. Rev. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. p. 160-178.

KRESGE, C. T.; ROTH, W. J.; SIMMONS, K. G.; VARTULI, J. C. **Cristalline oxide material**. US n. 5.229.341, 20 dez. 1991, 20 jul. 1993.

KUMAR, N.; BYGGNINGSBACKA, R.; KORPI, M.; LINDFORS, L.; SALMI, T. Synthesis and characterization of Pd-MCM-22 and Pt-SAPO-11 catalysts for transformation of n-butane to aromatic hydrocarbons. **Applied Catalysis A: General**, v. 227, p. 97-103. 2002.

KUMAR, G. S.; SARAVANAMURUGAN, S.; HARTMANN, M.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. Synthesis, characterization and catalytic performance of HMCM-22 of different silica to alumina ratios. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 272, p. 38-44. 2007.

LAREDO, G. C.; QUINTANA-SOLÓRZANO, R.; CASTILLO, J. J.; ARMENDÁRIZ-HERRERA, H.; GARCIA-GUTIERREZ, J. L. Benzene reduction in gasoline by alkylation with propylene over MCM-22 zeolite with different Brønsted/Lewis acidity ratios. **Applied Catalysis A: General**, v. 454, p. 37-45. 2013.

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. C.; STEUERNAGEL, S.; WOESSNER, D. E. Zeolite MCM-49: A three-dimensional MCM-22 analogue synthesized by in situ crystallization. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 3788-3798. 1996.

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

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, p. 201-219. 1998.

LEONOWICZ, M. E.; LAWTON, J. A.; LAWTON, S. L.; RUBIN, M. K. MCM-22: A molecular sieve with two independent multidimensional channel systems. **Science**, v. 264, p. 1910-1913. 1994.

LERCHER, J. A.; JENTYS, A. Application of microporous solids as catalysts. In: SCHÜTH, F.; SING, K.; WEITKAMP, J. (eds). **Handbook of Porous Solids**. V. 2. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. p. 1097-1155.



LI, Y.; XUE, B.; HE, X. Synthesis of ethylbenzene by alkylation of benzene with diethyl carbonate over parent MCM-22 and hydrothermally treated MCM-22. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 301, p. 106-113. 2009.

LIANG, J.; HU, X.; WANG, J.; REN, X.; YANG, X.; ZHU, J. Synthesis of acid-base bifunctional CaO/ITQ-2 zeolite catalyst for phosphorylation of dodecanol. **Catalysis Communications**, v. 69, p. 174-178. 2015.

LILLERUD, K. P.; RAEDER, J. H. On the synthesis of erionite-offretite intergrowth zeolites. **Zeolites**, v. 6, p. 474-483. 1986.

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

LÓNYI, F.; VALYON, J. On the interpretation of the NH<sub>3</sub> – TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 47, p. 293-301. 2001.

MACHADO, V.; ROCHA, J.; CARVALHO, A. P. MARTINS, A. Modification of MCM-22 zeolite through sequential post-synthesis treatments. Implications on the acidic and catalytic behavior. **Applied Catalysis A: General**, v. 445-446, p. 329-338. 2012.

MAO, R. L. V.; XIAO, S.; RAMSARAN, A.; YAO, J. Selective removal of silicon from zeolite frameworks using sodium carbonate. **Journal of Materials Chemistry**, v. 4, p. 605-610. 1994.

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

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

MASTERS, A. F.; MASCHMEYER, T. Zeolites – From curiosity to cornerstone. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, p. 423-438. 2011.

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. 2001.

MÉRIAUDEAU, P.; TUAN, V. A.; NGHIEM, V. T.; LEFEVBRE, F.; HÁ, V. T. Characterization and catalytic properties of hydrothermally dealuminated MCM-22. **Journal of Catalysis**, v. 185, p. 378-385. 1999.

MILLINI, R.; PEREGO, G.; PARKER Jr, W. O.; BELLUSSI, G.; CARLUCCIO, L. Layered structure of ERB-1 microporous borosilicate precursor and its intercalation properties towards polar molecules. **Microporous Materials**, v. 4, p. 221-230. 1995.

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.

MOKRZYCKI, L.; SULIKOWSKI, B.; OLEJNICZAK, Z. Properties of desilicated ZSM-5, ZSM-12, MCM-22 and ZSM-12/MCM-41 derivatives in isomerization of  $\alpha$ -Pinene. **Catalysis Letters**, v. 127, p. 296-303. 2009.

NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; LIU, X.; LI, X.; VITIDSANT, T.; FUJIMOTO, K. An active and selective production of gasoline-range hydrocarbons over bifunctional Co-based catalysts. **Fuel**, v. 86, p. 50-59. 2007.

NA, K.; CHOI, M.; RYOO, R. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 166, p. 3-19. 2013.

NISHI, K.; THOMPSON, R. W. Synthesis of classical zeolites. In: SCHUTH, F.; SING, K.; WEITKAMP, J. (eds). **Handbook of porous solids**. V. 2. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. p. 736-814.

OKUMURA, K.; HASHIMOTO, M.; MIMURA, T.; NIWA, M. Acid properties and catalysis of MCM-22 with different Al concentrations. **Journal of catalysis**, v. 206, p. 23-28. 2002.

PAWLESA, J.; BEJBLOVÁ, M.; SOMMER, L.; BOUZGA, A. M.; STÖCKER, M.; ČEJKA, J. Synthesis, modification and characterization of MWW framework topology materials. In: XU, R.; GAO, Z.; CHEN, J.; YAN, W. (eds). **From zeolites to porous MOF materials – The 40<sup>th</sup> anniversary of International Zeolite Conference**. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 610-615. (Studies in Surface Science and Catalysis, v.170).

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. Zeolites: a primer. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (eds). **Handbook of zeolite science and technology**. New York: Marcel Dekker, 2003. p. 1-17.

PRIETO, G.; MARTÍNEZ, A.; CONCEPCIÓN, P.; MORENO-TOST, R. Cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch synthesis: structural and in situ spectroscopic characterisation on reverse micelle-synthesised Co/ITQ-2 model catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 266, p. 129-144. 2009.

PUPPE, L.; WEISSER, J. **Crystalline aluminosilicate PSH-3 and its process of preparation**. US n. 4.439.409, 13 abr. 1982, 27 mar. 1984.

RAVISHANKAR, R.; SEN, T.; RAMASWAMY, V.; SONI, H. S.; GANAPATHY, S.; SIVASANKER, S. Synthesis, characterization and catalytic properties of zeolite PSH-3/MCM-22. In: WEITKAMP, J.; KARGE, H. G.; PFEIFER, H.; HÖLDERICH, W. (eds). **Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994**. Amsterdam: Elsevier, 1994. p. 331-338. (Studies in Surface Science and Catalysis, v.84).

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.

RODRIGUES, M. V. **Estudo da acessibilidade aos sítios ativos e desativação na desidratação do glicerol utilizando catalisadores zeolíticos lamelares**. 2014. 91 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo, 2014.

ROTH, W. J.; VARTULI, J. C. Preparation of exfoliated zeolites from layered precursors: The role of pH and nature of intercalating media. In: SAYARI, A.; JARONIEC, M. (eds). **Nanoporous Materials III, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Symposium on Nanoporous Materials**.. Amsterdam: Elsevier, 2002. p. 273-279. (Studies in Surface Science and Catalysis, v.141).

ROTH, W. J. Synthesis of delaminated and pillared zeolitic materials. In: ČEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHUTH, F. (eds). **Introduction to zeolite science and practice**. 3. ed. Rev. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 221-239. (Studies in Surface Science and Catalysis, v.168).

ROTH, W. J.; DORSET, D. L. Expanded view of zeolites structures and their variability based on layered nature of 3-D frameworks. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, p. 32-36. 2011.

ROTH, W. J.; CHLUBNÁ, P.; KUBU, M.; VITVAROVÁ, D. Swelling of MCM-56 and MCM-22P with a new medium – surfactant – tetramethylammonium hydroxide mixtures. **Catalysis Today**, v. 204, p. 8-14. 2013.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. **Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications**. 2<sup>a</sup> ed. Amsterdam: Elsevier, 2014. 626 p.

RUBIN, M. K.; CHU, P. **Composition of synthetic porous crystalline material, its synthesis and use**. US n. 4.954.325, 6 out. 1988, 4 set. 1990.

SANDOVAL-DÍAZ, I.; GONZÁLEZ-AMAYA, J.; TRUJILLO, C. General aspects of zeolite acidity characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 215, p. 229-243. 2015.

SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M.; PIZARRO, P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 4004-4035. 2013.

SILVA, A. A. S. **Síntese e caracterização de catalisadores de ferro e cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos**. 2004. 229 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.

STÖCKER, M. Gas phase catalysis by zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, p. 257-292. 2005

SUZUKI, Y.; WAKIHARA, T.; ITABASHI, K.; OGURA, M.; OKUBO, T. Cooperative effect of sodium and potassium cations on synthesis of ferrierite. **Topics in Catalysis**, v. 52, p. 67-74. 2009.

SZOSTAK, R. **Molecular sieves**: principles of synthesis and identification. London: ITP, 1998. 358p.

TAKULDAR, A. K.; BHATTACHARYYA, K. G.; BABA, T.; ONO, Y. 1-hexene isomerization and n-hexane cracking over HMCM-22. **Applied Catalysis A: General**, v. 213, p. 239-245. 2001.

TOSHEVA, L.; VALTCHEV, V. P. Nanozeolites: synthesis, crystallization mechanism and applications. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 2494-2513. 2005.

UNVERRICHT, S.; HUNGER, M.; ERNST, S.; KARGE, H. G.; WEITKAMP, J. Zeolite MCM-22: Synthesis, dealumination and structural characterization. In: WEITKAMP, J.; KARGE, H. G.; PFEIFER, H.; HÖLDERICH, W. (eds). **Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994**. Amsterdam: Elsevier, 1994. p. 37-44. (Studies in Surface Science and Catalysis, v.84).

VAN MILTENBURG, A.; PAWLESA, J.; BOUGZA, A. M.; ŽILKOVÁ, N.; ČEJKA, J.; STÖCKER, M. Alkaline modification of MCM-22 to a 3D interconnected pore system and its application in toluene disproportionation and alkylation. **Topics in Catalysis**, v. 52, p. 1190-1202. 2009.

VAN MILTENBURG, A.; DE MÉNORVAL, L. C.; STÖCKER, M. Characterization of the pore architecture created by alkaline treatment of HMCM-22 using  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectroscopy. **Catalysis Today**, v. 168, p. 57-62. 2011.

VERBOEKEND, D.; CHABANEIX, A. M.; THOMAS, K.; GILSON, J.; PÉREZ-RAMÍREZ. Mesoporous ZSM-22 zeolite obtained by desilication: peculiarities associated with crystal morphology and aluminium distribution. **CrystEngComm**, v. 13, p. 3408-3416. 2011.

VERNIMMEN, J.; MEYNEN, V.; COOL, P. Synthesis and catalytic applications of combined zeolitic/mesoporous materials. **Beilstein Journal of nanotechnology**, v. 2, p. 785-801. 2011.

VUONO, D.; PASQUA, L.; TESTA, F.; AIELLO, R.; FONSECA, A.; KORÁNYI, T. I.; NAGY, J. B. Influence of NaOH and KOH on the synthesis of MCM-22 and MCM-49 zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 97, p. 78-87. 2006.

WANG, J.; TU, X.; HUA, W.; YUE, Y.; GAO, Z. Role of the acidity and porosity of MWW-type zeolites in liquid-phase reaction. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, p. 82-90. 2011.

WANG, Y.; YOKOI, T.; NAMBA, S.; KONDO, J. N.; TATSUMI, T. Catalytic cracking of n-hexane for producing propylene on MCM-22 zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 192-202. 2015.

- WEISZ, P. B.; FRILETTE, V. J. Intracrystalline and molecular-shape selective catalysis by zeolite salts. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 64, p. 382. 1960.
- WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, p. 175-188. 2000.
- WU, Y.; REN, X.; LU, Y.; WANG, J. Crystallization and morphology of zeolite MCM-22 influenced by various conditions in the static hydrothermal synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 112, p. 138-146. 2008.
- WU, Y.; REN, X.; WANG, J. Facile synthesis and morphology control of zeolite MCM-22 via a two-step sol-gel route with tetraethyl orthosilicate as silica source. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, p. 773-779. 2009.
- 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.
- XING, E.; GAO, X.; XIE, W.; ZHANG, F.; MU, X.; SHU, X. Temperature-controlled phase transfer hydrothermal synthesis of MWW zeolites. **RSC Advances**, v. 4, p. 24893-24899. 2014.
- XING, E.; SHI, Y.; XIE, W.; ZHANG, F.; MU, X.; SHU, X. Synthesis, characterization and application of MCM-22 zeolites synthesized via conventional HMI route and temperature-controlled phase transfer hydrothermal synthesis. **RSC Advances**, v. 5, p. 8514-8522. 2015.
- YANG, P.; SHANG, Y.; YU, J.; WANG, J.; ZHANG, M.; WU, T. One-step synthesis of methyl isobutyl ketone from acetone over Pd/MCM-22 zeolites. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 272, p. 75-83. 2007.
- YANG, S. T.; KIM, J. Y.; KIM, J.; AHN, W. S. CO<sub>2</sub> capture over amine-functionalized MCM-22, MCM-36 and ITQ-2. **Fuel**, v. 97, p. 435-442. 2012.
- YANG, J.; CHU, J.; WANG, J.; YIN, D.; LU, J.; ZHANG, Y. Synthesis and catalytic performance of hierarchical MCM-22 zeolite aggregates with the assistance of carbon particles and fluoride ions. **Chinese Journal of catalysis**, v. 35, p. 49-57. 2014.
- YIN, X.; CHU, N.; YANG, J.; WANG, J.; LI, Z. Synthesis of the nanosized MCM-22 zeolite and its catalytic performance in methane dehydro-aromatization reaction. **Catalysis communications**, v. 43, p. 218-222. 2014.
- YU, J. Synthesis of zeolites. In: ĆEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHUTH, F. **Introduction to zeolite science and practice**. 3. ed. Rev. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 39-103. (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 168).
- ZHANG, Y.; XING, H.; YANG, P.; WU, P.; JIA, M.; SUN, J.; WU, T. Alkylation of benzene with propylene over MCM-36: A comparative study with MCM-22 zeolite synthesized from the same precursors. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 60, p. 45-52. 2007.

ZONES, S. I.; HOLTERMANN, C.; INNES, R. A.; PECORARO, T. A.; SANTILLI, D. S.; ZIEMER, J. N. **Zeolite SSZ-25**. US n. 4.826.667, 17 fev. 1987, 2 mai. 1989.

ZONES, S. I. Translating new materials discoveries in zeolite research to commercial manufacture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 144, p. 1-8. 2011