

## Estudo do efeito da redução do direcionador estrutural HMI na síntese estática da zeólita MCM-22

R. C. N. Leite<sup>1\*</sup>, E. R. F. dos Santos<sup>2</sup>, M. G. F. Rodrigues<sup>2</sup>, M. L. P. da Silva<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande  
Avenida Aprígio Veloso, 882, CEP 58.429-140, Campina Grande – Paraíba

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia de Química – Universidade Federal de Campina Grande  
Avenida Aprígio Veloso, 882, CEP 58.429-140, Campina Grande – Paraíba

<sup>3</sup>Departamento de Engenharia Química – UFERSA/DACS

BR 110 - Km 47, Bairro Pres. Costa e Silva, CEP 59.625-900-Mossoró – Rio Grande do Norte

(Recebido em 18/05/2012; revisado em 03/12/2012; aceito em 01/05/2013)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

O desafio e originalidade deste trabalho é diminuir os impactos ambientais gerados na síntese estática das zeólitas MCM-22, buscando rotas alternativas para uma metodologia prática e simples de preparação e menor custo. Este trabalho tem por objetivo reduzir o teor de direcionador HMI (100, 50 e 0%) e avaliar a estabilidade hidrotérmica a 800°C/5 h das zeólitas MCM-22. As zeólitas MCM-22 foram sintetizadas preparando-se inicialmente os precursores, que foram caracterizados por DRX e EDX, e calcinados a 650°C/7h obtendo-se as zeólitas Na-MCM-22, as quais foram caracterizadas por DRX, EDX e Adsorção Física de N<sub>2</sub> (método B.E.T.). Uma parcela destas zeólitas foi submetida ao teste da estabilidade hidrotérmica e caracterizada por DRX, EDX e Adsorção Física de N<sub>2</sub>. Os DRX's das amostras cristalizadas com mudança do direcionador HMI (100 e 50%) confirmaram a presença da MCM-22 como única fase. Os EDX's confirmaram que os materiais apresentaram razões SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> características da estrutura MCM-22. A adsorção física de N<sub>2</sub> mostrou que as zeólitas Na-MCM-22 apresentaram características texturais típicas, com isotermas do tipo I e histerese H3. Com base nos testes de estabilidade hidrotérmica concluiu-se que as zeólitas Na-MCM-22 possui estabilidade as condições estudadas.

**Palavras-chave:** Zeólita MCM-22; teor de direcionador; estabilidade hidrotérmica.

### Abstract:

The challenge and originality of this work is to reduce the environmental impacts caused static in the synthesis of MCM-22 zeolites, seeking alternative routes to a simple and practical methodology of preparation and lower cost. It is proposed to reduce the content of driver HMI (100, 50 and 0%) and assess the hydrothermal stability at 800°C/5h of the MCM-22 zeolites. The MCM-22 zeolites were synthesized initially preparing the precursors, which were characterized by XRD and EDX, and calcined at 650 °C/7h obtaining Na-MCM-22 zeolites, which were characterized by XRD , EDX and N<sub>2</sub> adsorption (BET method). A portion of these zeolites was tested for hydrothermal stability and characterized by XRD, EDX and physical adsorption of N<sub>2</sub>. The XRD's of the samples crystallized with change of the levels of HMI driver (100 and 50%) confirmed the presence of MCM-22 as a single phase. The EDX's confirmed that the materials presented reasons SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> characteristics of MCM-22 structure. The physical adsorption of N<sub>2</sub> showed that the Na-MCM-22 zeolites showed textural characteristics typical of type I isotherms with hysteresis H3. Based on the hydrothermal stability tests concluded that the Na-MCM-22 zeolites showed good stability.

**Keywords:** MCM-22 Zeolite; content template; hydrothermal stability.

### 1. Introdução

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, estruturados em redes tridimensionais constituídas por tetraedros TO<sub>4</sub> (T = Si,

Al, ...) contendo um átomo central T cercado de quatro átomos de oxigênio em seus vértices [1].

O grande interesse na obtenção de novas zeólitas está relacionado, principalmente as aplicações industriais, como

\*Email: [romulo\\_fas@yahoo.com.br](mailto:romulo_fas@yahoo.com.br) (R. C. N. Leite)

adsorventes e catalisadores no refino de petróleo, petroquímica, síntese orgânica e química fina [2].

São dirigidos esforços na síntese, buscando compreender entre outros aspectos a função do agente direcionador estrutural, na tentativa de conseguir a forma desejada destes materiais [3]. Na busca de novas rotas de sínteses, é interessante obter as fases zeolíticas com menor tempo e mínimas quantidades de reagentes, principalmente os direcionadores orgânicos, que são de alto custo e geralmente muito tóxicos [4].

As zeólitas são classificadas por meio de um código de três letras, pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), baseado apenas na estrutura [5]. Como exemplo tem-se a MCM-22 [6].

Em 1990 a MCM-22 (MWW, código IZA) [7] foi sintetizada pela primeira vez por pesquisadores da Mobil Oil Corporation [8]. A quantidade do direcionador estrutural orgânico, hexametilenoimina (HMI) é o fator que afeta o custo e a qualidade do produto final da mesma, pois é o reagente mais oneroso [9,10]. Esta zeólita pode ser utilizada como catalisador na conversão de parafinas em olefinas e compostos aromáticos, nos processos de craqueamento, de isomerização e de alquilação [11].

A MCM-22 é uma das estruturas zeolíticas mais interessantes sintetizadas até o presente momento [12], cuja porosidade complexa e incomum é devido à presença de dois tipos de poros, médios e grandes [13]. Outra característica interessante é que esta se cristaliza primeiramente como um precursor lamelar, denominado MCM-22 (P), que quando submetido à calcinação sofre a desidroxilação entre as folhas em camadas, para gerar a estrutura tridimensional, assim chamada de MWW, Figura 1, [6].

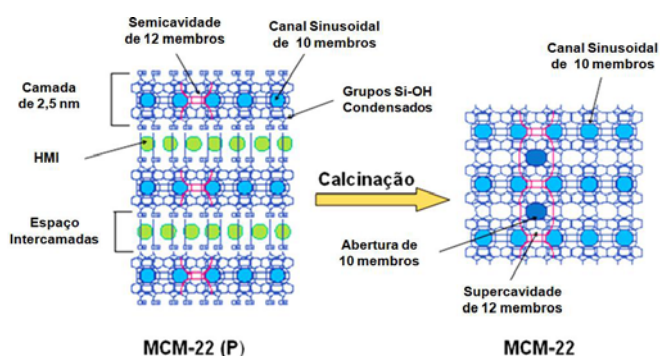


Figura 1. Representação esquemática estrutural da zeólita MCM-22. Adaptado de [14].

A estrutura tridimensional MCM-22 [14-16] é constituída por dois sistemas de poros independentes que não se cruzam, ambos acessíveis através de aberturas de 10 membros [6-12,16,17]. Um formado por canais sinusoidais bidimensionais de 10 membros, já presente no precursor [6-7,18,19]. O outro,

tridimensional, formado pelo empilhamento das camadas lamelares, onde se encontram os canais sinusoidais, leva a formação das supercavidades cilíndricas de 12 membros [20], interconectadas por canais retos e oblíquos [6,7,21,22].

Sob os aspectos econômicos e ecológicos, torna-se imprescindível o desenvolvimento de zeólitas com baixo custo operacional, mantendo-se a qualidade do produto final. Tal desenvolvimento na ausência ou com o mínimo teor de direcionador orgânico veio a acrescentar uma nova visão sobre o processo de preparação de zeólitas de alto desempenho. Apesar da existência de algumas pesquisas nesse sentido, verifica-se, por outro lado, que ainda é escasso a investigação/caracterização desses materiais na ausência de direcionadores orgânicos.

Em vista do exposto é importante o estudo da síntese das zeólitas MCM-22, principalmente buscando rotas mais econômicas. Nesse trabalho, a ênfase é dada a preparação através de síntese hidrotérmica estática na ausência ou mínimo teor possível de direcionador orgânico estrutural HMI.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Síntese Estática dos Materiais Precursores e Zeolíticos MCM-22

A síntese estática dos precursores MCM-22 (P) foi realizada pela modificação da literatura [8, 23]. 1,930 g de NaOH (97% Merck) e 3,110 g de NaAlO<sub>2</sub> (56% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 37% Na<sub>2</sub>O, Carlo Erba) foram dissolvidos em 415 g de água deionizada. A HMI (99% Aldrich) foi adicionada gota a gota por 40 minutos. 30,7 g de sílica (Aerosil 200, Degussa) foram adicionados por 30 minutos. Após 30 minutos de agitação, à temperatura ambiente, o gel resultante foi introduzido em autoclaves e aquecido em estufa a 150°C/10 dias. Depois de resfriar as autoclaves em água fria, o material resultante foi lavado e centrifugado até um pH ≤ 9 e seco a 70°C/ 12 horas. Referencia-se como 100% HMI o precursor preparado pela adição de 25,4000 g de HMI à mistura reacional descrita acima segundo [23]. Para um maior esclarecimento são apresentados na Tabela 1 todos os percentuais de HMI, com suas respectivas quantidades em gramas.

Tabela 1. Nomenclaturas das amostras e seus respectivos percentuais do direcionador HMI.

MCM-22 (P)	% de HMI
100% HMI	100% (25,4000 g)
50% HMI	50% (12,7000 g)
0% HMI	50% (0,0000 g)

Os precursores, contendo 1,000 g, foram calcinados resultando nas zeólitas Na-MCM-22. O processo ocorreu em um forno mufla (650 °C/7h a 5 °C/min), para remover água e material orgânico do qual os precursores são constituídos.

O procedimento de calcinação adotado apresenta um grande diferencial em relação aos procedimentos convencionais, uma vez que dispensa a utilização de gases para a queima do material orgânico, reduzindo os custos operacionais.

## 2.2. Estabilidade hidrotérmica das zeólitas Na-MCM-22

Uma parcela de cada amostra na forma sódica (Na-MCM-22) foi submetida ao teste de estabilidade hidrotérmica em um forno mufla a 800 °C/5 horas em atmosfera rica em vapor de água (Figura 2). A mufla foi aquecida a partir da temperatura ambiente até 800 °C, totalizando um tempo de ~ 30 minutos permanecendo nesta temperatura por um período de 5 horas.



Figura 2. Esquema montado para a realização do teste de estabilidade hidrotérmica 800°C/5h.

## 2.3. Caracterização das amostras MCM-22

Difração de Raios X (DRX): método do pó, em difratômetro Shimadzu XRD-6000: radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 graus e tempo por passo de 1,000 s, ângulo  $2\theta$  percorrido de 3 a 50°. Os parâmetros de rede e o volume da cela unitária foram determinados aplicando-se respectivamente as Equações 1, 2 e 3 [24], sabendo-se que a cela unitária da MCM-22 pertence ao sistema cristalino hexagonal [25-26- 27], em que os parâmetros  $a = b \neq c$ :

$$d = 1,541838 \cdot \frac{1}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

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

$$V = 0,866 \cdot a^2 \cdot c \quad (3)$$

onde:  $d(hkl)$ : distância entre os planos de índice  $(hkl)$ ;  $(hkl)$ : índices do plano cristalográfico ou índices de Miller;  $(a, b, c)$ : parâmetros de rede; e  $V$ : volume de cela unitária.

Espectrometria de Raios X por energia dispersiva (EDX): determinação da composição química em termos semiquantitativos, em espectrômetro de raios X por energia dispersiva - EDX-720 Shimadzu.

Capacidade de adsorção física de  $\text{N}_2$  (método de BET): adsorção física de  $\text{N}_2$  à -196 °C em equipamento Micromeritics, ASAP 2020 (Surface Area And Porosity Analyze) pela técnica de BET. O volume de microporos e a área superficial externa foram estimados através da técnica de t-plot.

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1. Difração de raios X

Os precursores MCM-22 (P) são constituídos por lamelas intercaladas por moléculas do direcionador orgânico HMI [14,16], resultando na formação dos picos indexados como  $(001)$  e  $(002)$  [15,28].

As amostras precursoras com 100 e 50% HMI são comparados na Tabela 2, através de suas posições angulares ( $2\theta$ ), distâncias interplanares ( $d(\text{Å})$ ) e intensidades relativas ( $I/I_0$ ). Os resultados do material com 0% HMI não são apresentados, uma vez que o mesmo resultou na formação de fases amorfas.

Tabela 2. Comparação dos picos de Raios X dos precursores com diferentes teores de HMI (100 e 50%).

Picos hkl	MCM-22 (P) 100% HMI			MCM-22 (P) 50% HMI		
	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{Å})$	$I/I_0$	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{Å})$	$I/I_0$
(001)	3,23	27,34	32,26	3,34	26,45	31,66
(002)	6,72	13,16	41,02	6,83	12,93	35,98
(100)	7,19	12,30	50,50	7,20	12,28	56,62
(101)	7,92	11,16	31,58	7,97	11,08	56,76
(102)	9,73	9,09	26,43	9,73	9,10	27,89
(111)	12,88	6,87	18,24	12,89	6,87	18,69
(201)	14,74	6,01	15,84	14,79	5,99	19,25
(202)	15,96	5,55	15,58	15,92	5,57	23,71
(300)	20,14	4,41	39,94	20,24	4,39	43,51
(300)	22,65	3,93	53,25	22,70	3,92	65,97
(220)	25,02	3,56	42,53	25,05	3,56	42,12
(310)	26,04	3,42	100,00	26,07	3,42	100,00
(310)	26,46	3,37	45,82	26,49	3,36	41,14
(320)	29,19	3,06	18,53	29,23	3,05	23,01

É possível observar que os precursores com 100 e 50% HMI foram obtidos com características estruturais bem aproximadas. A formação dos mesmos foi comprovada por seus difratogramas de raios X apresentados na Figura 3, os quais estão em concordância com a literatura [12,15,18,25,29-33], comprovando trata-se dos precursores da zeólita MCM-22 como fases puras e cristalinas. O precursor com 0% HMI também é apresentado (Figura 3).

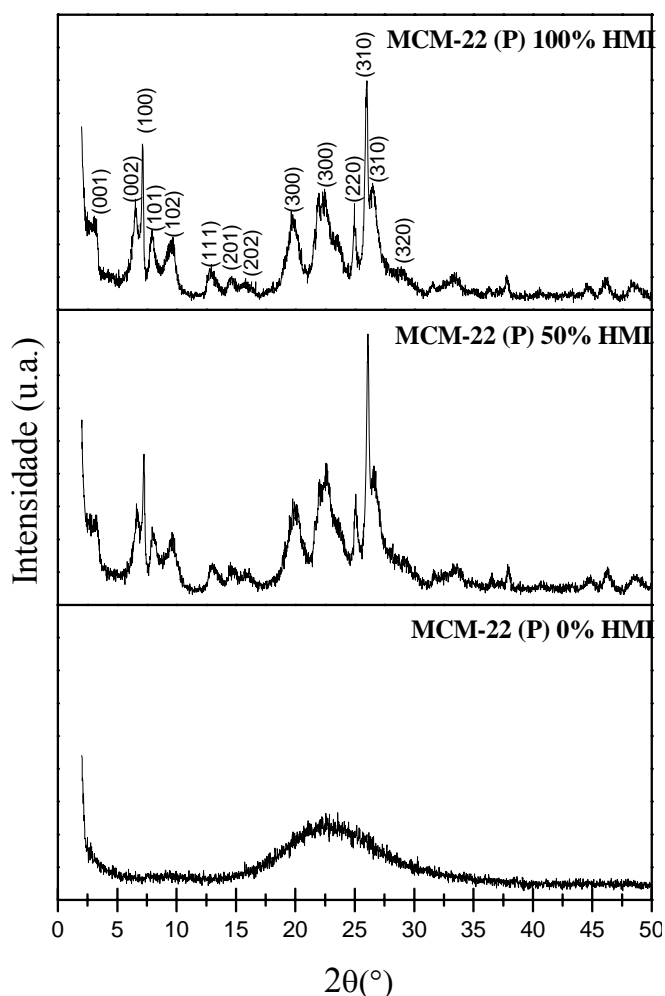


Figura 3. Difratomogramas dos precursores com diferentes teores de HMI (100, 50 e 0%).

A zeólita MCM-22 é formada a partir da calcinação de seu precursor [34]. As diferenças nos DRX's dos materiais precursores e zeolíticos resultam da condensação dos grupos hidroxila (OH) constituintes das camadas lamelares durante a calcinação [26]. Destacam-se duas regiões de distinção entre estes materiais: a primeira entre  $2\theta = 12-25^\circ$ , onde a zeólita caracteriza-se por picos agudos e separados, e a segunda ocorre entre  $2\theta = 26$  e  $29^\circ$  [25,26].

Tais mudanças estruturais podem ser observadas nos difratogramas das zeólitas Na-MCM-22 obtidas. Os picos da difração desses materiais são comparados (Tabela 3) através de suas posições angulares, distâncias interplanares e intensidades relativas. Os resultados do material com 0% HMI não são apresentados, uma vez que o mesmo apresentou-se como fase amorfa mesmo após a calcinação.

Assim como nos materiais precursores, observam-se valores similares das posições angulares, distâncias interplanares e intensidades relativas para os materiais zeolíticos Na-MCM-22 com 100 e 50% HMI. A formação das zeólitas em sua forma sódica (Na-MCM-22) foi comprovada

pelos difratogramas de raios X (Figura 4), os quais estão em concordância com os trabalhos relatados na literatura [11,12,15,18,25,31-36], comprovando tratar-se das zeólitas Na-MCM-22, como fases puras e cristalinas. A amostra com 0% HMI também é apresentada (Figura 4).

Tabela 3. Comparação dos picos de raios X das zeólitas com diferentes teores de HMI (100 e 50%).

Picos	Na-MCM-22 100% HMI			Na-MCM-22 50% HMI			
	hkl	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0$
(100)		7,15	12,36	60,24	7,11	12,44	95,02
(101)		7,92	11,16	38,16	7,96	11,10	108,07
(102)		9,91	8,93	36,89	9,95	8,89	61,96
(111)		12,87	6,88	20,14	12,84	6,89	25,77
(201)		14,30	6,19	36,51	14,31	6,19	61,55
(202)		15,94	5,56	25,62	15,92	5,57	39,19
(212)		20,20	4,40	41,83	20,25	4,39	40,02
(301)		21,90	4,06	54,12	21,87	4,06	48,64
(302)		22,69	3,92	68,43	23,06	3,86	74,18
(214)		23,73	3,75	47,19	23,79	3,74	63,02
(220)		24,99	3,56	44,24	24,97	3,57	37,07
(310)		26,02	3,42	100,00	26,02	3,42	100,00
(312)		26,99	3,30	41,62	26,96	3,31	34,99
(117)		27,86	3,20	34,99	27,88	3,20	34,76

As mudanças estruturais resultantes da calcinação, onde os picos indexados como (001) e (002) presentes nos precursores são ausentes em todas as amostras zeolíticas obtidas com diferentes teores de HMI (100 e 50%), puderam ser observadas na Figura 4. Observa-se um ganho de intensidade e uma melhor resolução de todos os picos após a calcinação. A amostra com 0% HMI apresentou-se como material amorfo, uma vez que seu respectivo precursor não apresentou de cristalização.

Os picos (001) e (002), que desapareceram durante a calcinação, se tornaram pontiagudos e sobrepostos ao pico (100), enquanto outros picos, indexados como (h00) e (hk0), permanecem praticamente inalterados [15,16,30,32,37,38].

As zeólitas Na-MCM-22, submetidas ao teste de estabilidade hidrotérmica a  $800^\circ\text{C}/5$  horas, com 100 e 50% HMI, obtidas são comparadas na Tabela 4. O material com 0% HMI não foi submetido ao referido teste, uma vez que resultou na formação de fases amorfas.

Semelhantemente ao que foi observado por [39], o número, as posições angulares e as distâncias interplanares dos picos das amostras Na-MCM-22, submetidas ao teste de estabilidade hidrotérmica, com 100 e 50% HMI (Tabela 4) não sofreram mudanças significativas. Entretanto, observa-se uma ligeira diminuição das intensidades dos picos, por meio de uma comparação dos difratogramas dessas amostras antes e após o referido teste (Figuras 4 e 5).

Tabela 4. Comparação dos picos de raios X das zeólitas com diferentes teores de HMI (100 e 50%), submetidas ao teste de estabilidade hidrotérmica a 800 °C.

Picos	Na-MCM-22 100% HMI			Na-MCM-22 50% HMI		
	hkl	2 $\theta$ (°)	d(Å)	I/I <sub>0</sub>	2 $\theta$ (°)	d(Å)
(100)	7,13	12,40	100,00	7,15	12,36	84,23
(101)	7,94	11,13	68,86	7,90	11,19	100,00
(102)	10,00	8,85	62,55	10,04	8,81	50,36
(111)	12,84	6,90	25,54	12,89	6,87	20,29
(201)	14,32	6,18	54,57	14,34	6,18	46,86
(202)	15,98	5,55	34,73	15,95	5,56	30,80
(212)	20,24	4,39	47,04	20,29	4,38	32,55
(301)	21,91	4,06	61,10	21,90	4,06	38,25
(302)	22,75	3,91	71,74	23,04	3,86	58,10
(214)	23,84	3,73	50,03	23,84	3,73	49,93
(220)	24,99	3,56	43,28	24,99	3,56	29,49
(310)	26,05	3,42	87,58	26,07	3,42	69,64
(312)	27,01	3,30	37,51	26,98	3,30	29,05
(117)	27,95	3,19	35,30	27,95	3,19	24,09

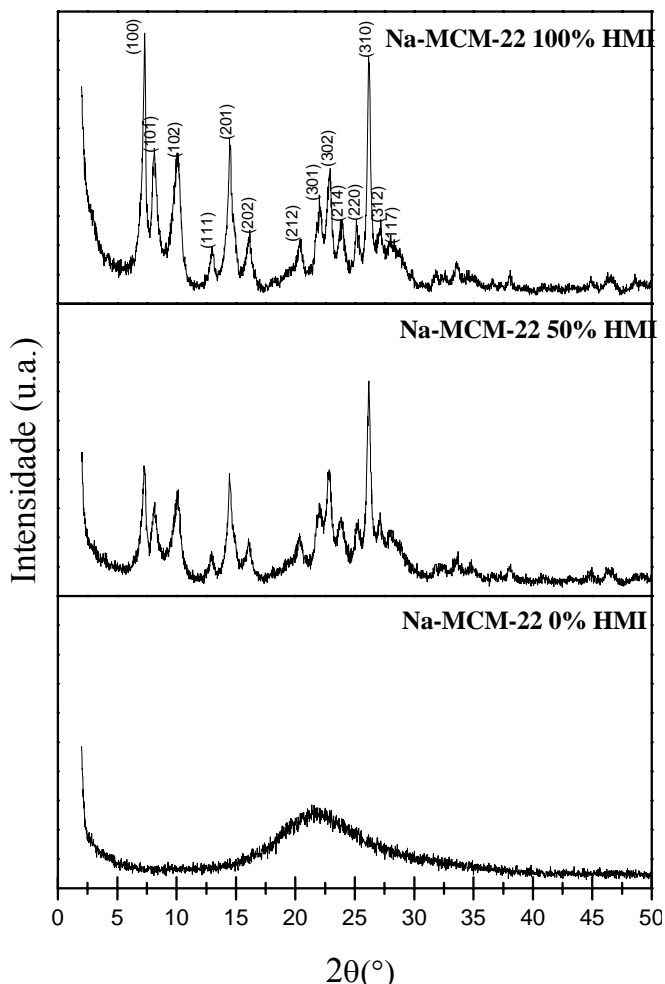


Figura 4. Difratogramas das zeólitas com diferentes teores de HMI (100, 50 e 0%).

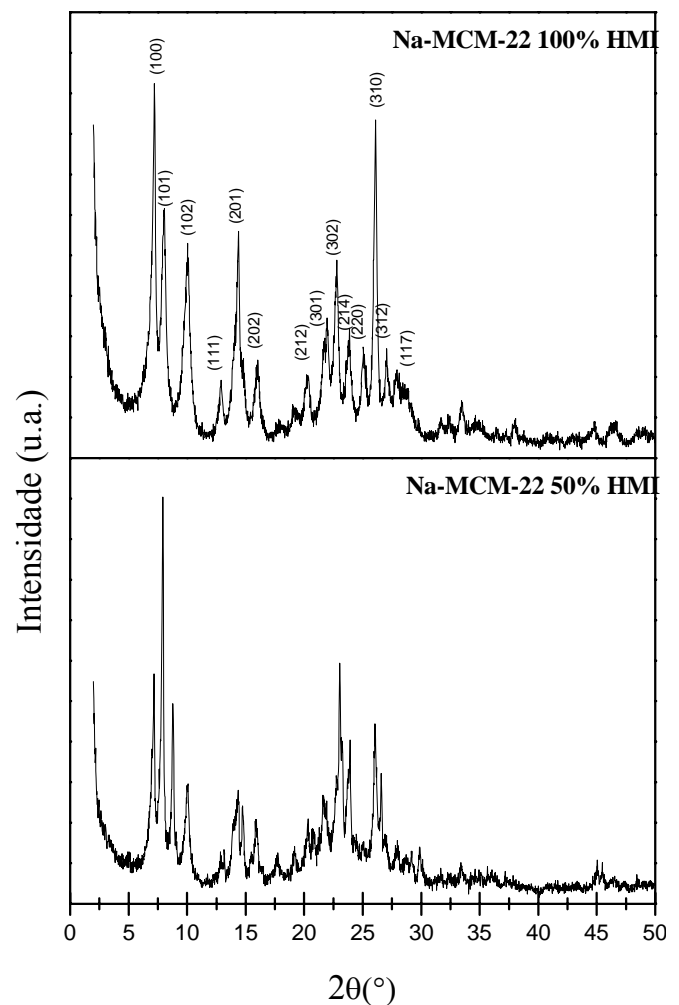


Figura 5. Difratogramas das zeólitas, após o teste de estabilidade hidrotérmica a 800 °C, com diferentes teores de HMI (100 e 50%).

Os parâmetros cristalográficos ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ) da cela unitária da MCM-22 pertencem ao sistema cristalino hexagonal [25-26-27], em que os parâmetros  $a = b \neq c$  [24]. Por meio da determinação desses parâmetros, antes e após a calcinação, é possível comprovar uma redução no parâmetro  $c$  [16-40-41], mantendo-se  $a$  praticamente constante, devido à partes estruturais das camadas já existentes no precursor serem essencialmente inalteradas após a calcinação. Contudo, a diminuição no parâmetro  $c$  sugere que as camadas no material calcinado estão mais intimamente unidas [40].

As mudanças estruturais relacionadas distinguindo os materiais precursores e zeolíticos MCM-22 foram confirmadas para os respectivos materiais preparados. Na Tabela 5 são apresentados os parâmetros cristalográficos, obtidos via difração de raios X, dos materiais precursores e zeolíticos (antes e após o teste de estabilidade hidrotérmica a 800 °C).

A partir dos parâmetros de rede encontrados (Tabela 5), foi possível a realização dos cálculos dos volumes da cela unitária por meio da Equação (2), que é específica para

materiais com simetria hexagonal. Os valores obtidos para os materiais obtidos apresentam-se similares aos relatados na literatura [25,34]. Pequenas mudanças nos difratogramas de uma zeólita calcinada tais como um estreitamento dos picos, variações dos parâmetros da cela unitária, podem ser atribuídas à eliminação do direcionador estrutural HMI [15,16,30,42].

Tabela 5. Parâmetros cristalográficos dos precursores e zeólitas (antes e após o teste de estabilidade hidrotérmica a 800 °C) com diferentes teores de HMI (100 e 50%).

Amostras	Parâmetros de rede (nm)		Volume da cela unitária (nm) <sup>3</sup>
	a = b	c	
Precursores			
100% HMI	1,4197	2,7018	4,7163
50% HMI	1,4233	2,6003	4,5620
Zeólitas antes do teste			
100% HMI	1,4263	2,5425	4,4791
50% HMI	1,4297	2,4680	4,3687
Zeólitas após o teste			
100% HMI	1,4273	2,5047	4,4188
50% HMI	1,4252	2,5040	4,4048

Por meio dos resultados apresentados na Tabela 5 é possível comprovar que o teste de estabilidade hidrotérmica a 800 °C não afetou a estrutura das zeólitas Na-MCM-22.

### 3.2. Análise química através do espectrômetro de raios X por energia dispersiva (EDX)

Os precursores MCM-22 (P) são constituídos por monocamadas de um aluminossilicato [3]. A MCM-22 é definida como uma zeólita sintética com elevada quantidade de sílica [40,43]. Quando a HMI é utilizada como agente direcionador, uma razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 7 e 25 pode ser encontrada [44]. Para a síntese da MCM-22 uma escala muito estreita da razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 10 e 25 foi apropriada para sua síntese como fase pura. Sob condições aperfeiçoadas de síntese, essa escala pode ser ampliada entre 7,5 e 40 [45].

Estes fatos podem ser comprovados através dos dados apresentados na Tabela 6 para precursores e zeólitas (antes e após o teste de estabilidade hidrotérmica a 800 °C).

Por meio da Tabela 6 é possível confirmar que os precursores e zeólitas apresentaram alto teor de sílica (SiO<sub>2</sub>) e baixo teor de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em suas respectivas estruturas, o que lhes confere uma razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> característico da estrutura MCM-22. É possível verificar, que após a calcinação houve uma pequena redução das razões SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para as zeólitas. Este fato encontra-se em acordo com a literatura [11,15,46].

Os resultados de EDX das zeólitas com 100 e 50% HMI, submetidas ao teste de estabilidade hidrotérmica, comprovam que tal processo não afeta significativamente suas composições químicas.

Os percentuais de impurezas presentes na composição química dos materiais obtidos são equivalentes às impurezas presentes em alguns dos seus reagentes iniciais, vidrarias, destacando-se os percentuais acima de 0,800 e 1,000% que são relacionados especificamente ao equipamento de EDX utilizado.

Tabela 6. Composição química dos precursores e zeólitas (antes e após o teste de estabilidade hidrotérmica a 800 °C) com diferentes teores de HMI (100 e 50%).

Amostras	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impurezas (%)
Precursores				
100% HMI	92,74	7,17	12,93	0,082
50% HMI	90,47	8,27	10,93	1,246
Zeólitas antes do teste				
100% HMI	90,60	8,58	10,55	0,807
50% HMI	90,40	8,36	10,81	1,230
Zeólitas após o teste				
100% HMI	90,26	8,38	10,77	1,356
50% HMI	90,64	8,55	10,60	0,807

### 3.3. Capacidade de adsorção física de N<sub>2</sub> (método de BET)

A zeólita MCM-22 cristaliza-se como placas (lamelas) de espessura muito fina [25] resultando numa elevada área superficial externa facilmente acessível [47,48].

As zeólitas Na-MCM-22, antes e após o teste de estabilidade hidrotérmica, foram submetidas à análise textural para determinação da área superficial específica (A<sub>BET</sub>), área superficial externa (A<sub>ext</sub>) e do volume de microporos (V<sub>mic</sub>) (Tabela 7).

Tabela 7: Análise textural das zeólitas Na-MCM-22, antes e após o teste de estabilidade hidrotérmica a 800 °C.

Amostras	t-plot		BET
	A <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>mic</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
Zeólitas antes do teste			
100% HMI	83	0,141	387
50% HMI	82	0,123	347
Zeólitas após o teste			
100% HMI	57	0,117	308
50% HMI	58	0,099	217

A<sub>BET</sub> – Área Superficial Específica, A<sub>ext</sub> – Área Superficial Externa, e V<sub>mic</sub> – Volume de Microporos.

As zeólitas Na-MCM-22, antes do teste de estabilidade hidrotérmica, apresentaram áreas superficiais específicas entre 347 e 387 m<sup>2</sup>/g. Estas áreas são consideradas características para as zeólitas MCM-22, que pode variar entre 310 e 450 m<sup>2</sup>/g para a síntese estática, e se apresentam de comum acordo com os valores obtidos na literatura [15-26-36]. Os valores das áreas superficiais externas (A<sub>ext</sub>) encontram-se em torno

de 82 m<sup>2</sup>/g, e se apresentam de comum acordo com os valores obtidos na literatura, que pode variar entre 63 e 96 m<sup>2</sup>/g [11,12,23,49].

O volume de microporos pode variar entre 0,160 e 0,200 cm<sup>3</sup>/g [23,49], Alguns autores chegaram a estimar um volume de microporos entre 0,080 e 0,100 cm<sup>3</sup>/g. Os volumes de microporos ( $V_{mic}$ ) encontrados para as zeólitas Na-MCM-22, antes do teste de estabilidade hidrotérmica, variam entre 0,123 e 0,141 cm<sup>3</sup>/g, estando de acordo com valores obtidos por [11,26,38,49].

Após o teste de estabilidade hidrotérmica é possível observar (Tabela 7) reduções nos valores referentes à análise textural para as zeólitas Na-MCM-22. Para as áreas superficiais específicas foram observadas reduções de 20,41 e 37,46%, enquanto as áreas superficiais externas apresentaram reduções de 31,33 e 29,27% respectivamente para as amostras com 100 e 50% HMI. Os volumes de microporos sofreram reduções de 17,02 e 19,51%, respectivamente para as amostras com 100 e 50% HMI. Segundo [50], essas reduções dos valores referentes à análise textural estão relacionadas, provavelmente, ao processo de desaluminização resultante do teste de estabilidade hidrotérmica.

As isotermas da zeólita MCM-22 são do tipo I e apresentam histerese do tipo H3 em altas pressões segundo a classificação da IUPAC. Tais histereses possuem uma forma retangular, com aumento repentino na quantidade adsorvida de N<sub>2</sub> para pressões relativas baixas, atingindo valores elevados, o que é típico de um sólido microporoso. Um loop, estreito e vertical, na região de pressões relativas próximo de 1, indica a presença de alguns mesoporos largos (ou macroporos estreitos) em forma de fendas, onde ocorre a condensação do N<sub>2</sub>. Essas fendas são formadas, provavelmente, da agregação de algumas partículas em forma de placas que originaram a estrutura desta zeólita, com caráter predominante microporoso [15,22,23].

As isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> das zeólitas Na-MCM-22, antes e após o teste de estabilidade hidrotérmica a 800 °C, com 100 e 50% HMI são apresentadas nas Figuras 6 e 7. Todas as isotermas obtidas são do tipo I, segundo definição da IUPAC, caracterizando materiais microporosos. Observa-se o fenômeno de histerese tipo H3, encontrado usualmente em sólidos formados a partir de agregados de partículas formando poros de diferentes geometrias, como por exemplo: pratos ou partículas cúbicas, com tamanho uniforme.

Segundo [39] as isotermas da zeólita MCM-22, antes e após o teste de estabilidade hidrotérmica a 800 °C são similares com um loop de histerese na região de pressões relativas elevadas. Isto é um indicativo da presença de pequenos cristais, com área superficial externa relativamente elevada com pouca mesoporosidade. As amostras antes do teste apresentaram uma elevada área superficial específica, que pode ser atribuída as supercavidades. As amostras submetidas ao referido teste apresentaram uma diminuição das áreas superficial específica e externa, assim como no volume de microporos.

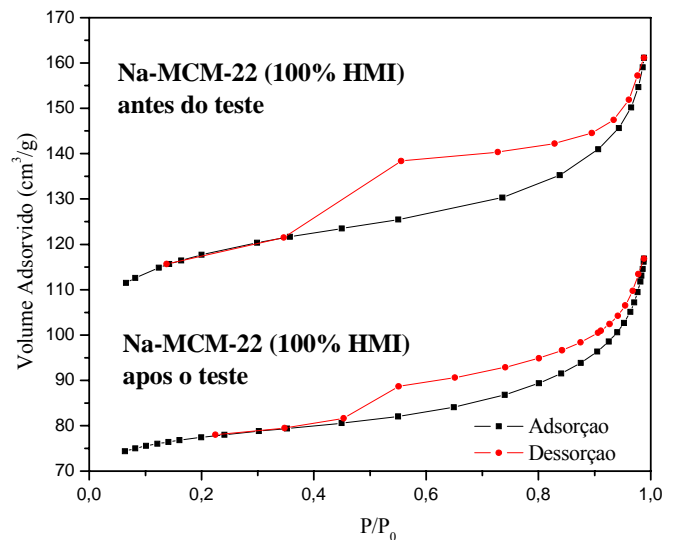


Figura 6. Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> das zeólitas Na-MCM-22, antes e após o teste de estabilidade hidrotérmica a 800 °C, com 100% HMI.

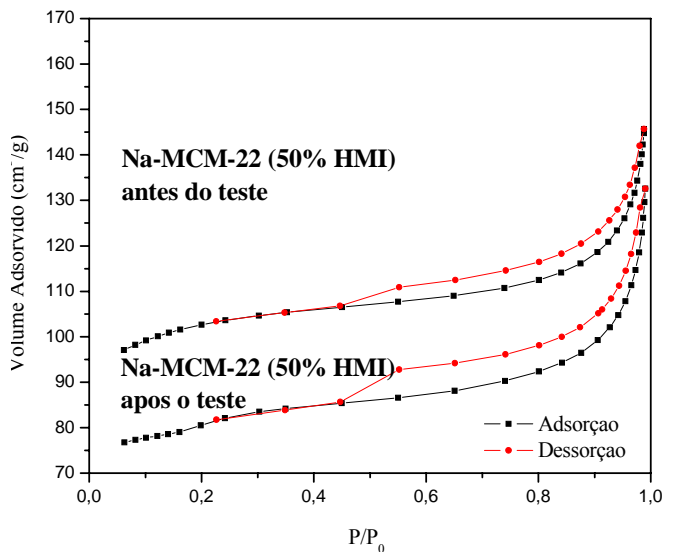


Figura 7. Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> das zeólitas Na-MCM-22, antes e após o teste de estabilidade hidrotérmica a 800 °C, com 50% HMI.

#### 4. Conclusões

Foi possível a síntese estática dos materiais precursores e zeolíticos MCM-22 com menor quantidade de direcionador HMI. Estes resultados são muito importantes do ponto de vista comercial e ambiental, além de serem bastante inovadores na área de síntese de zeólitas.

Por DRX's verificou-se a formação dos precursores, com 100 e 50% HMI e 10 dias de cristalização, mesmo após a redução do teor de direcionador. A calcinação resultou em zeólitas puras e cristalinas.

A capacidade de adsorção física de N<sub>2</sub> (método BET) mostrou que as zeólitas apresentaram áreas superficiais específicas e externas, assim como volumes de microporos característicos. As isotermas apresentaram o perfil do tipo I com histerese do tipo H3.

Quanto à desativação hidrotérmica a 800 °C pode-se concluir que as zeólitas, apresentaram boa estabilidade hidrotérmica, uma vez que o número, as posições angulares e as distâncias interplanares dos picos característicos não sofreram mudanças significativas.

## Referências

- [1] Thomas, J. M. Uniform heterogeneous catalysts: the role of solidstate chemistry in their development and design. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, v.27, p.1673-1691, 1998.
- [2] Corma, A., From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem. Rev.* v.97, p.2373, 1997.
- [3] Corma, A., Fornés, V., Martínez-Triguero, J., Pergher, S. B. Delaminated Zeolites: Combining the Benefits of Zeolites and Mesoporous Materials for Catalytic Uses. *Journal of Catalysis*, v.186, p.57-63, 1999.
- [4] Chu, P., Landis, M. E., Le, Q. N. Patente Americana, 5 334 795, 1994.
- [5] Luna, F. J., Schuchardt, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*, v.24, p.885-892, 2001.
- [6] Kumar, G. S., Saravanamurugan, S., Hartmann, M., Palanichamy, M., Murugesan, V. Synthesis, characterisation and catalytic performance of HMCM-22 of different silica to alumina ratios. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.272, p.38-44, 2007.
- [7] Jung, H. J., Park, S. S., Shin, C.-H., Park, Y.-K., Hong, S. B. Comparative catalytic studies on the conversion of 1-butene and n-butane to isobutene over MCM-22 and ITQ-2 zeolites. *Journal of Catalysis*, v.245, p.65-74, 2007.
- [8] Rubin, M. K., Chu, P. Patente Americana, 4954325, 1990.
- [9] Lai, W. F., Kay, R. E., Patente Americana, 0191656, 2007.
- [10] Roth, W. J., Mertens, M. M., De Clerck, E. C., Johnson, I. D. Patente Americana, 0045768, 2008.
- [11] Corma, A., Corell, C., Fornés, V., Kolodziejski, W., Pérez-Pariente, J. Infrared spectroscopy, thermoprogrammed desorption, and nuclear magnetic resonance study of the acidity, structure, and stability of zeolite MCM-22. *Zeolites*, v.15, p.576-582, 1995.
- [12] 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.
- [13] Berlier, G., Pourny, M., Bordiga, S., Spoto, G., Zecchina, A., Lamberti, C. Coordination and oxidation changes undergone by iron species in Fe-MCM-22 upon template removal, activation and red-ox treatments: an in situ IR, EXAFS and XANES study. *Journal of Catalysis*, v.229, p.45-54, 2005.
- [14] Díaz, U., Fornés, V., Corma, A. On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites. *Microporous and Mesoporous*, v.90, p.73-80, 2006.
- [15] Pergher, S. B. C., Corma, A., Fornés, V. Preparación y caracterización de La zeólita MCM-22 y de su precursor laminar. *Química Nova*, v.26, p.795-802, 2003.
- [16] Mihályi, R. M., Lázár, K., Kpállár, M., Lónyi, F., Pál-Borbély, G., Szegedi, Á. Structure, acidity and redox properties of MCM-22 ferrisilicate. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.110, p.51-63, 2008.
- [17] Albuquerque, A., Marchese, L., Pastore, H. O. [V,Al]-MCM-22: A novel acid/redox bifunctional molecular sieve. *Journal of Catalysis*, v.241, p.367-377, 2006.
- [18] Cejka, J., Krejčí, A., Zilková, N., Kotrla, J., Ernst, S., Weber, A. Activity and selectivity of zeolites MCM-22 and MCM-58 in the alkylation of toluene with propylene. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.53, p.121-133, 2002.
- [19] 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.
- [20] Testa, F., Crea, F., Diodati, G. D., Pasqua, L., Aiello, R., Terwagne, G., Lentz, P., Nagy, J. B. Synthesis and characterization of Fe- and [Fe,Al]-MCM-22 zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.30, p.187-197, 1999.
- [21] Laforge, S., Martin, D., Paillaud, J. L., Guisnet, M. m-Xylene transformation over H-MCM-22 zeolite: 1. Mechanisms and location of the reactions. *Journal of Catalysis*, v.220, p.92-103, 2003.
- [22] 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.
- [23] Marques, A. L. S., Monteiro, J. L. F., Pastore, H. O. Static crystallization of zeolites MCM-22 and MCM-49. *Microporous and Mesoporous*, v.32, p.131-145, 1999.
- [24] Padilha, A. F. *Materiais de engenharia*. São Paulo:



- Hemus, 1997. p.349.
- [25] Lawton, S. L., Fung, A. S., Kennedy, G. J., Alemany, L. B., Chang, C., D., Hatzikos, G. H., Lissy, D. N., Rubin, M. K., Timken, H.-K. C., Steuernagel, S., Woessner, D. E. Zeolite MCM-49: A Three-Dimensional MCM-22 Analogue Synthesized by in Situ Crystallization. *Journal of Physical and Chemical*, v.100, p.3788-3798, 1996.
- [26] He, Y. J., Nivarthi, 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.
- [27] Mascarenhas, A. J. S., Marques, A. L. S., Pastore, H. O. Estudo de parâmetros reacionais na síntese estática do zeólito MCM-22. In: *Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 23, 2000, Poços de Caldas, MG.
- [28] Corma, A., González-Alfano, V., Ochillés, A.V. The role of pore topology on the behaviour of FCC zeolite additives. *Applied Catalysis A: General*, v.187, p.245-254, 1999.
- [29] Aiello, R., Crea, F., Testa, F., Demortier, G., Lentz, P., Wiame, M., Nagy, J. B. Synthesis and characterization of aluminosilicate MCM-22 in basic media in the presence of fluoride salts. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.35, p.585–595, 2000.
- [30] Cheng, M., Tan, D., Bao, X. Oriented growth of MCM-22 zeolite films. *The Royal Society of Chemistry*, p.1713-1714, 2000.
- [31] 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.
- [32] Cheng, M., Tan, D., Liu, X., Han, X., Bao, X., Lin, L. Effect of aluminum on the formation of zeolite MCM-22 and kenyaite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.42, p.307-316, 2001.
- [33] Calgaroto, C., Scherer, R. P., Calgaroto, S., Oliveira, J. V., Oliveira, D., Pergher, S. B.C. Immobilization of porcine pancreatic lipase in zeolite MCM 22 with different Si/Al ratios. *Applied Catalysis A: General*, v. 394, p. 101–104, 2011.
- [34] Balkus JR., K. J., Gbery, G., Deng, Z. Preparation of partially oriented zeolite MCM-22 membranes via pulsed laser deposition. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.52, p.141–150, 2002.
- [35] Cambor, M. A., Corma, A., Díaz-Cabañas, M.-J., Baerloche, C. Synthesis and structural characterization of MWW type zeolite ITQ-1, the pure silica analog of MCM-22 and SSZ-25. *Journal of Physical Chemistry B*, v.102, p.44-51, 1998.
- [36] Lallemand, M., Rusu, O. A., Dumitriu, E., Finiels, A., Fajula, F., Hulea, V. NiMCM-36 and NiMCM-22 catalysts for the ethylene oligomerization: Effect of zeolite texture and nickel cations/acid sites ratio. *Applied Catalysis A: General*, v.338, p.37–43, 2008.
- [37] Laforge, S., Ayrault, P., Martin, D., Guisnet, M. Acidic and catalytic properties of MCM-22 and MCM-36 zeolites synthesized from the same precursors. *Applied Catalysis A: General*, 279, v.79-88, 2005.
- [38] Kollár, M., Mihályi, R. M., Pál-Borbély, G., Valyon, J. Micro/mesoporous aluminosilicate composites from zeolite MCM-22 precursor. *Microporous and Mesoporous Materials*. v.99, p.37–46, 2007.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] Meloni, D., Laforge, S., Martin, D., Guisnet, 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.
- [42] Prakash, A. M., Kevan, L. Formation of Monovalent Nickel in NiNa-MCM-22 Zeolite and Its Interaction with Various Inorganic and Organic Adsorbates: Electron Spin Resonance Studies. *Journal of Physical and Chemical*, v.100, p.19587-19594, 1996.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] Liu, L., Cheng, M., Ma, D., Hu, G., Pan, X., Bao X.. Synthesis, characterization, and catalytic properties of MWW zeolite with variable Si/Al ratios. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.94, p.304–312, 2006.
- [46] Yamamoto, K., Plévert, J., Uneme, M., Tatsumi, T. Synthesis, characterization, and catalysis of UTM-1: an MTF-type zeolite composed of the same building unit as MFI-type zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.55, p.81-91, 2002.
- [47] Du, H., Kalyanaraman, M., Cambor, M.A., Olson, D.H. Hydrocarbon sorption properties of pure silica MCM-22 type zeolite. *Microporous and Mesoporous*

- Materials, v.40, p.305-312, 2000.
- [48] Dahlhoff, G., Barsnick, U., Hölderich, W. F. The use of MCM-22 as catalyst for the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to  $\epsilon$ -caprolactam. *Applied Catalysis A: General*, v.210, p.83–95, 2001.
- [49] 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.
- [50] Pimenta, R. D. M., Pereira, M. M., Nascimento, U., Gorne, J., Bernadete, E., Lau, L.Y. Impacto do teor de vanádio contaminante na desativação de zeólitas H-ZSM-5. In: *Simpósio Ibero-Americano de Catálise*, 20, 2006, Gramado, p.1-4.