

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

ALINE DA SILVA SAMPAIO

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DA ESTRUTURA ZEOLÍTICA MCM-22 –
MODIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE**

**MACEIÓ – AL
2015**

ALINE DA SILVA SAMPAIO

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DA ESTRUTURA ZEÓLÍTICA MCM-22 –
MODIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maritza Montoya Urbina.

Coorientador: Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva.

**MACEIÓ - AL
2015**

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Lucia Lima do Nascimento

S192o

Sampaio, Aline da Silva.

Otimização da síntese da zeólita MCM-22 : modificação dos parâmetros de síntese / Aline da Silva Sampaio. – 2015.

123 f. : il.

Orientadora: Maritza Montoya Urbina.

Coorientador: Antonio Osimar Sousa da Silva.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2015.

Bibliografia: f. 111-123.

1. Zeólita MCM-22. 2. Fonte de silício. 3. Envelhecimento do gel de síntese. 4. Tratamento hidrotérmico estático. 5. Cristalinidade. I. Título.

CDU: 549.67

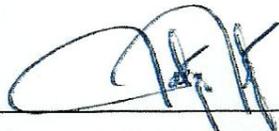
Aline da Silva Sampaio

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DA ESTRUTURA ZEÓLITA MCM-22 -
MODIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE**

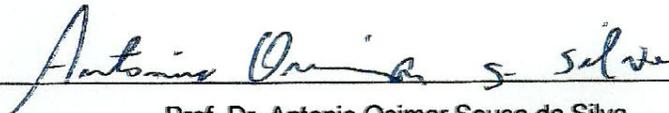
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 27 de março de 2015.

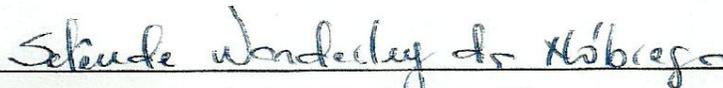
BANCA EXAMINADORA



Prof.^a. Dr.^a. Maritza Montoya Urbina
(Orientadora - PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva
(Coorientador - PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Selêude Wanderley da Nóbrega
(UFAL)



Profa. Dr.^a. Luciene da Silva Santos
(UFRN)



Dedico este trabalho a Deus,
fonte de força e sabedoria, e
aos meus pais Horacio e Anita.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por mais essa conquista em minha vida e que continue a me abençoar com suas graças, proteção e me der forças para vencer as dificuldades.

Agradeço aos meus pais Horácio e Anita pelo amor, dedicação e por me ajudar a superar as dificuldades. Tudo o que eu sou agradeço a vocês. Ao meu irmão Messias por toda a ajuda, amor e apoio.

A minha orientadora a Prof^a Dr^a. Maritza Montoya Urbina pela dedicação, conselhos, paciência, orientação, incentivo, carinho, atenção, a ela meus sinceros agradecimentos pela contribuição a minha formação acadêmica e pessoal. Ao meu coorientador Prof. Dr. Antonio Osimar pela ajuda, disponibilidade e orientação.

A todos meus amigos, por me apoiarem por toda essa caminhada, com seus conselhos e por compartilhar tantos momentos felizes, a eles meus agradecimentos.

Ao nosso grupo LsCat-UFAL, em especial a Raisa Velasco, Tiago Pereira, Pedro Montaldo, Nina, Lenivaldo e Bruno Barros que me ajudaram tanto e estavam sempre dispostos a me ajudar em todas as horas. Serei eternamente grata

Aos meus grandes companheiros de mestrado, Carla, Márcia, Leonardo, Claudiane, Raisa e Nilson, muito obrigada por tornar esse período tão maravilhoso. Agradecimento especial ao meu grande amigo Nilson por toda ajuda, análises de infravermelho e conselhos, você foi uma luz na minha vida.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UFAL.
A CAPES pela bolsa concedida.

O SENHOR é o meu pastor, nada me
faltará.

Deitar-me faz em verdes pastos, guia-me
mansamente a águas tranquilas.

Refrigera a minha alma; guia-me pelas
veredas da justiça, por amor do seu nome.

Ainda que eu andasse pelo vale da sombra
da morte, não temeria mal algum, porque tu
estás comigo; a tua vara e o teu cajado me
consolam.

Preparas uma mesa perante mim na
presença dos meus inimigos, unges a minha
cabeça com óleo, o meu cálice transborda.
Certamente que a bondade e a misericórdia
me seguirão todos os dias da minha vida; e
habitarei na casa do Senhor por longos dias.

Salmos 23:1-6

RESUMO

A MCM-22 é uma zeólita típica representante da família MWW, sendo obtida a partir do precursor lamelar MCM-22(P) após processo de calcinação possuindo elevada área superficial e alta estabilidade térmica. Neste trabalho, realizou-se uma otimização do processo de síntese da zeólita MCM-22, com a finalidade de reduzir a quantidade de reagentes utilizados e o tempo de cristalização. A zeólita foi sintetizada empregando três diferentes fontes de silício (Sílica Aerosil, Ultrasil e Sílica gel 60) e tratamento hidrotérmico estático; com o objetivo de avaliar a influência da fonte de silício sobre a formação da estrutura e propriedades físico-químicas. As sínteses foram realizadas sem envelhecimento e com envelhecimento a temperatura ambiente e a 40°C, para cada fonte de silício. A influência do processo de calcinação sobre a formação da estrutura da MCM-22 também foi estudada. Os materiais obtidos (MCM-22 (P) e MCM-22) foram caracterizados por difração de raios-X (DRX); análise textural por adsorção de nitrogênio a baixa temperatura; microscopia eletrônica de varredura (MEV); espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR); termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG), e determinação de acidez por dessorção termoprogramada de NH₃ (TPD-NH₃). Os difratogramas de raios-X comprovaram que a síntese dos materiais foi bem sucedida, apresentando os picos característicos da topologia MWW. Nas condições propostas neste trabalho foi possível otimizar a síntese da zeólita MCM-22, em um tempo curto de 4 dias sem envelhecimento, para as fontes de sílicas Aerosil e Ultrasil, e com 3 dias com envelhecimento a 40°C para a fonte de sílica Aerosil. Não foi possível a formação da zeólita MCM-22 com a sílica gel no período de 8 dias. Os difratogramas de raios-X comprovaram a obtenção da MCM-22 com alta pureza e cristalinidade, sem a presença de nenhuma fase contaminante, em um tempo reduzido (4 dias), e na ausência de envelhecimento. Por meio das análises (FT-IR) foi possível confirmar a presença das vibrações intrínsecas dos tetraedros TO₄ que fornecem as bandas internas e externas características desses materiais. Através das análises termogravimétricas (TG/DTG) verificou-se que a maior perda de massa ocorreu entre 180 e 530 °C, e corresponde à saída da maior parte do direcionador orgânico. Os resultados de BET mostraram que as propriedades texturais da zeólita MCM-22 foram fortemente dependentes da fonte de silício e do tratamento do gel de síntese. De uma forma geral, as amostras apresentaram área superficial superior a 500 m²/g. A partir das análises de acidez por TPD-NH₃ observou-se que os sítios ácidos presentes nas amostras foram, predominantemente, sítios ácidos moderados e fortes. A fonte de silício e o envelhecimento do gel não influenciaram na acidez do material. A avaliação do método de calcinação revelou que a forma de calcinação empregada para a obtenção da MCM-22 influencia nas propriedades texturais da zeólita.

Palavras chaves: Zeólita MCM-22; fonte de silício; envelhecimento do gel de síntese; tratamento hidrotérmico estático; cristalinidade.

ABSTRACT

MCM-22 is a typical representative of the MWW family zeolite being obtained from laminated precursor MCM-22 (P) after calcination process having high surface area and high thermal stability. In this work, we carried out an optimization of the synthesis process of MCM-22 zeolite, in order to reduce the amount of reactants used and the crystallization time. The zeolite was synthesized using three different sources of silicon (Aerosil silica, silica gel and Ultrasil 60) and static hydrothermal treatment; in order to evaluate the influence of silicon source on the formation of the structure and physicochemical properties. The syntheses were performed without aging and with aging at room temperature and at 40 ° C for each source of silicon. It was also a study on the influence of calcination on the formation of MCM-22 structure. The materials (MCM-22 (P) and MCM-22) were characterized by X-ray diffraction (XRD); textural analysis of nitrogen adsorption at low temperature; scanning electron microscopy (SEM); spectroscopy in the infrared (FT-IR); thermogravimetry / derivative thermogravimetry (TGA / DTG) and determination of acidity termoprogramada desorption of NH₃ (NH₃-TPD). The X-ray diffraction showed that the synthesis of the materials has been successful, with the characteristic peaks of the MWW topology. In the conditions proposed in this work it was possible to optimize the synthesis of MCM-22 zeolite, which is obtained in a short time of 4 days without aging, for the sources of silica and Aerosil Ultrasil, and 3-day aging at 40 ° C for source of Aerosil silica. Unable to the formation of MCM-22 zeolite with silica gel within 8 days. The X-ray diffraction confirmed the obtaining of MCM-22 with high purity and crystallinity without the presence of any contaminant phase in a short time (4 days) in the absence of aging. Through the analysis (FT-IR) was confirmed the presence of the intrinsic vibrations of TO₄ tetrahedrons that provide internal and external bands characteristics of these materials. Through the thermogravimetric analysis (TGA / DTG) it was found that higher weight loss occurred between 180 and 530 ° C and corresponds to the output of most of the organic driver. The results of BET showed that the textural properties of MCM-22 zeolite were heavily dependent on silicon source and treatment of synthesis gel. Generally, the samples showed a surface area higher than 500 m² / g. From acid analysis by NH₃-TPD it was observed that acid sites present in the samples were predominantly mild and strong acid sites. The source of silicon and the aging of the gel did not influence the acidity of the material. The evaluation method of calcination showed that the form of calcination used to obtain MCM-22 influences the textural properties of the zeolite.

Keywords: Zeolite MCM-22; silicon source; aging of the synthesis gel; static hydrothermal treatment; crystallinity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Formação de estruturas zeólíticas a partir de uma célula sodalita.....	26
Figura 2	Representação esquemática das etapas da síntese hidrotérmica de um zeólito. (a) formação amorfa primária, (b) fase amorfa secundária e (c) obtenção da estrutura final.....	28
Figura 3	Representação esquemática da (a) etapa de nucleação - mecanismo da formação de esferas de coordenação por unidades de construção em um cátion; (b) etapa de nucleação mais detalhada - formação de um poliedro. Em cada vértice do poliedro há um átomo T (T=Si ou Al) e no meio das arestas há um átomo de oxigênio.....	29
Figura 4	Tipos de seletividade nas zeólitas.....	32
Figura 5	Ilustrações das estruturas MCM-41, MCM-48 e MCM-50.....	34
Figura 6	Representação da (a) estrutura do silicato lamelar Na-RUB, (b) seu arranjo lamelar e (c) microscopia eletrônica de varredura.....	36
Figura 7	Representação esquemática da estrutura MWW; (a) representação completa mostrando as duplas camadas ligadas por pontes Si – O – Si e (b) a pequena unidade de construção indicando os sítios T cristalograficamente distintos.....	40
Figura 8	Representação esquemática da formação da zeólita MCM-22. Os círculos em azul correspondem aos anéis de 10 membros, a linha em rosa forma as semicavidades de 12 membros.....	41
Figura 9	Ilustração da supercavidade da MCM-22. Acesso a supercavidade ocorre através de 10 anéis na seção central.....	41
Figura 10	Estrutura lamelar individual da estrutura MWW.....	42
Figura 11	Ilustração esquemática de duas camadas de MCM-22. (A) Supercavidade com as suas aberturas dos anéis de 10 membros; (B) Os bolsos de superfície. Quando duas camadas se juntam desta forma a supercavidade. Apenas átomos de T são mostrados.....	43
Figura 12	Representação esquemática de vários derivados do precursor	

	MCM-22(P).....	44
Figura 13	Difração de raios-X da MCM-22 sintetizada com sílica Aerosil 200, obtida com 7 dias de cristalização. (a) amostra calcinada e (b) não calcinada.....	48
Figura 14	Difração de raios-X da MCM-22 sintetizada com ácido silícico. (a) como sintetizada (sistema agitado), (b) calcinada (sistema agitado), (c) como sintetizada (sistema estático) e (d) calcinada (sistema estático).....	49
Figura 15	Difração de raios-X da MCM-22 obtida com tetraetilortosilicato, catalisada por ácido clorídrico, em sistema estático. (a) não calcinada e (b) calcinada.....	50
Figura 16	Difração de raios-X da MCM-22 (P) obtida com sílica Ultrasil e tratamento hidrotérmico agitado. (A) Com 72 h de cristalização e (B) 24 h de cristalização.....	50
Figura 17	Fluxograma do processo de síntese do precursor MCM-22(P).....	56
Figura 18	Autoclave para cristalização estática.....	57
Figura 19	Fluxograma do processo de calcinação.....	58
Figura 20	Etapas de troca iônica para a geração de acidez de Brønsted e desidratação para geração de acidez de Lewis: (a) troca do íon sódio pelo íon amônio; (b) decomposição do íon amônio com liberação de amônia e geração do sítio ácido de Brønsted; (c) desidratação de sítio ácido de Brønsted para geração de sítio ácido de Lewis.....	59
Figura 21	Difratograma de raios-X da amostra sintetizada sem envelhecimento do gel de síntese.....	64
Figura 22	Difratograma de raios-X da amostra sintetizada com envelhecimento do gel de síntese a temperatura ambiente.....	65
Figura 23	Difratograma de raios-X da amostra sintetizada com envelhecimento do gel de síntese a temperatura de 40°C.....	66
Figura 24	Difratograma de raios-X da amostra sintetizada sem envelhecimento do gel de síntese (■ Ferrierita).....	69
Figura 25	Difratograma de raios-X da amostra sintetizada com envelhecimento do gel de síntese a temperatura ambiente (■	

	Ferrierita).....	69
Figura 26	Difratograma de raios-X da amostra sintetizada com envelhecimento do gel de síntese a temperatura de 40°C (■ Ferrierita).....	70
Figura 27	Difratograma de raios-X da amostra sintetizada sem envelhecimento do gel de síntese.....	72
Figura 28	Difratograma de raios-X da amostra sintetizada com envelhecimento do gel de síntese a temperatura ambiente.....	72
Figura 29	Difratograma de raios-X da amostra sintetizada com envelhecimento do gel de síntese a temperatura de 40°C.....	73
Figura 30	Curva de cristalinidade das amostras sintetizadas sem envelhecimento do gel. (a) Sílica Aerosil e (b) Sílica Ultrasil.....	74
Figura 31	Curva de cristalinidade das amostras sintetizadas com envelhecimento do gel a temperatura ambiente. (a) Sílica Aerosil e (b) Sílica Ultrasil.....	75
Figura 32	Curva de cristalinidade das amostras sintetizadas com envelhecimento do gel a 40°C. (a) Sílica Aerosil e (b) Sílica Ultrasil.....	76
Figura 33	Difratograma de raios-X do precursor lamelar MCM-22(P) – Sílica Aerosil.....	78
Figura 34	Difratograma de raios-X do precursor lamelar MCM-22(P) – Sílica Ultrasil.....	78
Figura 35	Difratograma de raios-X da zeólita MCM-22 – Sílica Aerosil.....	79
Figura 36	Difratograma de raios-X da zeólita MCM-22 – Sílica Ultrasil.....	79
Figura 37	Espectros de infravermelho para as amostras sintetizadas com sílica Aerosil. (a) recém sintetizadas, (b) calcinadas.....	80
Figura 38	Espectros de infravermelho para as amostras sintetizadas com sílica Ultrasil. (a) recém sintetizadas, (b) calcinadas.....	81
Figura 39	TG/DTG das amostras sintetizadas com sílica Aerosil. (a) Sem envelhecimento (A16C) e (b) Com envelhecimento a temperatura ambiente (A17D).....	85
Figura 40	TG/DTG das amostras sintetizadas com sílica Ultrasil. (a) Sem envelhecimento (A20C) e (b) Com envelhecimento a temperatura	

	ambiente (A21C).....	86
Figura 41	Isotermas de Adsorção de N ₂ . (a) A17D (sílica Aerosil) e (b) A21C (sílica Ultrasil).....	90
Figura 42	Microscopia eletrônica de varredura da amostra A16C (sintetizada sem envelhecimento).....	92
Figura 43	Microscopia eletrônica de varredura da amostra A17D (sintetizada com envelhecimento a temperatura ambiente).....	92
Figura 44	Microscopia eletrônica de varredura da amostra (a) A23C e (b) A23 E (com envelhecimento a 40°C).....	93
Figura 45	Microscopia eletrônica de varredura da amostra A20C (sem envelhecimento).....	95
Figura 46	Microscopia eletrônica de varredura da amostra A21C (com envelhecimento a temperatura ambiente).....	95
Figura 47	Microscopia eletrônica de varredura da amostra A24D (com envelhecimento a 40°C).....	96
Figura 48	Perfis de dessorção termoprogramada de NH ₃ para as amostras sintetizadas com sílica Aerosil. (a) A16C, (b) A17D e (c) A23E.....	98
Figura 49	Perfis de dessorção termoprogramada de NH ₃ para as amostras sintetizadas com sílica Ultrasil. (a) A20C e (b) A21C.....	100
Figura 50	Difratograma de Raios-X da amostra A16C – MCM-22(P).....	103
Figura 51	Difratograma de Raios-X da amostra A16C após processo de calcinação pelo método longo em forno vertical.....	104
Figura 52	Difratograma de Raios-X da amostra A16C após processo de calcinação pelo método rápido em forno vertical.....	104
Figura 53	Difratograma de Raios-X da amostra A16C após processo de calcinação pelo forno mufla.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Reagentes.....	54
Tabela 2	Condições de Cristalização para as amostras sintetizadas com Sílica Aerosil e Ultrasil.....	77
Tabela 3	Principais bandas de infravermelho atribuídas à estrutura da MCM-22.....	84
Tabela 4	Distribuição de perda de massa relativa no MCM-22 (P) por região de temperatura.....	88
Tabela 5	Análise textural das amostras.....	91
Tabela 6	Sítios ácidos nas amostras de MCM-22.....	102
Tabela 7	Análise textural das amostras calcinadas.....	106

LISTA DE SIGLAS

BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
DRX	Difração de raios-X
DTG	Derivada da função da análise termogravimétrica
FCC	Craqueamento catalítico em leito fluidizado
FT-IR	Espectroscopia na região do infravermelho
HMI	Hexametilenoimina
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
IZA	International Zeolite Association
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFI	Código IZA para a zeólita ZSM-5
MWW	Código IZA para a zeólita MCM-22 - Mobil tWenty tWo
S_{BET}	Área específica determinada pelo método BET
SDA	Agente direcionador estrutural
$S_{\text{microporo}}$	Área de microporo
TG	Análise termogravimétrica
TO4	Estrutura tetraédrica onde T = Al ou Si ligados a 4 O
TPD-NH ₃	Dessorção termoprogramada de amônia
UFS	Universidade Federal de Sergipe
$V_{\text{microporo}}$	Volume de microporo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVOS.....	21
2.1	Objetivo geral.....	22
2.2	Objetivos específicos.....	22
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1	Zeólitas: conceito, estrutura, propriedades e síntese.....	24
3.1.1	Estruturas das zeólitas e classificação.....	25
3.1.2	Síntese de zeólitas.....	27
3.1.3	Propriedade das zeólitas.....	30
3.1.3.1	Troca iônica.....	30
3.1.3.2	Estabilidade térmica.....	31
3.1.3.3	Seletividade de forma.....	31
3.1.3.4	Acidez.....	32
3.2	Materiais Mesoporosos.....	33
3.3	Obtenção de estruturas zeolíticas (3D) a partir de materiais lamelares (2D): Estruturas Lamelares.....	34
3.3.1	Silicatos lamelares.....	36
3.3.2	Estruturas lamelares com topologia MWW	37
3.4	Zeólita MCM-22.....	38
3.4.1	Estrutura da MCM-22.....	39
3.4.2	Estruturas derivadas da MCM-22 (P).....	44
3.5	Síntese da MCM-22.....	45
3.5.1	Principais parâmetros utilizados na síntese da MCM-22.....	45
3.5.2	Reagentes utilizados na síntese.....	46
3.5.2.1	Influência da fonte de silício.....	47
3.5.3	Métodos de cristalização do gel de síntese.....	51
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	53

4.1	 Materiais precursores.....	54
4.2	 Parâmetros de sínteses estudados.....	54
4.3	 Processo de síntese da MCM-22.....	55
4.3.1	Preparação do gel de síntese e cristalização.....	55
4.4	 Calcinação.....	57
4.5	 Troca iônica.....	58
4.6	 Avaliação da influência da calcinação.....	59
4.6.1	Calcinação utilizando forno vertical (método rápido).....	59
4.6.2	Calcinação utilizando forno mufla.....	60
4.7	 Caracterizações dos materiais.....	60
4.7.1	Difração de raios X.....	60
4.7.2	Análise termogravimétrica (TG/DTG).....	60
4.7.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	61
4.7.4	Caracterização textural por adsorção de nitrogênio (BET).....	61
4.7.5	Espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	61
4.7.6	Determinação de acidez por dessorção termoprogramada de NH ₃ (TPD-NH ₃).....	62
5	 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
5.1	 Difração de raios-X (DRX).....	64
5.1.1	Sílica Aerosil 200.....	64
5.1.2	Sílica Ultrasil 7000GR.....	68
5.1.3	Sílica gel 60.....	71
5.1.4	Comparação dos resultados entre as duas fontes de silício (Aerosil e Ultrasil).....	73
5.2	 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	80
5.3	 Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG).....	85
5.4	 Análise textural por adsorção de nitrogênio (BET).....	89
5.5	 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	92
5.5.1	Sílica Aerosil.....	92
5.5.2	Sílica Ultrasil.....	94
5.6	 Determinação de acidez por dessorção termoprogramada de	97

	NH₃ (TPD-NH₃).....	
5.7	Avaliação da influência da calcinação na formação da estrutura da MCM-22.....	103
6	CONCLUSÕES.....	107
7	REFERÊNCIAS.....	111

1 INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos, que possuem poros ordenados, bem definidos e estruturas de dimensões moleculares. São os catalisadores mais utilizados nas transformações de hidrocarbonetos em processos de refino de petróleo, petroquímica e química (ESCOBAR et al., 2000). Existe uma ampla variedade de aplicações como peneiras moleculares, em processos de separação e troca iônica utilizado na indústria de detergentes (GUISNET; RIBEIRO, 2004). Desempenham também um papel essencial na proteção do meio ambiente, pois permitem produzir de forma ecológica, combustíveis e produtos de base para a indústria química. A composição da estrutura, forma e composição química dos poros e cavidades da estrutura zeolítica, assim como a posição dos cátions de compensação na rede cristalina são características que desempenham um papel importante na determinação das propriedades físico-químicas desses materiais (NORBY, 1997).

A grande maioria das zeólitas são sintetizadas sob condições hidrotérmicas alcalinas a partir de soluções aquosas. As variáveis de síntese incluem o tempo, temperatura, composição de gel, fonte de reagentes, dentre outras. Muitos estudos mostram que a variação da composição de gel para a síntese exerce um impacto significativo sobre o tamanho dos cristais e morfologia (DI RENZO, 1998; MINTOVA et al., 1992; VALTCHEV et al., 1995).

As propriedades de atividade e seletividade da estrutura zeolítica dependem da combinação de uma série de fatores, como; a quantidade e distribuição dos sítios ácidos dispersos na estrutura, a distribuição de átomos de alumínio na estrutura e a topologia da estrutura (PINAR et al., 2009). O tamanho dos cristais da zeólita afeta significativamente o seu desempenho em catálise, controle do tamanho e morfologia do cristal (DAVIS, 2002; WARZYWODA et al., 1999).

Os catalisadores zeolíticos apresentam problemas devido ao bloqueio dos poros em alguns processos, principalmente em reações de hidrocrackeamento. Tal fato ocorre porque os poros destes sólidos são pequenos e têm uma pequena variação de tamanhos (FUJITA et al., 2005). O estudo dos precursores lamelares ou materiais lamelares vem como uma alternativa de solução para este problema, pois a partir destes é possível obter estruturas zeolíticas com tamanhos de poros maiores ou até mesmo materiais mesoporosos (GARCIA et al., 2006).

Neste contexto, existe a classe dos zeólitos lamelares (sólidos 2D) que, embora não sejam ativos como catalisadores, consistem em precursores de outras estruturas zeolíticas, através da modificação de seu espaço interlamelar por meio de procedimento pós-síntese (PASTORE et al., 2013). Estes, materiais, exibem capacidade de modificação das suas características estruturais através da modificação dos espaços existentes entre as camadas inorgânicas. Desta forma, é possível obter novos materiais devido à intercalação do espaço entre as camadas inorgânicas preenchidas com compostos orgânicos que atuam como pilares (DÍAZ, 2012).

A família da zeólita MWW é composta por materiais que apresentam estruturas lamelares ao serem sintetizadas, ex., MCM-49, MCM-22 (P) e MCM-50. Aplicando processos após as suas sínteses, como por exemplo, calcinação, pode-se obter as estruturas derivadas; MCM-22 (CORMA et al., 2000a; ROTH; CEJKA, 2011), sendo a MCM22(P) o primeiro precursor lamelar sintetizado.

A MCM-22 é uma peneira molecular que apresenta estrutura lamelar, típica da família MWW (Mobil tWenty tWo). É obtida a partir do seu precursor lamelar, denominado de MCM-22(P), que se condensa em uma estrutura tridimensional (MCM-22) por calcinação. É uma zeólita sintética com elevado teor de sílica que se cristaliza como placas muito finas (LAWTON et al., 1998). Do ponto de vista estrutural, é caracterizada por uma porosidade complexa, devido à presença de poros médios e grandes (BERLIER et al., 2005). Sua estrutura consiste em dois sistemas de canais independentes, ambos acessados por janelas de 10 membros. O primeiro sistema é constituído por canais sinusoidais bidimensionais de 10 membros e o segundo, tridimensional, formados pelas supercavidades cilíndricas de 12 membros (KUMAR et al., 2007; AGUILAR et al., 2008; CHOI et al., 2008). Devido a esta estrutura, a MCM-22 é um catalisador atrativo para as reações de conversão de hidrocarbonetos (CORMA, 1998; LAWTON et al., 1988; LEONOWICZ et al., 1994; MEIER et al., 1996).

A morfologia, destes materiais, é formada por cristais hexagonais muito finos, resultando na existência de uma quantidade significativa de pequenas cavidades, também denominadas de bolsões ou “cups” de 12 membros expostos no exterior cristalino. A MCM-22 é um catalisador ácido promissor devido à presença desses “cups”, apresentando sítios ácidos acessíveis a grandes moléculas orgânicas,

tornando-se então uma zeólita cataliticamente ativa para uma variedade de reações (JUTTU; LOBO, 2000).

Nos últimos anos, a síntese da zeólita MCM-22, tem atraído muita atenção pela sua aplicabilidade. Em contrapartida, a dificuldade do processo de síntese, tempos longos de cristalização, sínteses estáticas com processos de envelhecimento, impedem um avanço maior na sua utilidade a nível industrial. Desta forma, a otimização do processo de síntese é uma prioridade para reduzir o tempo de síntese e a quantidade de reagentes, principalmente de direcionador orgânico.

Em geral, MCM-22 é sintetizada através de sistema hidrotérmico, contendo uma fonte de alumínio, uma fonte de sílica e um agente orgânico direcionador de estrutura, principalmente (RUBIN; CHU, 1990; CORMA et al., 1995; GÜRAY et al., 1999; MARQUES et al., 1999). A formação dos cristais da zeólita é muito sensível aos reagentes e às condições de reação, e o produto final é muitas vezes dependente da fonte de sílica selecionada (WU et al., 2009). A fonte de sílica é uma propriedade muito importante, pois influencia na preparação do precursor zeolítico, na morfologia, na cristalização, e na área específica.

Segundo Güray et al. (1999) e Corma et al. (1995), a fonte de sílica influencia diretamente na taxa de cristalização, e fontes de sílica com área superficial específica elevada favorecem a formação da MCM-22, com alto grau de cristalinidade, sob condições estáticas. Wu et al. (2008a) verificaram que a fonte de sílica pode afetar não só a taxa de cristalização, mas também a morfologia de MCM-22.

O presente trabalho consiste na síntese e caracterização da MCM-22, empregando o método hidrotérmico estático e utilizando três (3) diferentes fontes de sílica. O objetivo da pesquisa é otimizar o processo de síntese (obtendo-a com alto grau de cristalinidade e pureza), reduzindo o tempo necessário para a cristalização da zeólita, estudar a influência da fonte de silício na síntese da MCM-22; bem como seus efeitos sobre a taxa de cristalização, morfologia e propriedades físicas do material. Também foi avaliada a influência do envelhecimento do gel de síntese na formação do material.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Otimização do processo de síntese da zeólita MCM-22, a fim de se reduzir o tempo de cristalização.

2.2 Objetivos específicos

- Diminuição do tempo de cristalização da zeólita MCM-22 através da otimização da composição da mistura reacional;
- Sintetizar a MCM-22 utilizando como fontes de silício: Sílica Ultrasil, Aerosil 200 e Sílica gel 60;
- Avaliar a influência da fonte de silício sobre a cristalização e características físico-químicas no precursor zeolítico MCM-22 (P) e na zeólita MCM-22;
- Avaliação da influência do envelhecimento do gel de síntese na formação da MCM-22;
- Estudar a influência do método de calcinação do material e a influência deste nas características do material;
- Caracterização dos materiais sintetizados por diversas técnicas de análises: (difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), análises térmicas (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), caracterização textural por adsorção de nitrogênio a baixa temperatura (BET) e determinação de acidez por dessorção termoprogramada de NH_3 (TPD- NH_3).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Zeólitas: conceito, estrutura, propriedades e síntese

Os zeólitos (dos termos gregos, *zein* = ferver e *lithos* = pedra) constituem um grupo numeroso de minerais que possuem uma estrutura porosa. O termo foi aplicado pela primeira vez pelo mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt, em 1756, devido à sua capacidade de liberar vapor d'água sob aquecimento. O primeiro zeólito encontrado foi a estilbita, descoberta em uma mina de cobre na Suécia (CLAMBOR et al., 1996).

Os zeólitos podem ser naturais ou sintéticos. Os naturais formam-se em locais onde rochas vulcânicas e cinza vulcânica reagem com água alcalina, muito raramente são puros, sendo contaminados em grau variável por outros minerais, metais, quartzo ou outros zeólitos. Por esta razão, os de ocorrência natural são excluídos de muitas das suas aplicações comerciais, onde a pureza e uniformidade são essenciais.

Em 1862, Saint-Clarie Deville sintetizou pela primeira vez o material levinita em laboratório através de síntese hidrotérmica. Richard Barrer, em 1940, desenvolveu a metodologia de síntese a partir da conversão de minerais de fases conhecidas em soluções de sais fortes em temperaturas razoavelmente altas (170 - 270°C). Robert Milton, por sua vez, empregou reagentes mais reativos, por exemplo, sílica gel ou silicato de sódio como fontes de silício e alumina ou aluminato de sódio como fontes de alumínio. Também usou hidróxido de sódio como fonte de sódio e meio mineralizante (GRECCO et al., 2013). Isto permitiu o emprego de condições mais brandas, tais como temperaturas e pressões mais baixas. Ele descobriu os zeólitos A, e X (RABO; SCHOONOVER, 2001).

Entre 1940 e 1950, as zeólitas foram utilizadas como catalisadores na indústria do petróleo. Catalisadores zeolíticos têm sido fonte de grandes avanços na produtividade e octanagem da gasolina, bem como na produção de combustíveis mais limpos e de lubrificantes (DEGNAN; THOMAS, 2000).

Após os estudos pioneiros de Barrer e Milton, novos tipos de zeólitas com composições diferentes foram sintetizadas, como resultado da atividade de pesquisa, por empresas de petróleo.

Um evento marcante foi a introdução de faujasitas sintéticas (zeólitas X e Y) em escala industrial no craqueamento catalítico de leito fluidizado (FCC) de petróleo pesado em 1962. Os novos catalisadores zeolíticos não foram apenas mais ativos do que os catalisadores utilizados anteriormente, mas também trouxe um aumento significativo na produção de gasolina. No período após 1962, as zeólitas rapidamente alcançaram outros processos nas áreas de refino de petróleo e petroquímica básica, como: hidrocraqueamento de destilados de petróleo pesado; síntese de etilbenzeno (o precursor de estireno e poliestireno) de benzeno e eteno após o processo Mobil-Badger; a dismutação do tolueno em benzeno e xilenos, e a isomerização de xilenos (para a produção de para-xileno) (WEITKAMP, 2000).

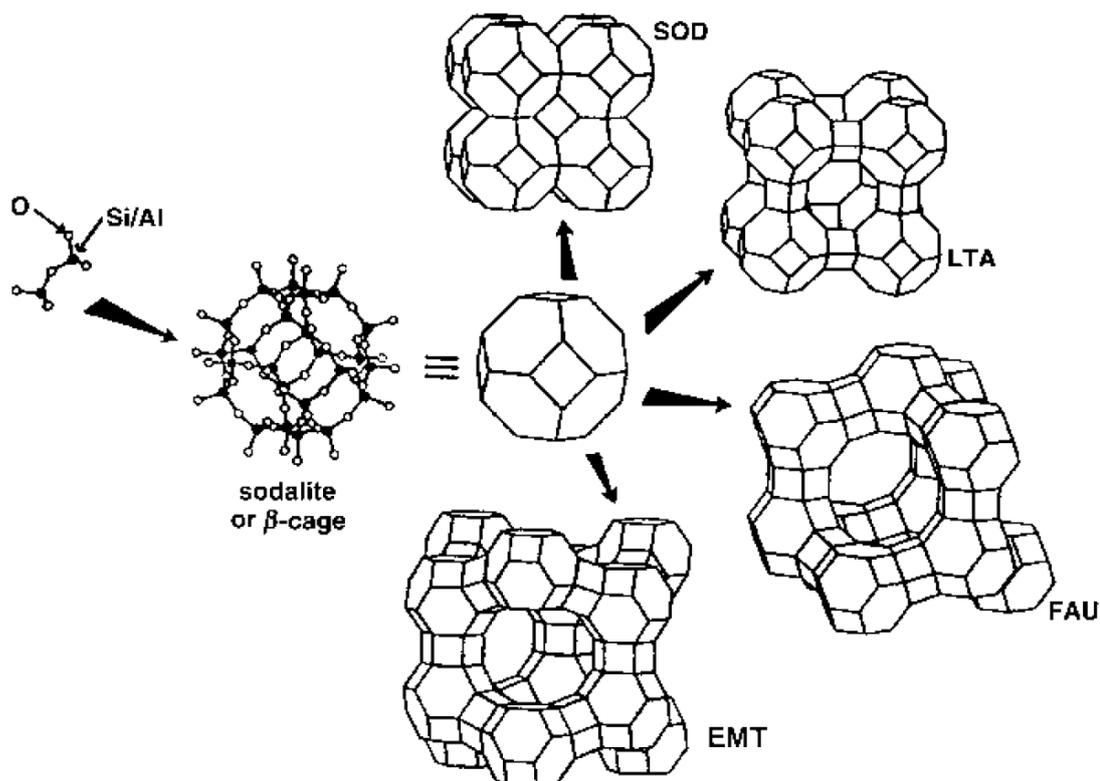
Outras aplicações das zeólitas são a utilização como adsorventes para purificação de gases e como trocadores iônicos em detergentes, além de mostrarem-se extremamente úteis como catalisadores no refino de petróleo, na petroquímica, e na síntese de produtos orgânicos (SHELDON; DAKKA, 1994; SHELDON, 1996).

Desde meados da década de 1970, muitos esforços de pesquisa tem se dedicado a desvendar os mecanismos de nucleação e crescimento de cristais de zeólitas (ERTL et al., 2008).

3.1.1 Estruturas das zeólitas e classificação

Zeólitas, também chamadas de peneiras moleculares, são aluminossilicatos cristalinos hidratados formados por canais e cavidades ordenadas e interligadas. Possuem estruturas tridimensionais e tamanhos de poros de dimensões definidas. Sua estrutura cristalina é constituída por átomos de alumínio e silício ligados por átomos de oxigênio formando unidades tetraédricas, denominadas TO_4 (T= Si, Al, P, etc.) (BRECK, 1974; 1984). As estruturas desses materiais baseiam-se em redes tetraédricas que se originam a partir de estruturas unitárias, conforme pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 - Formação de estruturas zeolíticas a partir de uma célula sodalita.



Fonte: PAYRA; DUTTA, 2003.

A fórmula estrutural é baseada na célula unitária cristalográfica, que é representada pela Equação 1.

$$M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot wH_2O \quad (1)$$

em que n é a valência do cátion M , que pode ser qualquer cátion, em especial alcalinos ou alcalinos terrosos, w é o número de moléculas de água por célula unitária, x e y são o número total de tetraedros por célula unitária, e x/y normalmente tem valores de 1-5. No caso de zeólitos com alto valor de silício, o valor de x/y varia de 10 a 100 (WRIGHT, 2008).

Além de alumínio, silício e oxigênio outras espécies podem ser encontradas na rede zeolítica, estas podem ser cátions alcalinos ou alcalinos terrosos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc.) e cátions orgânicos. Quando o cátion Al^{3+} substitui Si^{4+} na estrutura, a mesma desenvolve uma carga negativa, que deve ser neutralizada por cátions extra-estruturais. Os cátions extra-estruturais encontram-se localizados no interior

das cavidades de modo a preservar a eletro neutralidade da zeólita. Estes íons positivos estão fracamente ligados à estrutura podendo ser prontamente substituídos por outros em solução de contato, gerando propriedades de troca iônica.

As zeólitas são classificadas de acordo com o tamanho dos poros. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica utilizando um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição química. Devido ao tamanho dos poros podem ser classificadas como materiais microporosos e mesoporosos. Os microporosos se classificam como: poros pequenos ($< 4 \text{ \AA}$), médios ($4 - 6 \text{ \AA}$), grandes ($6 - 8 \text{ \AA}$), ou supergrandes ($> 8 \text{ \AA}$). Os mesoporosos possuem poros maiores que 20 \AA , com paredes amorfas (MEIER, 1992).

3.1.2 Síntese de zeólitas

A síntese das zeólitas ocorre em geral por meio de tratamento hidrotérmico de precursores de aluminossilicato, a temperatura variando entre $100\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$ e na presença de agentes orgânicos direcionadores de estrutura. Normalmente os materiais zeolíticos são preparados sob condições hidrotérmicas, pois os aluminossilicatos possuem estrutura que deve ser estabilizada durante o crescimento, através da ocupação dos canais e das cavidades (CUNDY; COX, 2005).

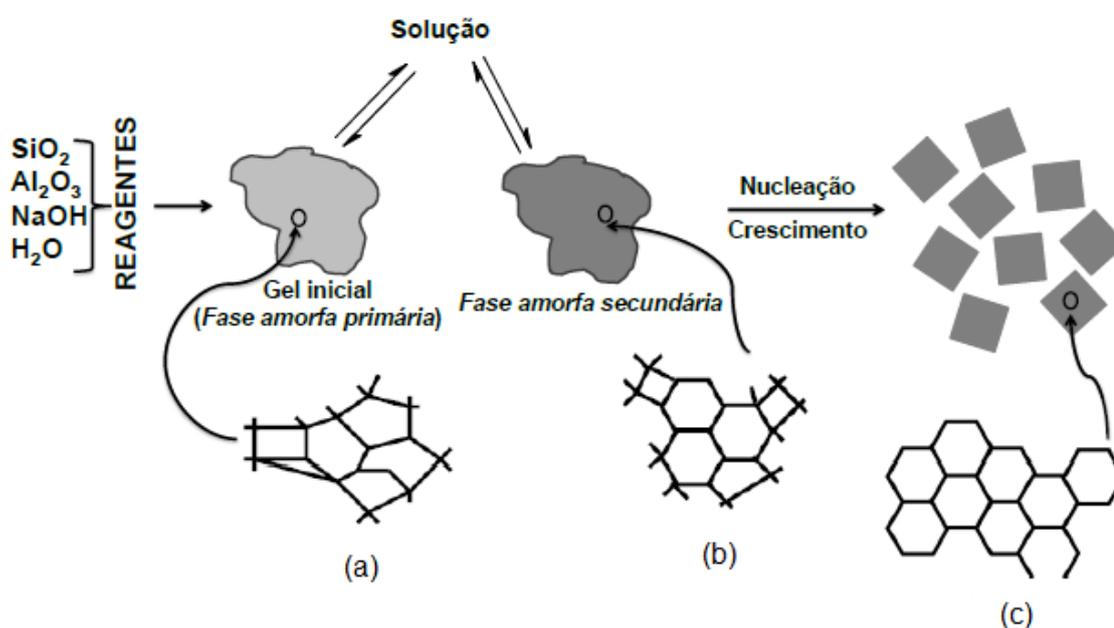
A síntese hidrotérmica consiste na mistura das fontes contendo silício e alumínio, geralmente em meio básico (meio mineralizante), com uma fonte do cátion de compensação (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , etc.). Em seguida, a mistura reacional é aquecida em uma autoclave sob pressão autógena (no caso de temperaturas de reação acima de $100 \text{ }^\circ\text{C}$). Após o período de indução, podem-se detectar cristais do produto zeolítico, que são recuperados por filtração, lavagem e secagem (CUNDY; COX, 2005).

Após a mistura de fontes de Si, Al, fonte de cátions e direcionador estrutural se obtém o gel de síntese, que nessa situação é denominado de fase amorfa primária ou fase desordenada. A mistura reacional é submetida a um tratamento hidrotérmico, cujo tempo e temperatura variam de acordo com a zeólita que se pretende obter. A fase amorfa primária representa o produto inicial e imediato após a mistura dos reagentes e não está em equilíbrio cinético; é formada de aluminossilicatos amorfos precipitados (CUNDY; COX, 2005; RAMOS 2012).

Com o aumento da temperatura reacional e o decorrer do tempo de reação hidrotérmica, a fase amorfa primária reage com espécies em solução e é estabelecido um equilíbrio cinético entre as fases sólida e líquida. A fase amorfa primária agora é denominada fase amorfa secundária ou fase semi-ordenada. Nesse momento ocorrem reações que caracterizam as etapas de nucleação e crescimento de cristais. Um núcleo não representa necessariamente uma cela unitária, mas pode consistir em unidades de construção preliminares de poliedros (CUNDY; COX, 2005; RAMOS 2012).

Durante o período de indução, os núcleos atingem um tamanho crítico e, em seguida, crescem rapidamente, formando-se cristais uniformes (Figura 2). A nucleação inicia-se com a formação de tetraedros (TO_4), devido à ação dos íons (OH^-), que sofrem reações posteriores de condensação (RAMOS, 2012).

Figura 2 - Representação esquemática das etapas da síntese hidrotérmica de um zeólito. (a) formação amorfa primária, (b) fase amorfa secundária e (c) obtenção da estrutura final.

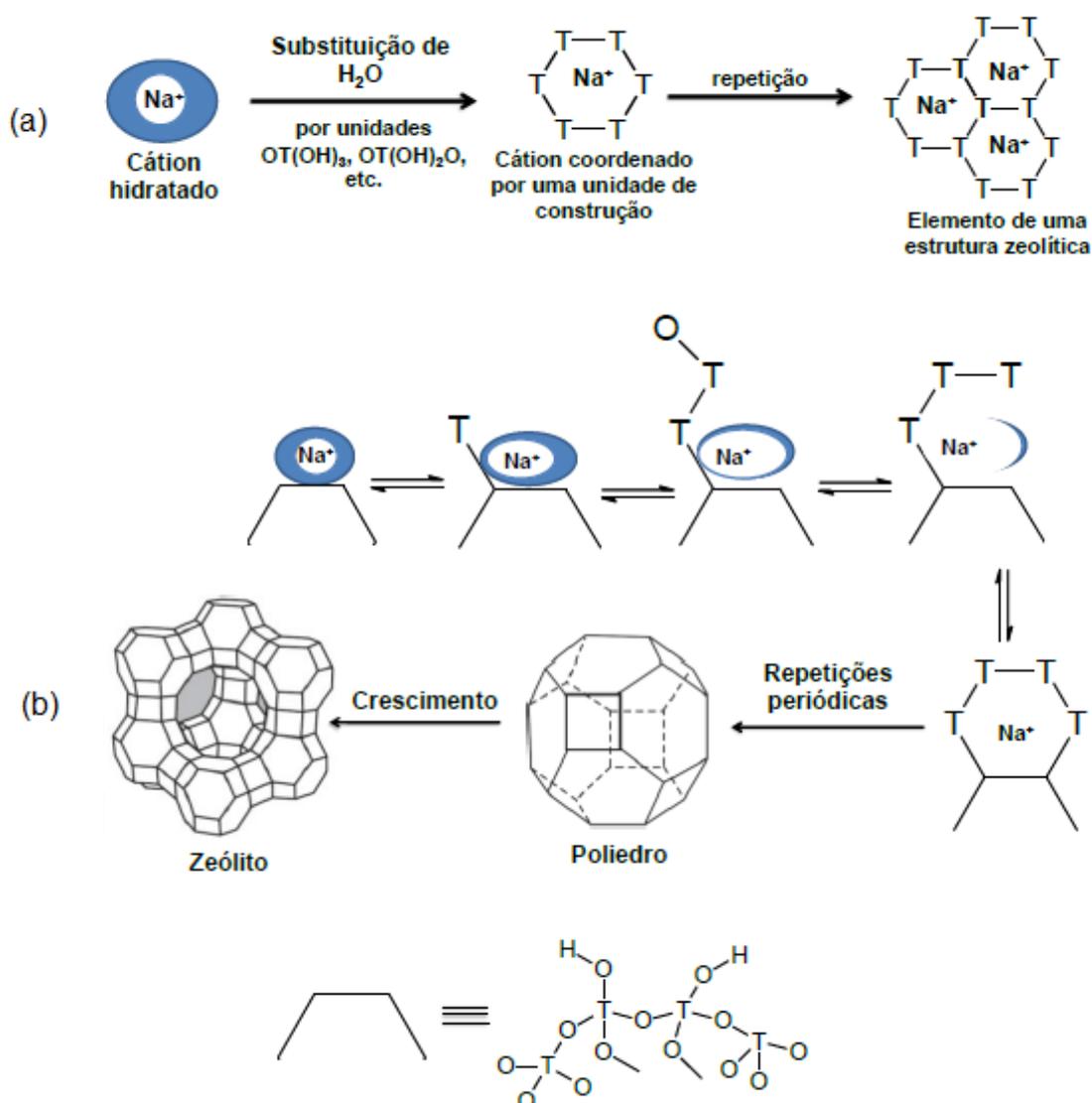


Fonte: CUNDY; COX, 2005.

Essas espécies, por sua vez, constituem esferas de coordenação em torno dos cátions presentes no meio reacional gerando geometrias preferenciais, como por exemplo, hexágonos (Unidade Secundária de Construção). A repetição periódica dessas novas estruturas cátions-ligantes geram poliedros; a forma como esses

poliedros se ligam uns aos outros origina a estrutura zeolítica. Ou seja, a fase amorfa é convertida em zeólito (Figura 2 e 3) (CUNDY; COX, 2005; RAMOS 2012).

Figura 3 - Representação esquemática da (a) etapa de nucleação - mecanismo da formação de esferas de coordenação por unidades de construção em um cátion; (b) etapa de nucleação mais detalhada - formação de um poliedro. Em cada vértice do poliedro há um átomo T (T=Si ou Al) e no meio das arestas há um átomo de oxigênio.



Os zeólitos podem ser preparados utilizando apenas reagentes inorgânicos. A partir dos anos 60, compostos orgânicos foram introduzidos na síntese de zeólitas,

denominados agentes direcionadores de estrutura, que levaram a uma melhoria significativa na qualidade dos produtos (GRECCO et al., 2013).

3.1.3 Propriedade das zeólitas

A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais. Zeólitas possuem: (i) grande área superficial e capacidade de adsorção; (ii) propriedades de adsorção que variam desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; (iii) estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração é função da aplicação desejada; (iv) uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, isto é, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

3.1.3.1 Troca iônica

As zeólitas possuem propriedades como a capacidade de troca iônica em virtude da mobilidade e acessibilidade dos cátions de compensação. Troca iônica é uma operação que consiste na substituição de um íon em uma interação eletrostática com a superfície de um suporte por outra espécie de íon presente em solução (ERTL et al., 2008). As estruturas dos aluminossilicatos e dos silicoaluminofosfatos possuem carga negativa por causa do desbalanceamento entre os números de oxidação dos átomos do tetraedro TO_4 . Como as cargas negativas remanescentes são compensadas por cátions trocáveis, é possível introduzir espécies catiônicas de metais redox por um processo de troca iônica. A troca iônica pode ser completa ou parcial (LUNA; SCHUCHARDT, 2001). As cargas negativas devem-se, particularmente, ao ambiente gerado pelo alumínio. O alumínio, assim como o silício, é efetivamente situado no centro de um tetraedro com quatro átomos de oxigênio, com quatro taxas negativas, enquanto o alumínio tem apenas três cargas positivas. O tetraedro (AlO_4) é, portanto, um portador global de uma carga negativa distribuídos ao longo dos átomos de oxigênio, e esta carga é neutralizada pela presença de vários cátions, como: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , etc. (ERTL et al., 2008).

3.1.3.2 Estabilidade térmica

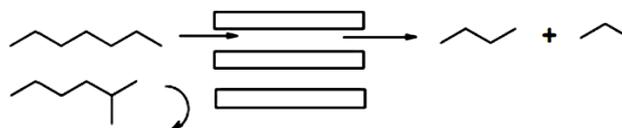
A estabilidade térmica das zeólitas varia em um amplo intervalo de temperaturas. A temperatura de decomposição de zeólitas com baixo teor de sílica é cerca de 700 °C inferior, quando comparados com zeólitas formadas quase que completamente por sílica, como a silicalita (zeólita com estrutura MFI rica em Si) que é estável até aproximadamente 1300°C. Zeólitas de baixo teor de sílica são instáveis em ácidos, enquanto que as zeólitas com alta concentração de sílica são estáveis em soluções ácidas em ebulição, embora ainda sejam instáveis em soluções básicas. Materiais zeolíticos de baixa concentração de sílica tendem a ter estruturas com anéis formados por 4, 6 e 8 tetraedros, enquanto as zeólitas ricas em silício contêm anéis de 5 tetraedros. Zeólitas com baixo teor de sílica são hidrofílicas, enquanto zeólitas com altos teores de sílica são hidrofóbicas, essa transição ocorre em torno de relações $\text{Si/Al} = 10$ (PAYRA; DUTTA, 2003).

3.1.3.3 Seletividade de forma

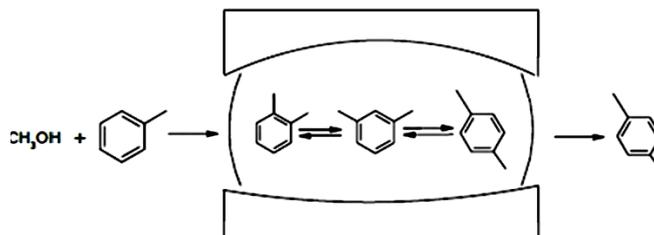
A estrutura microporosa com dimensões uniformes de poros permitem ou não o acesso de algumas moléculas ao interior dos cristais, conferindo a elas seletividade de forma. A seletividade de forma das zeólitas deve-se ao fato da maior parte dos seus centros ativos estarem localizados nas cavidades, nas intersecções de canais ou nos canais do sistema poroso, cujas dimensões são próximas as das moléculas. Estes poros podem ser considerados como verdadeiros nanoreatores (ou reatores moleculares), e conforme sua forma e tamanho dos seus poros determinam a velocidade, a estabilidade e a seletividade da reação (GUINET; RIBEIRO, 2004). O fenômeno da seletividade nas zeólitas pode ser usado para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando reações paralelas indesejadas, conforme mostrado na Figura 4 (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Figura 4 - Tipos de seletividade nas zeólitas.

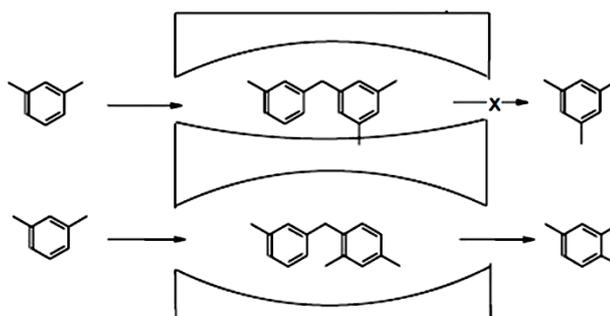
Seletividade de reagente:



Seletividade de produto:



Seletividade do estado de transição:



Fonte: LUNA; SCHUCHARDT, 2001.

3.1.3.4 Acidez

A concentração de cátions, sua localização e seletividade variam significativamente com a razão Si/Al, sendo fundamentais na adsorção, catálise e troca iônica. Apesar da concentração de sítios ácidos diminuir com o aumento da razão Si/Al, a força ácida aumenta com a diminuição do teor de alumínio. As áreas superficiais destes materiais são tipicamente da ordem de 300-700 m²/g (GIANNETTO et al., 2000).

A acidez de uma zeólita é importante para as reações de hidrocarbonetos. Ambos os sítios ácidos, de Brönsted e de Lewis, são encontrados nestes materiais através da adsorção do íon piridínio (PAYRA; DUTTA, 2003). Em catálise ácida, a atividade de uma zeólita depende evidentemente do número de centros protônicos e da atividade destes. A atividade dos centros protônicos depende da sua localização (acessibilidade), da sua força (um centro é tanto mais ativo quanto mais forte) e, por

vezes, da sua proximidade. A acidez protônica das zeólitas provém, sobretudo, dos grupos hidroxila em ponte, $\text{Al}(\text{OH})\text{Si}$. Outros grupos hidroxila estão presentes, geralmente criados por desaluminação das zeólitas durante o seu pré-tratamento – grupos silanol, espécies alumínicas extra-rede, etc. – que apresentam por vezes uma força ácida suficiente para catalisar certas reações (GUINET; RIBEIRO, 2004).

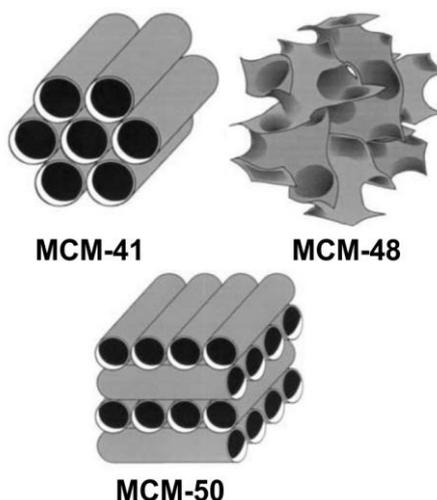
A presença de sítios ácidos fortes, associadas com os átomos de Al, e a uniformidade dos tamanhos dos poros em zeólitas fornecem a esses materiais propriedades únicas (como alta atividade e seletividade de forma) para a sua utilização em catálise heterogênea, adsorção e operações de troca iônica (SERRANO; GRIEKEN, 2001).

3.2 Materiais Mesoporosos

A presença exclusiva de microporos nas zeólitas impõe limitações significativas para a ocorrência de reações que envolvam reagentes ou produtos volumosos, que não podem difundir nos seus microporos. O tamanho de poros restringe o uso de zeólitas, devido à limitações no processo difusional (GRECCO et al., 2013).

Em 1992, pesquisadores da Mobil Corporation descobriram uma família de peneiras moleculares mesoporosas denominada de M41S, nesse novo grupo existiam mesoestruturas que apresentaram arranjos hexagonais de poros uniformes e unidimensionais (MCM-41), arranjo tridimensional de poros cúbico (MCM-48) e estrutura lamelar (MCM-50), Figura 5. A estrutura lamelar da MCM-50 é constituída por uma camada dupla do surfactante alternada por camadas de sílica, que após a remoção do surfactante, se formará um sistema de poros bidimensional. Entre as estruturas da família M41S, a estrutura MCM-41 apresenta boa estabilidade térmica (SAYARI, 1996; MEYNEN et al., 2007; 2009).

Figura 5 - Ilustrações das estruturas MCM-41, MCM-48 e MCM-50.



Fonte: GRECCO et al., 2013.

Comparando os materiais mesoporosos com as zeólitas, a principal diferença consiste no ordenamento da estrutura resultante. Nas estruturas zeolíticas, os tetraedros TO_4 ($T = Si, Al$) estão espacialmente ordenados e, portanto, é possível criar uma estrutura cristalina a partir da repetição no espaço de uma unidade elementar, denominada célula unitária. Nos materiais mesoporosos, não é possível definir uma célula unitária e nem as posições cristalográficas. A única organização é a geometria tetraédrica dos átomos T. A partir da unidade TO_4 não existe um arranjo definido de átomos. Esses materiais, portanto, possuem paredes amorfas. Desta forma, apresentam apenas um ordenamento dos mesoporos de longo alcance, enquanto que as zeólitas possuem uma organização de curto alcance, característica de materiais cristalinos (MASCARENHAS et al. 2001; GRECCO et al., 2013).

3.3 Obtenção de estruturas zeolíticas (3D) a partir de materiais lamelares (2D): Estruturas Lamelares.

Apesar das vantagens dos catalisadores zeolíticos, estes enfrentam problemas sérios devido ao bloqueio dos poros em alguns processos, principalmente em reações de hidrocraqueamento, tal fato ocorre porque os poros destes sólidos são pequenos e têm uma pequena variação de tamanhos (FUJITA et al., 2005). O

estudo dos precursores lamelares ou materiais lamelares vem como uma alternativa de solução para este problema, pois a partir destes é possível obter estruturas zeolíticas com tamanhos de poros maiores ou até mesmo materiais mesoporosos (GARCIA et al., 2006).

Sendo assim, podemos citar a classe dos zeólitos lamelares (sólidos 2D) que, embora não sejam ativos como catalisadores, consistem em precursores de outras estruturas zeolíticas através da modificação de seu espaço interlamelar por meio de procedimento pós-síntese (PASTORE et al., 2013).

Precursores lamelares inorgânicos são estruturalmente formados por uma repetição consecutiva de camadas individuais situadas em planos espaciais em paralelo, sendo ligados eletrostaticamente por ligações de Van der Waals ou ligações de hidrogênio ao longo do plano perpendicular em que as camadas são eliminadas. Esta conformação estrutural está presente em um grande número de materiais inorgânicos, desde a mais simples, tais como argilas ou silicatos para outra mais complexa, tal como hidróxidos de camada dupla, materiais metálicos em camadas ou precursores zeolíticos (DÍAZ, 2012).

Estes materiais em camadas exibem capacidade de modificação das suas características estruturais através de etapas consecutivas, com modificação do espaço livre presente entre as camadas inorgânicas. Desta forma, é possível obter novos materiais devido à intercalação do espaço entre as camadas inorgânicas que são preenchidas com compostos orgânicos que atuam como pilares (DÍAZ, 2012).

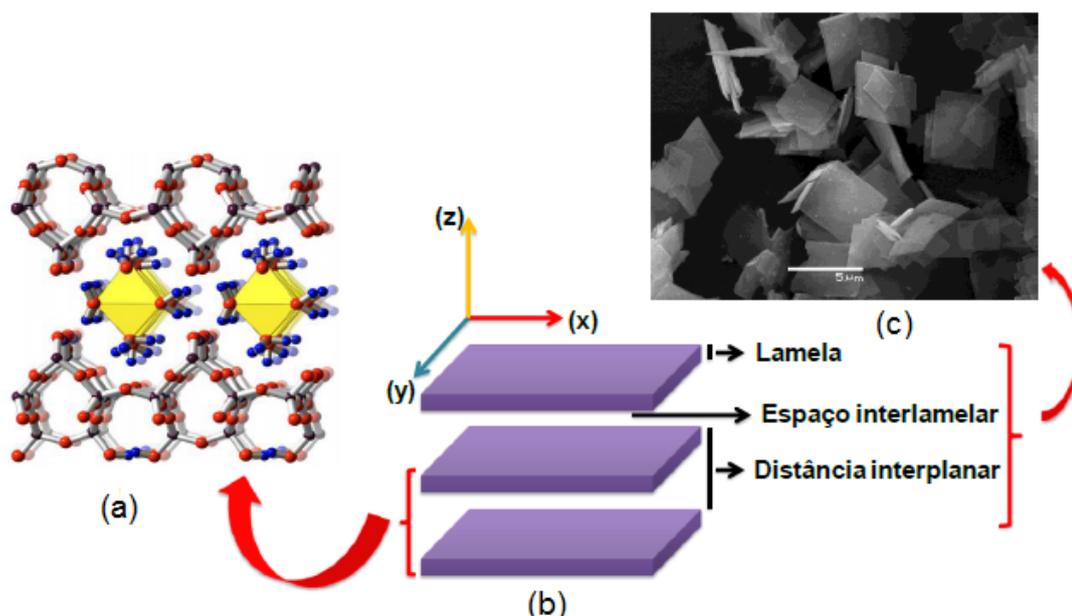
Uma tentativa para resolver os problemas de acesso e, por conseguinte, desativação rápida dos zeólitos devido ao bloqueio dos poros e canais, consiste na modificação dos silicatos lamelares. Estes sólidos têm uma estrutura bidimensional e suas estruturas consistem em camadas com cavidades de anéis de tetraedros de silício (SiO_4) e suas superfícies internas são cobertas por grupos silanóis (Si-OH) e espécies silanolatos (SiO^-). Os silicatos lamelares têm atraído muito interesse devido ao potencial de alteração das suas propriedades por meio de intercalação com compostos orgânicos e / ou espécies inorgânicas, seguido por delaminação ou pilarização e a geração de acidez por substituição isomórfica. Estes também podem ser utilizados como precursores de novos zeólitos através da conversão de grupos Si-OH para ligações Si-O-Si através de uma reação topotática (BRENN et al., 2000; TAKAHASHIA; KURODA, 2011; VORTMANN et al., 1997).

3.3.1 Silicatos lamelares

Os silicatos lamelares são sólidos que apresentam arranjos cristalinos compostos por estruturas bidimensionais chamadas de lamelas que se empilham em uma direção preferencial, formando cristais de morfologia tipo placa (BRENN et al., 2000). O empilhamento de suas lamelas define uma região entre elas chamada de espaço interlamelar, enquanto a distância entre a superfície externa de uma lamela e a superfície interna das lamelas adjacente denomina-se distância interplanar. Na Figura 6 pode ser visto um exemplo de silicato lamelar (TAKAHASHIA; KURODA, 2011).

As lamelas são compostas por anéis de tetraedros de silício (SiO_4) conectados por átomos de oxigênio. Sua superfície é recoberta por grupos silanóis (Si-OH) e silanatos (SiO^-) responsáveis pela carga negativa, compensada por íons metálicos hidratados ou íons orgânicos presentes no espaço interlamelar do sólido (MOCHIZUKI et al., 2002; WANG et al., 2007).

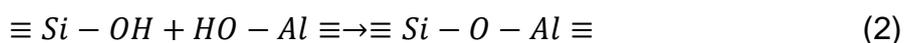
Figura 6 – Representação da (a) estrutura do silicato lamelar Na-RUB, (b) seu arranjo lamelar e (c) microscopia eletrônica de varredura.



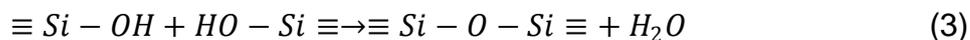
Fonte: Borowski et al., 2008.

Os silicatos lamelares são precursores de estruturas zeolíticas através de processos de transformação hidrotérmica e transformação topotática. O processo de

transformação hidrotérmica consiste em três etapas: dispersão do silicato lamelar em uma solução contendo íons orgânicos, uma fonte de alumínio e NaOH. Após um tempo de agitação a mistura é submetida a tratamento hidrotérmico. A última etapa consiste na calcinação para eliminar o direcionador de estrutura. No processo de transformação hidrotérmica ocorre a incorporação de alumínio na estrutura e condensação entre silanóis e aluminóis (Equação 2), na presença de um agente direcionador de estrutura (SELVAM et al., 2003; WANG et al., 2010; WANG et al., 2011) .



A obtenção de uma estrutura zeolítica (3D) via transformação topotática de um silicato lamelar (2D) consiste nas etapas de troca iônica dos cátions do silicato por íons orgânicos, seguido pelo processo de calcinação. Neste processo, os grupos Si-OH das lamelas adjacentes umas às outras se aproximam formando ligações Si-O-Si na etapa de calcinação, obtendo-se uma estrutura 3D (Equação 3) (MOTELI et al., 2011; LI et al., 2008).



3.3.2 Estruturas lamelares com topologia MWW

A família MWW é composta por materiais que apresentam estruturas lamelares ao ser sintetizadas. Fazem parte dessa classe de materiais estruturas zeolíticas tais como: MCM-49, MCM-22 (P), EMM-10 (P), MCM-50, MCM-56 e ITQ-30. Após os processos de sínteses, estas estruturas são submetidas a processos, calcinação, obtendo-se estruturas derivadas; MCM-22, MCM-36 e ITQ-2 (CORMA et al., 2000a; ROTH; CEJKA, 2011).

A MCM22(P) foi o primeiro precursor lamelar. O sólido é composto por empilhamento de camadas que já contêm os canais bidimensionais. As moléculas de direcionador estrutural (SDA) estão alojadas no interior das lamelas do material sintetizado. A possibilidade de deslaminção deste sólido, mantendo a estrutura cristalina foi uma inovação muito importante na área da catálise ácida. Assim, o MCM-22 (P) precursor pode ser calcinado, formando a MCM-22, com boa

estabilidade térmica e acidez controlada pelo teor de alumínio (PASTORE et al., 2013).

Dentro da família de zeólitas, é possível encontrar estrutura 3D final obtida através de precursores lamelares intermediários após o processo de síntese. Para gerar a zeólita final é necessária a remoção dos agentes direcionadores estruturais (SDAs), situadas no espaço interlamelar, e para isto utiliza-se normalmente métodos de calcinação, que favorece a ligação entre as camadas adjacentes, formando assim, a estrutura 3D (RAVISHANKAR et al., 1998).

Durante o processo de cristalização, diferentes estruturas cristalinas intermediárias e ordenadas podem ser observadas, antes da formação do zeólito. Estas fases conduzem a vias de síntese inovadoras ou mesmo a formação de novas estruturas de zeólito (GEORGEN et al., 2011).

A presença de camadas individuais separadas entre elas por compostos iônicos facilita o inchaço, pilarização, ou processos de esfoliação, tornando possível obter novos materiais com tamanho maiores de poros e, por isso, com elevada acessibilidade aos sítios ativos, sem perda de propriedades físico-químicas (RAVISHANKAR et al., 1998).

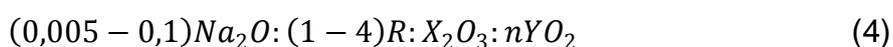
3.4 Zeólita MCM-22

A MCM-22 é uma zeólita típica da família MWW (**Mobil tWenty tWo**), classificação designada pela Comissão de Estrutura da *International Zeolite Association* (IZA). Sintetizada e patenteada pela primeira vez em 1990 por pesquisadores da Mobil Oil Corporation. A denominação MWW é devido a MCM-22 se cristalizar na forma de um precursor lamelar, cujos cristais exibem morfologia hexagonal com a célula unitária do eixo-c perpendicular ao da superfície (RUBIN; CHU, 1990).

Esse material tem encontrado importantes aplicações industriais na área da catálise, devido as suas características, como elevada estabilidade térmica que é superior a 925 °C; grande área superficial, alta capacidade adsortiva para a água e pequenas moléculas orgânicas (RUBIN; CHU, 1990). Uma de suas principais aplicações é em reações catalíticas devido à acidez, a qual não está restrita apenas aos sítios ácidos dentro do sistema de poros, mas também esta presente nos sítios ácidos, nas semi cavidades sobre a superfície externa dos cristais. Algumas

das aplicações são: conversão de hidrocarboneto (alquilação, isomerização, craqueamento, desproporcionamento etc.); aromatização de metano; imobilização de biomoléculas; transformação de benzeno em xileno; hidratação de olefinas; hidroisomerização do n-heptano; como aditivo em catalisadores de FCC (WU et al., 2008a; SOBALIK et al., 2003; CALGAROTO et al., 2011; LI et al., 2009; CARRIÇO et al., 2013).

Quando a MCM-22 foi sintetizada pela primeira vez, ela apresentou a seguinte composição molar:



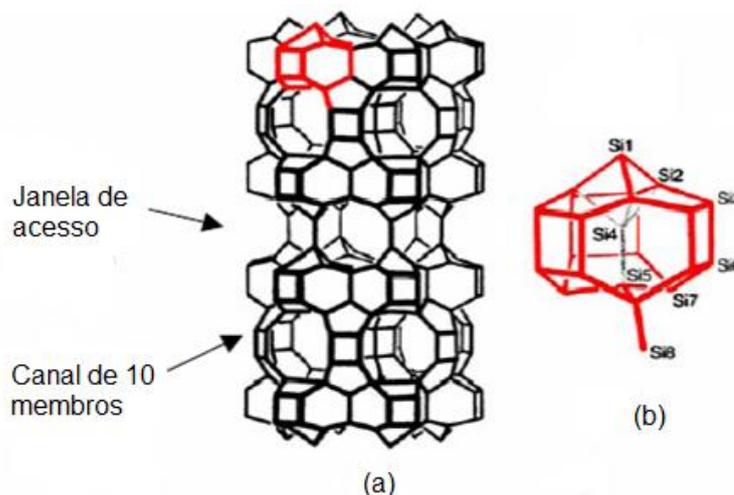
em que R, é a substância orgânica utilizada como direcionador orgânico de estrutura, é tipicamente hexametilenoimina, mas também pode ser aminas cíclicas como ciclopentilamina, cicloheptilamina e heptametilenoimina; X é tipicamente alumínio, mas também pode ser boro, ferro ou gálio; Y é tipicamente silício ou germânio (RUBIN; CHU, 1990).

3.4.1 Estrutura da MCM-22

Uma característica interessante da MCM-22 é que ao ser sintetizada se cristaliza primeiramente como um precursor lamelar, denominado MCM-22(P), e só após um processo de calcinação, que promove a desidroxilação entre as folhas em camadas (eliminando o direcionador orgânico), gera a estrutura definitiva da MCM-22 (DÍAZ et al., 2006).

As lamelas que compõe o precursor lamelar (MCM-22 (P)) são constituídas por uma dupla camada de arranjos da pequena unidade de construção (Figura 7 (B)), contendo canais sinusoidais bidimensionais de 10 membros de diâmetro (4,0 x 5,9 Å). A superfície de cada dupla camada é formada por semicavidades MWW que durante a calcinação (em temperaturas elevadas (aproximadamente 450°C)), se condensam criando um novo e independente sistema de poros, originando a cavidade MWW completa. As supercavidades são acessíveis através dos anéis de 10 membros (Figura 7 (A)) (4,0 x 5,4 Å) (LEONOWICZ et al., 1994; LAWTON et al., 1998). A superfície externa dos cristalitos da MCM-22 é rica nestas semicavidades, ou “bolsões”, que possuem propriedades zeolíticas.

Figura 7 -Representação esquemática da estrutura MWW; (a) representação completa mostrando as duplas camadas ligadas por pontes Si – O – Si e (b) a pequena unidade de construção indicando os sítios T cristalograficamente distintos.

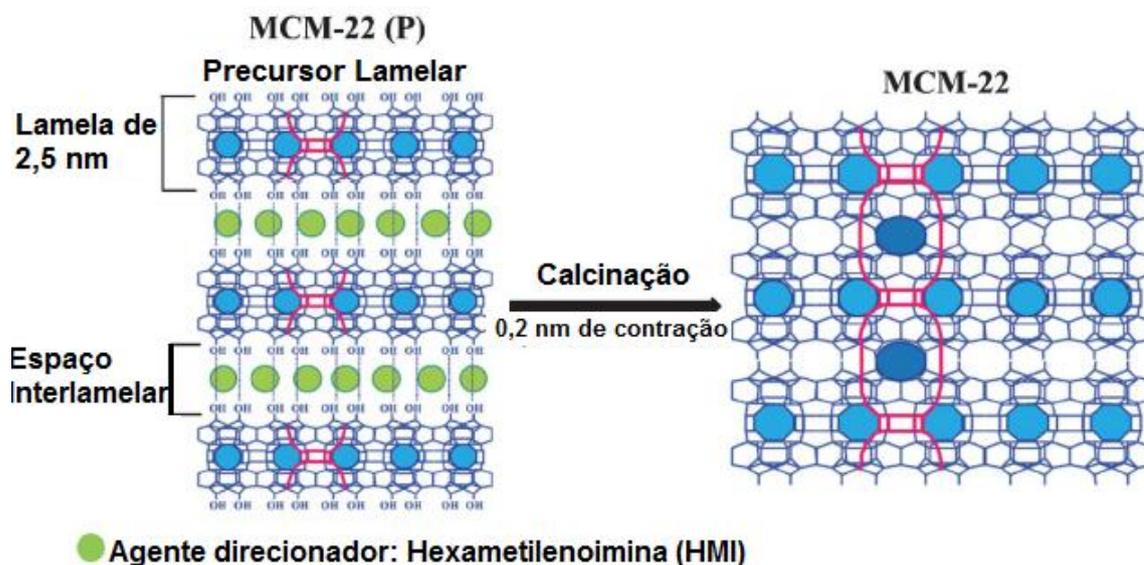


Fonte: MASCARENHAS, 2004.

O precursor lamelar possui lamelas medindo 2,5 nm de espessura e um espaço interlamelar de 0,2 nm contendo um direcionador estrutural orgânico. Após o processo de calcinação ocorre uma contração de cerca de 0,2 nm da célula unitária. Isto é atribuído à condensação dos grupos Si-OH da superfície e formação de uma ponte interlamelar de Si-O-Si, formando a zeólita (ROTH; CEJKA, 2011).

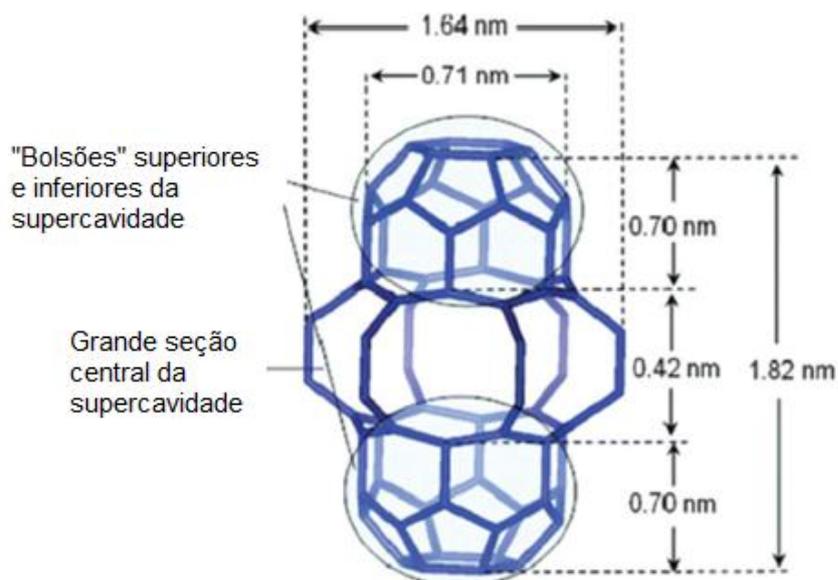
A estrutura é constituída por dois sistemas de poros independentes, conforme pode ser observado na Figura 8. Um dos sistemas de poros é definido por canais sinusoidais bidimensionais acessíveis por anéis de 10 membros o outro, sendo tridimensional, consiste em grandes supercavidades cilíndricas (Figura 9) com um diâmetro interno livre de 0,71 nm, que é circunscrito por 12 anéis membros. A altura dessas supercavidades atinge 1,82 nm, onde seus enormes vácuos intracristalinos são acessíveis apenas por aberturas de 10 membros (0,40 x 0,54 nm) (CLAMBOR et al., 1998; DELITALA et al., 2009).

Figura 8 - Representação esquemática da formação da zeólita MCM-22. Os círculos em azul correspondem aos anéis de 10 membros, a linha em rosa forma as semicavidades de 12 membros.



Fonte: DÍAZ et al., 2006.

Figura 9 - Ilustração da supercavidade da MCM-22. Acesso a supercavidade ocorre através de 10 anéis na seção central.



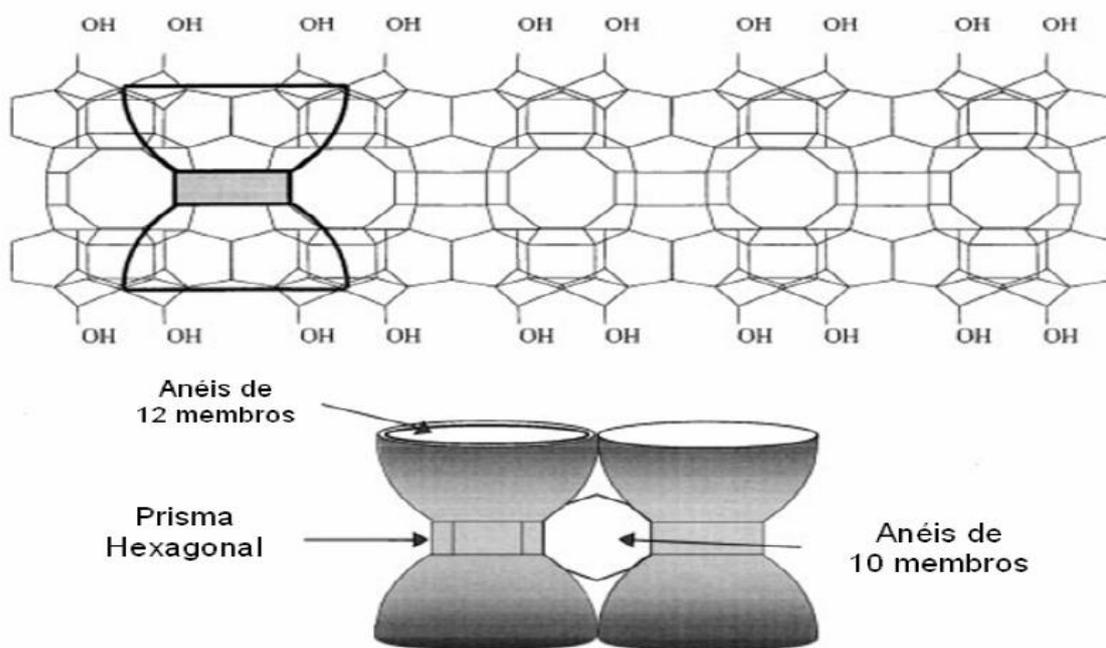
Fonte: PASTORE et al., 2013.

Existem também pequenas cavidades (0,64 x 0,69 nm), denominadas "cups" (bolsos ou copos) externos de 12 membros e estão localizados ao longo de cada

canal sinusoidal. Os “cups” correspondem à metade das supercavidades (LAFORGE et al., 2003), e são representados esquematicamente na Figura 10. A combinação dos sistemas de 10 e 12 anéis produz um grande espaço vazio elipsoidal no centro da supercavidade, com um diâmetro de 1,64 nm, e uma altura de 0,42 nm, como pode ser observado na Figura 9 (PERGHER et al., 2003).

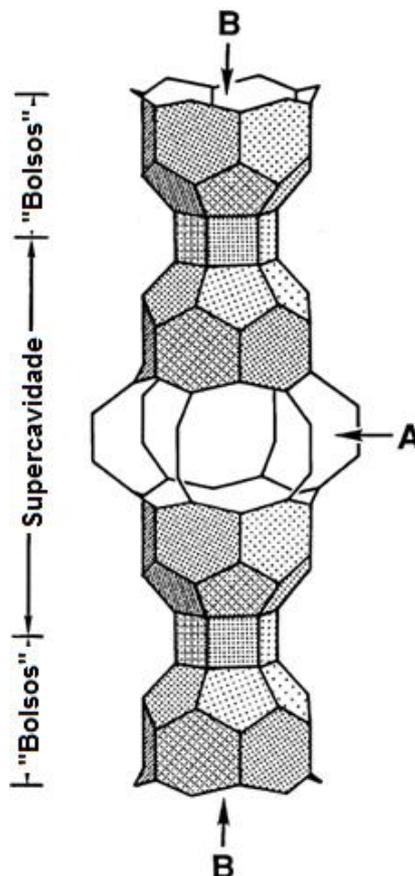
Quando duas unidades MWW encontram-se unidas entre si ao longo do eixo c, como ocorre na MCM-22, a sequência de empilhamento é produzida, conforme mostrado na Figura 11 (LAWTON et al., 1998).

Figura 10 - Estrutura lamelar individual da estrutura MWW.



Fonte: CORMA et al., 1999a.

Figura 11 - Ilustração esquemática de duas camadas de MCM-22. (A) Supercavidade com as suas aberturas dos anéis de 10 membros; (B) Os bolsos de superfície. Quando duas camadas se juntam desta forma a supercavidade. Apenas átomos de T são mostrados.



Fonte: LAWTON et al., 1998.

A combinação particular de canais de poros médios e grandes foi proposto por Leonowicz et al. (1994) e sugerido simultaneamente e independentemente por Corma et al. (1994). Esta afirmação foi suportada por dados obtidos a partir de reações modelo que confirmaram a estrutura proposta (MARQUES et al., 1999).

A porosidade complexa e incomum, devido à presença de poros médios e grandes, torna a MCM-22 uma das estruturas zeolíticas mais interessantes sintetizadas até o presente momento (PASTORE et al., 2013).

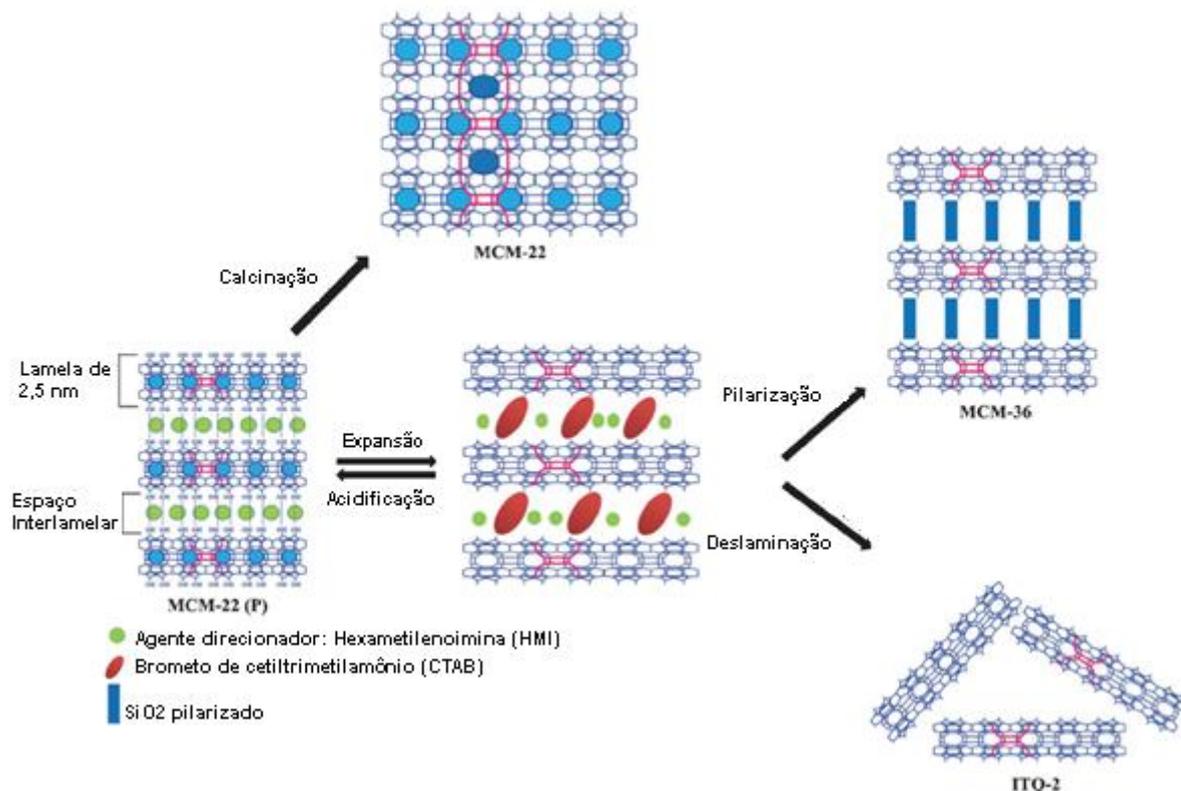
Este material apresenta características específicas, tais como: estrutura em camadas; existência de dois sistemas de poros; heterogeneidade dos seus sítios ácidos, que confere resistência e estabilidade e presença de grupos hidroxilas na superfície externa (dentro dos bolsões de anéis de 12 membros). Tais características permitem que a MCM-22 seja aplicada em reações de conversão de

hidrocarbonetos, especialmente aqueles em que só precisa de acidez moderada, por exemplo, o craqueamento catalítico dos alcenos a propeno e a isomerização e craqueamento dos n-alcenos e compostos aromáticos para os seus isômeros ramificados (KUMAR; LINFORDS, 1996; XU et al., 2009; PASTORE et al., 2013).

3.4.2 Estruturas derivadas da MCM-22(P)

A partir do precursor lamelar MCM-22(P) pode-se obter por calcinação a zeólita MCM-22, e realizando outras modificações nesse material é possível obter estruturas como a MCM-36 e o ITQ-2, Figura 12. A estrutura da MCM-22(P) serve como pilar para obtenção de outras estruturas, utilizando um processo de modificação como o processo de intercalação das lamelas para obtenção do MCM-36 e exofoliação para obter o ITQ-2 (DÍAZ, 2012).

Figura 12 - Representação esquemática de vários derivados do precursor MCM-22(P).



Fonte: PASTORE et al., 2013.

3.5 Síntese da MCM-22

Os estudos realizados para a síntese da zeólita MCM-22 têm como objetivos principais:

- a. Otimização do tempo de cristalização: Segundo a literatura atualmente é de aproximadamente 8 dias (GÜRAY et al., 1999; WU et al., 2009; KUBOTA et al., 2005; LENOWICS et al., 1994; PERGHER et al., 2003).
- b. Obtenção de material com alto grau de pureza (GÜRAY et al., 1999; WU et al., 2009; KUBOTA et al., 2005; LENOWICS et al., 1994).
- c. Redução dos parâmetros de síntese, ou seja, redução da quantidade de reagentes utilizados e novas aplicabilidades para esta zeólita (LEITE et al., 2013; WANG et al., 2015; DELITALA et al., 2009; CARRIÇO et al., 2013).

3.5.1 Principais parâmetros utilizados na síntese da MCM-22

Os principais parâmetros utilizados na preparação da zeólita, segundo LAI e KAY, 2011 são:

- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ a infinito. Sendo mais comum encontrar razões no intervalo de 25 a 100 nos trabalhos publicados. A razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ é preferencial para a obtenção da MCM-22 (P).
- $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1$ a 20
- $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,001$ a 2
- $\text{Na}^+/\text{SiO}_2 = 0,001$ a 2
- $\text{HMI}/\text{SiO}_2 = 0,001$ a 0,34

As razões descritas acima se encontram interligadas, ou seja, uma variação em uma delas implica na variação de outra. Essas variações dependem também da fonte de silício e alumínio (LAI; KAY, 2011).

A temperatura de cristalização empregada no tratamento hidrotérmico varia de 150 a 250 °C (LAI; KAY, 2011), geralmente a temperatura de síntese utilizada é na faixa de 150 a 170 °C.

Quanto ao pH do meio, a zeólita é obtida em meio alcalino, com pH variando entre 11-13. Quando o meio reacional está muito básico, há o aumento da solubilidade das fontes de Si e Al, diminuindo o grau de polimerização dos ânions aluminatos. Dessa forma, o aumento da alcalinidade do meio reacional diminui as etapas de indução e nucleação e leva a uma maior cristalização da zeólita (RAMOS, 2012).

Outro parâmetro importante é o uso ou não de sementes durante a cristalização do gel. A sua utilização foi proposta por Rubin em 1990, e foi extensivamente estudado por Mochida et al. (1997), Kubota et al.(2005) e por Wu (2008c). O uso de sementes otimiza o tempo de cristalização, aumenta o controle sobre a nucleação, permitindo que o grau de cristalinidade seja definido com mais certeza que em sínteses não-seminadas. Pelo fato da nucleação ser a etapa limitante do processo de cristalização da MCM-22, foi comprovado que a adição, até mesmo parcial, de sementes forma cristais em um menor tempo de síntese, aumentando a taxa de cristalização de forma substancial (MOCHIDA et al., 1997).

3.5.2 Reagentes utilizados na síntese

A síntese da MCM-22 ocorre por processo hidrotérmico, utilizando os seguintes reagentes:

- **Fonte de alumínio:** O aluminato de sódio é a fonte de alumínio utilizada mais encontrada na literatura (DELITALA et al., 2009; WANG et al., 2015; CORMA et al., 1995; WU et al., 2008a; GÜRAY et al., 1999; LAWTON et al., 1998), no entanto, também foi relatado o uso de sulfato de alumínio, hidróxido de alumínio e nitrato de alumínio (RUBIN; CHU, 1990).
- **Fonte de silício:** As fontes de silício mais utilizadas são: a Sílica Aerosil 200, silicato de sódio, sílica coloidal, Ultrasil, ácido silícico, tetraetilortossilicato, borossilicato e sílica-sol. A formação da estrutura da zeólita depende fortemente do tipo e área específica da fonte do silício (GÜRAY et al., 1999).

- **Agente mineralizante tal como OH⁻ e água:** A água age como solvente na síntese hidrotérmica e sua quantidade varia de acordo com a composição química de cada gel de síntese (ZHANG et al., 2009). Água e íons hidroxila são mineralizadores clássicos em sínteses hidrotérmicas. São espécies que ajudam na dissolução da fonte de sílica e sua remineralização; também ajudam na estabilização da estrutura a ser formada. A água estabiliza a estrutura pelo preenchimento de seus canais e cavidades. Normalmente se utiliza como fonte de OH⁻ o hidróxido de sódio (RUBIN; CHU, 1990).
- **Direcionador estrutural orgânico:** A quantidade de direcionador estrutural orgânico é o fator que afeta o custo e a qualidade do produto final, e é o reagente mais oneroso (LAI; KAY, 2007; ROTH et al., 2008). Pode ser utilizado hexametilenoimina, ciclopentilamina, cicloheptilamina e heptametilenoimina (RUBIN; CHU, 1990). O direcionador mais utilizado é a hexametilenoimina.

3.5.2.1 Influência da fonte de silício

A formação da estrutura da zeólita depende fortemente do tipo e área específica da fonte do silício (GÜRAY et al., 1999).

As diferentes fontes de Si diferem nos raios das partículas, impurezas, capacidade para se dissolver em misturas alcalinas e reatividade (KESSLER, 1996; COKER; JANSEN, 1998). A fonte de sílica pode influenciar em diferentes aspectos da cristalização da zeólita e conduz também a alterações nas propriedades do produto final. As taxas de nucleação e cristalização descrevem o processo de cristalização e dependem da dissolução dos precursores de sílica (JANSEN, 2001; BRECK, 1974).

Os intermediários de silicatos frágeis, que são liberados durante o processo de dissolução da fonte de sílica, desempenham um papel importante na formação da zeólita e são influenciados pela natureza do gel utilizado. Além dos efeitos sobre a formação de um zeólito particular, a fonte de sílica pode influenciar as características específicas do material zeolítico. As impurezas introduzidas pela fonte de sílica no

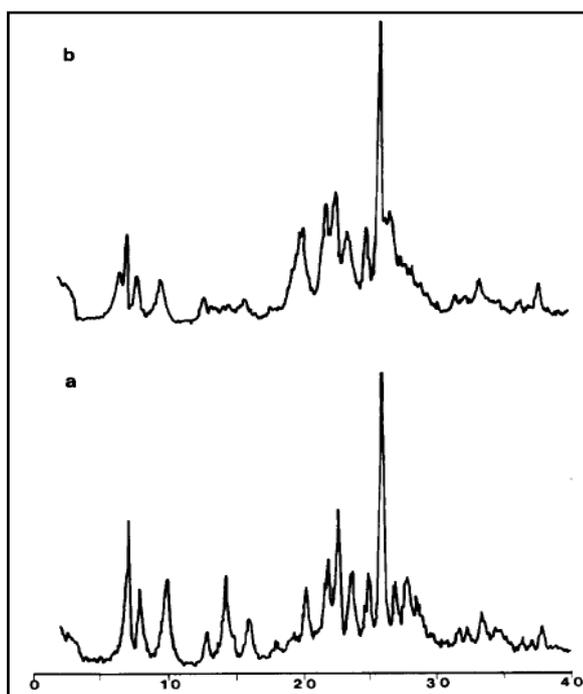
sistema de partida pode também afetar a morfologia e propriedades químicas do zeólito (MINTOVA; VALTCHEV, 2002).

Sílicas com elevada área superficial são mais facilmente dissolvidas em meio básico e promovem rápida nucleação, o que é favorável à formação de cristais pequenos. Sílicas que possuem baixa área superficial são menos solúveis em meio básico e favorecem a formação de cristais maiores (WU et al., 2010).

Na literatura podem ser encontrados alguns trabalhos nos quais pode ser observada a importância deste parâmetro de síntese. Alguns são listados abaixo:

- Rubin e Chu ao sintetizarem pela primeira vez a MCM-22 em 1990 utilizaram a sílica ultrasil, e obtiveram um material com área superficial de 492 m²/g, com um tempo de cristalização de 7 dias.
- Corma, em 1995, utilizou a sílica Aerosil e obteve o material 100% cristalino com 7 dias de cristalização (Figura 13). Podem-se encontrar diversos trabalhos a respeito da utilização dessa fonte de sílica.

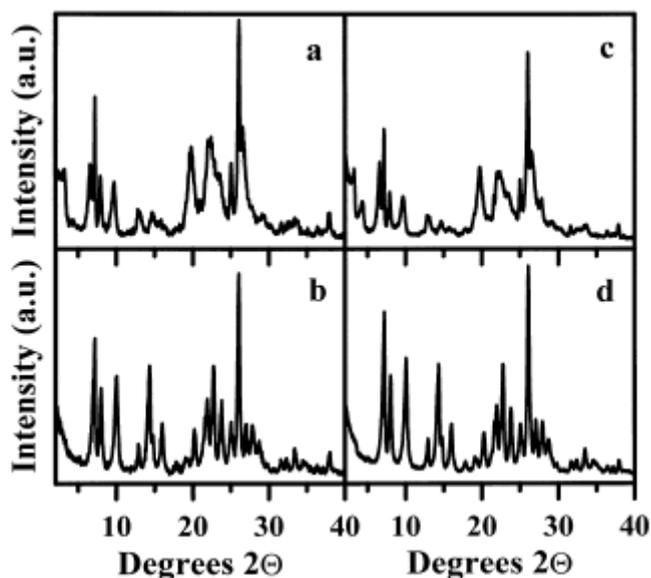
Figura 13 - Difração de raios-X da MCM-22 sintetizada com sílica Aerosil 200, obtida com 7 dias de cristalização. (a) amostra calcinada e (b) não calcinada.



Fonte: CORMA et al., 1995.

- Gray e colaboradores, em 1999, avaliaram a influência da fonte de sílica na obteno do precursor zeolítico, comparando ácido silícico, sílica gel e a sílica Ultrasil. Verificou-se que a melhor fonte foi o ácido silício, pois este produziu um material com 100% de cristalinidade em 9 dias, utilizando sistema estático (envelhecimento do gel a 45°C) e 7 dias no sistema agitado (Figura 14). Lai e Kay na patente de 2011 também avaliaram essa fonte de Si e obtiveram, em sistema agitado, MCM-22 com 7 dias e área de 629 m²/g.

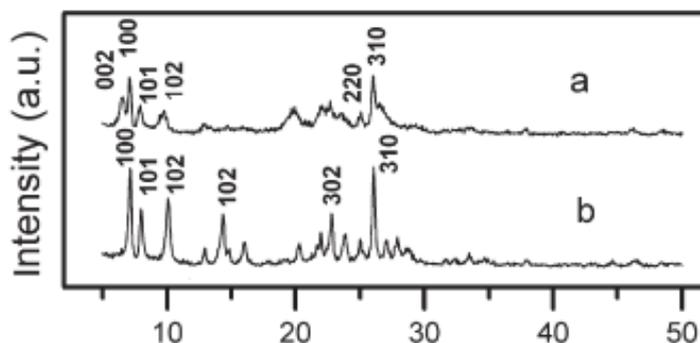
Figura 14 - Difrao de raios-X da MCM-22 sintetizada com ácido silícico. (a) como sintetizada (sistema agitado), (b) calcinada (sistema agitado), (c) como sintetizada (sistema estático) e (d) calcinada (sistema estático).



Fonte: GRAY et al., 1999.

- Wu e colaboradores (2008c) propuseram a síntese rápida da MCM-22 utilizando o tetraetilortossilicato, após hidrólise catalisada por cido. Eles conseguiram um material com alta cristalinidade e área específica de 548 m²/g em um tempo de cristalizao de 3 dias sem sementes e 30 horas na presença de sementes, empregando o sistema estático (Figura 15).

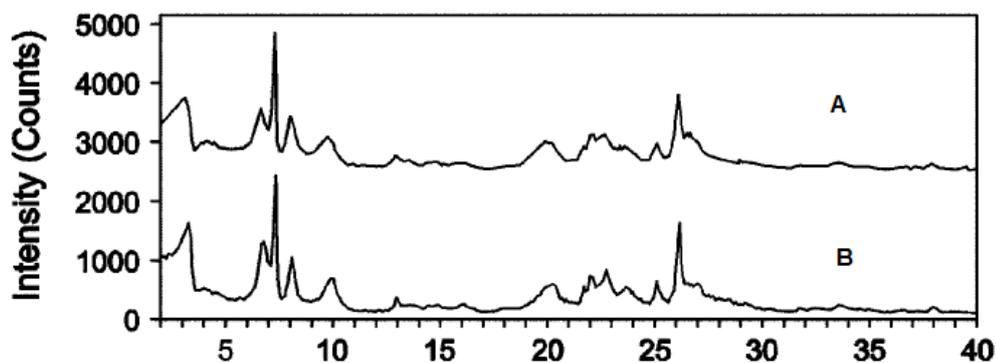
Figura 15 - Difração de raios-X da MCM-22 obtida com tetraetilortossilicato, catalisada por ácido clorídrico, em sistema estático. (a) não calcinada e (b) calcinada.



Fonte: WU et al., 2008c.

- Lai e Kay, em 2007 e 2011, patentearam um material obtido em 72 horas a 150 °C, com área superficial de 653 m²/g, e em 24 horas a 170 °C, com área de 612 m²/g, utilizando a sílica Ultrasil (Figura 16).

Figura 16 - Difração de raios-X da MCM-22 (P) obtida com sílica Ultrasil e tratamento hidrotérmico agitado. (A) Com 72 h de cristalização e (B) 24 h de cristalização.



Fonte: LAI; KAY, 2011.

- Barbosa et al. (2012) comparou a sílica Aerosil e quartzo na obtenção do precursor MCM-22, comprovando a influência da fonte de sílica sobre a morfologia do material obtido e sua influencia na preparação do precursor.

3.5.3 Métodos de cristalização do gel de síntese

A síntese da MCM-22 ocorre por processo hidrotérmico e este pode ser estático ou agitado. No sistema estático o tempo de cristalização é relativamente longo em comparação ao agitado, podendo chegar a 230 dias na temperatura de cristalização de 120°C (LEONOWICZ et al., 1994).

Corma et al. (1995) sugeriu que as sínteses estáticas, resultariam em misturas de MCM-22 e ferrierita, ou na cristalização preferencial da ferrierita. Ele concluiu também que agitação pode levar a uma boa qualidade dos cristais, enquanto que no sistema estático há formação insignificante do material desejado ou formação de ferrierita pura. Güray et al. (1999) descreveu síntese desse material em apenas 10 dias e realizou também a comparação entre os dois métodos, mostrando que a faixa de composição em que o MCM-22 cristaliza por sínteses estáticas é mais estreita que as observadas com agitação. Síntese com 3 dias também foi relatada por Wu e colaboradores (2008c) sem sementes. O tempo de cristalização com agitação é relativamente menor, de 7 a 9 dias (CORMA et al., 1994, 1995, 1996; RUBIN; CHU, 1990). Lai e Kay (2011) patentearam MCM-22 produzida com 24 horas e relatou também com 3 dias, utilizando sílica Ultrasil.

Os tratamentos hidrotérmicos agitados e estáticos influenciam também na formação dos cristais de MCM-22 (GÜRAYS et al., 1999). Além dos processos descritos acima, tem sido apresentados resultados de sínteses utilizando aquecimento por microondas, com a finalidade de encontrar rotas de síntese mais rápidas e econômicas (SEVERO et al., 2013).

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

A MCM-22 também pode ser obtida pelo método de conversão do gel seco, conforme descrito por KUBOTA e colaboradores (2005). É um novo método de síntese e em comparação ao processo hidrotérmico apresenta as seguintes vantagens: expansão da composição química, redução da quantidade de

direcionador estrutural utilizado, alta conversão do gel, alto grau de cristalização (KUBOTA et al., 2005), aumento da atividade catalítica e seletividade (MATSUKATA et al., 2002).

**A SEÇÃO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS (PÁGINAS 53 A 62) E A SEÇÃO 5 –
RESULTADOS E DISCUSSÃO (PÁGINAS 63 A 103) FORAM BLOQUEADAS
PELA AUTORA.**

6 CONCLUSÕES

- Através das análises de DRXs pode-se concluir que foi possível obter a formação da zeólita MCM-22(P) para as sílicas Aerosil e Ultrasil, nas condições propostas no trabalho. O mesmo não ocorreu para a sílica gel 60. Após a calcinação foi possível obter a estrutura da MCM-22 (estrutura MWW) e os picos característicos foram observados nos espectros dessa zeólita.
- A sílica Aerosil 200 formou a MCM-22(P) de forma satisfatória. As amostras apresentaram 100% de cristalinidade. As sínteses realizadas sem envelhecimento e com envelhecimento do gel a temperatura ambiente formaram um material com 4 dias. A amostra com envelhecimento a 40°C foi formada com 3 dias. O aumento da temperatura no envelhecimento promoveu uma aceleração do processo de nucleação e conseqüentemente, ocorreu à redução do tempo necessário para a sua formação. O envelhecimento a temperatura ambiente não foi significativo nesta situação. A zeólita formada a partir da sílica Aerosil demonstrou-se ter estabilidade estrutural para tempos em torno de 8 dias.
- Com a utilização da sílica Ultrasil, as amostras apresentaram cristalinidade menor em comparação à sílica Aerosil. A zeólita foi formada com 4 dias sem envelhecimento do gel e com envelhecimento a temperatura ambiente. Com envelhecimento a 40°C, a amostra apresentou baixa cristalinidade para o tempo de 4 dias. A estrutura formada com sílica Ultrasil apresentou formação de estrutura secundária para tempos maiores de cristalização. Os picos observados da estrutura contaminante são compatíveis com os picos da ferrierita. Portanto, a estrutura formada não apresentou uma boa estabilidade, sendo susceptível a sofrer modificações com o decorrer do tempo de cristalização.
- Dentro das condições propostas neste trabalho foi possível otimizar a síntese da zeólita MCM-22, reduzindo o tempo de cristalização, sendo esta obtida em um tempo de 4 dias sem envelhecimento e com 3 dias com envelhecimento a 40°C.

- Foi possível obter a MCM-22 com alta pureza e cristalinidade, sem a presença de nenhuma fase contaminante, em um tempo reduzido, sem a presença de envelhecimento; o que revela que o envelhecimento não é uma etapa fundamental para a sua formação em sistemas estático. O envelhecimento mostrou-se não ter influência significativa sobre a cristalização.
- Tempos de indução são afetados pelo tipo de sílica utilizada na síntese e pelo envelhecimento. De uma forma geral, a sílica Aerosil mostrou-se favorecer de forma mais rápida o processo de nucleação em comparação a sílica Ultrasil. Sínteses com envelhecimento a 40°C proporcionaram uma aceleração na formação dos primeiros núcleos, reduzindo o tempo de cristalização.
- As análises de espectroscopia na região do infravermelho mostraram as bandas características da zeólita MCM-22.
- A partir dos resultados obtidos pelas análises termogravimétricas do precursor MCM-22 (P) foi possível observar uma perda de massa total de aproximadamente 20% nas amostras. A maior perda de massa ocorreu no segundo evento e é atribuída a saída da maior parte do direcionador orgânico presente no interior dos cristais e a água precedente da condensação dos grupos Si-OH da superfície do precursor. As perdas de massa totais das amostras foram equivalentes, o que demonstrou que a fonte de silício e o envelhecimento não influenciam na quantidade de água e de direcionador incorporado no material.
- A partir das análises texturais (BET) pôde-se perceber que as propriedades texturais da zeólita MCM-22 dependeram da fonte de silício empregada e também do envelhecimento do gel. O material formado a partir da sílica Aerosil apresentou área superficial maior do que o formado empregando sílica Ultrasil. O mesmo ocorreu para as demais propriedades como área de microporos. Amostras que foram sintetizadas na presença de envelhecimento do gel, apresentaram área e volume de poros maiores.

- Com relação à morfologia dos cristais, a fonte de silício não provocou grandes diferenças nos formatos dos cristais, diferindo estes apenas no tamanho. De forma geral, as partículas apresentaram formato esférico com uma depressão na região central.
- As análises de acidez por dessorção termoprogramada de NH_3 das amostras revelaram que os sítios ácidos presentes nos materiais foram idênticos e corresponderam a sítios ácidos moderados e fortes. Pôde-se observar que a fonte de silício e o envelhecimento do gel não influenciaram fortemente na acidez do material.
- A avaliação do método de calcinação revelou que a forma de calcinação empregada para a obtenção da MCM-22 influenciou nas propriedades texturais da zeólita. A calcinação em mufla mostrou ser um método eficaz, formando um material com boa área superficial e sem a presença de gases (nitrogênio e ar sintético). No entanto, faz-se necessário um estudo mais aprofundado do tema.
- De acordo com todos os resultados obtidos a partir das caracterizações, pode-se concluir, que a melhor rota otimizada para a síntese da zeólita MCM-22, compreende na síntese estática, utilizando a sílica Aerosil, sem envelhecimento, a temperatura de cristalização a 170°C . O material pós-síntese deve ser calcinado pelo método rápido ou utilizando mufla. Dessa forma é possível obter um material com 4 dias de cristalização, apresentando alta cristalinidade e pureza, possuindo excelentes propriedades físico-químicas.

7 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.

BARBOSA, A. S.; DOS SANTOS, E. R. F.; LEITE, R. C. N.; RODRIGUES, M. G. F. Estudo da influência da fonte de sílica do precursor zeolítico MCM-22. **Materiais e processo**, v. 7, 3, p. 180-184, 2012.

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.

BOROWSKI, M.; KOVALEV, O.; GIES, H. Structural characterization of the hydrous layer silicate Na-RUB-18, $\text{Na}_8\text{Si}_{32}\text{O}_{64}(\text{OH})_8 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ and derivatives with XPD-, NPD-, and SS NMR experiments. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 107, n. 1-2, p. 71-80, 2008.

BRECK, D. W. **Zeolite molecular sieves**, Wiley, Nova Iorque, 1974.

BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use**, Malabar: Robert E. Krieger Publishing Company, 1984.

BRENN, U.; ERNEST, H.; FREUDE, D.; HERRMANN, R.; JÄHNIG, R.; KARGE, H. G.; KÄRGER, J.; KÖNIG, T.; MÄDLER, B.; TPINGEL, U.; PROCHNOW, D.; SCHWIEGER, W. Synthesis and characterization of the layered sodium silicate ilerite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 40, n. 1-3, p. 43-52, 2000.

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, n. 1-2, p. 101-104, 2011.

CAMBLOR, M. A.; CORELL, C.; CORMA, A.; DÍAZ-CABAÑAS, M. J.; NICOLOPOULOS, S.; GONZÁLES-CALBET, J. M.; VALLET-REGÍ, M. A new microporous polymorph of silica isomorphous to zeolite MCM-22. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 10, p. 2415-2417, 1996.

CAMBLOR, M. A.; CORMA, A.; DIAZ-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. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 1, 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 SiO₂/Al₂O₃ molar ratios in gas phase glycerol dehydration to acrolein. **Microporous and mesoporous materials**, v. 181, p. 74-82, 2013.

CHOI, S.; CORONAS, J.; LAI, Z.; YUST, D.; ONORATO, F.; TSAPATSI, M. Fabrication and gas separation properties of polybenzimidazole (PBI)/ nanoporous silicates hybrid membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 316, p. 145-152, 2008.

COKER, E.N.; JANSEN, J.C. In: KARGE, H.G.; WEITKAMP, J. (Eds.). **Molecular Sieves—Science and Technology**, Berlin: Springer, v. 1, p. 121, 1998.

CORMA, A.; CORELL, C.; LOPIS, F.; MARTINEZ, A.; PERÉZ-PARIENTE, J. Proposed pore volume topology of zeolite MCM-22 based on catalytic tests. **Applied Catalysis a-General**, v. 115, n. 1, p. 121-134, 1994.

CORMA, A.; CORELL, C.; PERÉZ-PARIENTE, J. Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite. **Zeolites**, v. 15, n. 1, p. 2-8, 1995.

CORMA, A.; PÉREZ-PARIENTE, C. J.; GUIL, J. M.; GUIL-LÓPEZ, R.; NICOLOPOULOS, S.; GONZALEZ-CALBET, J.; VALLET-REGI, M. Adsorption and catalytic properties of MCM-22: The influence of zeolite structure. **Elsevier Science**, v. 16, p. 7-14, 1996.

CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chemical Reviews**, v. 97, n. 6, p. 2373-2419, 1997.

CORMA, A. Sorption, diffusion and catalytic properties of zeolites containing 10- and 12-member ring pores in the same structure. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 21, n. 4-6, p. 487-495, 1998.

CORMA, A.; FORNES, V.; PERGHER, S. B.; MAESEN, T. L.M.; BUGLASS, J. G. Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts. **Nature**, v. 396, n. 6709, p. 353-356, 1998.

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, 1999a.

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, 1999b.

CORMA, A.; DIAZ, U.; FORNES, V.; GUIL, J. M.; MARTINEZ-TRIGUERO, J.; CREYGHTON, E. J., Characterization and catalytic activity of MCM-22 and MCM-56 compared with ITQ-2. **Journal of Catalysis**, v. 191, n. 1, p. 218-224, 2000a.

CORMA, A.; FORNES, 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, n. 2-3, p. 301-309, 2000b.

CORMA, A.; MARTÍNEZ-SORIA, V.; SCHNOEVELD, E. Alkylation of benzene with short-chain olefins over MCM-22 zeolite: Catalytic behaviour and kinetic mechanism. **Journal of catalysis**, 192, p. 163-173, 2000c.

CORMA, A.; GARCIA, H.; MIRALLES, J. High activity of layered zeolite ITQ-2 as catalyst for the hydroxyalkylation of 2-methoxynaphthalene and naphthalene with paraformaldehyde. Comparison of its performance with that of conventional zeolites or mesoporous Al/MCM-41. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 43, n. 2, p. 161-169, 2001.

CUNDY, C. S.; COX, P. A., The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1-2, p. 1-78, 2005.

DAVIS, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. **Nature**, v. 417, p. 813-821, 2002.

DEGNAN JR, THOMAS F. Applications of zeolites in petroleum refining. **Topics in Catalysis**, v.13, p. 349-356, 2000.

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, n.1-3, p. 1-10, 2009.

DEN OUDEN, C. J. J.; THOMPSON, R. W. Analysis of the formation of monodisperse populations by homogeneous nucleation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 143, n. 1, p. 77- 84, 1991.

DEN OUDEN, C. J. J.; THOMPSON, R. W. Analysis of zeolite crystallization using the "crystallization curve". **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 31, n. 1, p. 369–373, 1992.

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

DÍAZ, U. Layered materials with catalytic applications: Pillared and delaminated zeolites from MWW precursors. Review Article, **ISRN Chemical Engineering**, v. 2012, 2012.

DI RENZO, F. Zeolites as tailor-made catalysts: Control of the crystal size. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1-3, p. 37-40, 1998.

ESCOBAR, F. M.; BATISTA, M. S.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Desproporcionamento de tolueno sobre zeólitas tipo mordenita - atividade e seletividade na obtenção de xilenos. **Química nova**, v. 23, n. 3, p. 333, 2000.

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J. **Handbook of heterogeneous catalysis**. 2 ed., v. 1, 2008.

FUJITA, S.; KANAI, T.; OUMI, Y.; SANO, T. Dealumination behavior of ZSM-5 type zeolite containing alkaline earth metal. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 158, P. 191-198, 2005.

GARCÍA, R.; DÍAZ, I.; MÁRQUEZ-ÁLVAREZ, C.; PÉREZ-PARIENTE, J. An approach toward the synthesis of platelike ordered mesoporous materials from layered zeolite precursors. **Chemistry of Materials**, v. 18, p. 2283-2292, 2006.

GARCIA, R; HORTIGUELA, L. G; SANCHEZ, F; PARIENTE, J. P; Structure-direction of chiral 2-hydroxymethyl-1-benzyl-1-methylpyrrolidinium in the cotemplated synthesis of ferrierite: fundamentals of diastereo-recognition from non-chiral microporous structures. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2011.

GIANNETTO, P.G.; RENDÓN, A. M.; FUENTES, G. R. Zeólitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales. **Ediciones Innovación Tecnológica**, 2 ed., p. 352, 2000.

GOERGEN, S.; FAYAD, E.; LAFORGE, S. MAGNOUX, P.; ROULEAU, L.; PATARIN, J. Synthesis of layered MCM-22(P) in the presence of hexamethonium cations and its transformation into EUO- and MWW-type zeolites. **Journal of Porous Materials**, v. 18, p. 639-650, 2011.

GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C.; URQUIETA-GONZÁLES, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química nova**, v. 36, n. 1, p. 131-142, 2013.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos**: Um nanomundo ao serviço da catálise. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p. 17-39. 2004.

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.

INTERNACIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. Disponível em: < <http://www.iza-online.org/>>. Acesso em: fevereiro de 2015.

JANSEN, J.C. In: BEKKUM, H. VAN.; FLANIGEN, E.M.; JACOBS, P.A.; JANSEN, J.C. (Eds.). Introduction to Zeolite Science and Practice. **Studies in Surface Science and Catalysis**. Amsterdam: Elsevier, v. 137, p. 175, 2001.

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

KESSLER, H. In: ALBERTI, G.; BEIN, T. (Eds.). **Solid-State Supramolecular Chemistry**: Two- and Three-Dimensional Inorganic Networks. Comprehensive Supramolecular Chemistry. Nova York: Elsevier, v. 7, p. 425, 1996.

KORNATOWSKI, J.; BARTH, J. O.; ERDMANN, K.; ROZWADOWSKI, M., Effect of various pillaring oxides on adsorption behaviour of novel MCM-36 derivatives. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 90, n. 1-3, p. 251-258, 2006.

KUBOTA, Y.; SAHA, S. K.; PUSPARATU; KOMURA, K.; AUGI, Y. Seeding on the synthesis of MCM-22 (MWW) zeolite by dry-gel conversion method and its catalytic

properties on the skeleton isomerization and the cracking of hexane. **Materials transactions**, v. 46, n. 12, p. 2651-2658, 2005.

KUMAR, N.; LINFORDS, L. E. Synthesis, characterization and application of H-MCM-22, Ga-MCM-22 and Zn-MCM-22 zeolite catalysts in the aromatization of n-butane. **Applied catalysis A: General**, v. 147, p. 175-187, 1996.

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.

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

LAFORGE, S.; AYRAULT, P.; MANIN, D.; GUISET, M. Acidic and catalytic properties of MCM-22 and MCM-36 zeolites synthesized from the same precursors. **Applied Catalysis a-General**, v. 279, n. 1-2, p. 79-88, 2005.

LAWTON, S. L. MCM-49: a three dimensional MCM-22 analogue synthesized by in situ crystallization. **Journal Physical Chemical**, v. 100, p. 3788-3798, 1996.

LAWTON, S. L.; LEONOWICZ, M. E.; PARTRIDGE, R.; CHU, P.; RUBIN, M. K. Twelve-ring pockets on the external surface of MCM-22 crystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 23, n. 1-2, p. 109-117, 1998.

LAI, W. F.; KAY, R. E. **MCM-22 family molecular sieve composition**. PN US 2007/0191656 A1, 2007.

LAI, W. F.; KAY, R. E. **MCM-22 family molecular sieve composition, its method of making, and use for hydrocarbon conversions**. PN US 8,021,643 B2, 2011.

LEITE, R. C. N.; SANTOS, E. R. F.; RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P. Estudo do efeito da redução do direcionador estrutural HMI na síntese estática da zeólita MCM-22. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP)**, v. 8, n. 1, p. 20-29, 2013.

LEONOWICZ, M. E.; LAWTON, J. A.; LAWTON, S. L.; RUBIN, M. K. MCM-22 - A molecular-sieve with 2 independent multidimensional channel systems. **Science**, v. 264, n. 5167, p. 1910-1913, 1994.

LI, Z.; MARLER, B.; GIES, H. A New Layered Silicate with Structural Motives of Silicate Zeolites: Synthesis, Crystals Structure, and Properties. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 5, p. 1896-1901, 2008.

LI, Y. X.; XUE, B.; HE, X. Y., 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, n. 1-2, p. 106-113, 2009.

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

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.

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

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O.; **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. 2, p. 25, 2001.

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

MATSUKATA, M.; INAGAKI, S.; HOSHINO, M.; KIKUCHI, E. Synthesis of MCM-22 zeolite by the vapor-phase transport method. **Studies in surface science and catalysis**, v. 142, p. 53- 60, 2002.

MEIER, W. M.; OLSON, D. H. **Atlas of Zeolite Structure Types**, 3 ed., Londres: Butterworth-Heinemann, 1992.

MEIER, W. M.; OLSON, D. H.; BAERLOCHER, CH. **Atlas of Zeolite Structure Types**, 4 ed., Londres: Elsevier, 1996.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Synthesis of siliceous materials with micro- and mesoporosity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 104, p. 26-38, 2007.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified synthesis of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, p. 170-223, 2009.

MINTOVA, S.; VALTCHEV, V.; VULTCHEVA, E.; VELEVA, S. Crystallization kinetics of zeolite ZSM-5. **Zeolites**, v. 12, n. 2, p. 210-215, 1992.

MINTOVA, S.; VALTCHEV, V. Effect of the silica source on the formation of nanosized silicalite-1: an in situ dynamic light scattering study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 55, p. 171-179, 2002.

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

MOCHIZUKI, D.; SHIMOJIMA, A.; KURODA, K. Formation of a new crystalline silicate structure by grafting dialkoxysilyl groups on layered octosilicate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 41, p. 12082-12083, 2002.

MOTEKI, T.; CHAIKITTISILP, W.; SAKAMOTO, Y.; SHIMOJIMA, A.; OKUBO, T. Role of Acidic Pretreatment of Layered Silicate RUB-15 in Its Topotactic Conversion into Pure Silica Sodalite. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 15, p. 3564-3570, 2011.

NORBY, P. Hydrothermal conversion of zeolites: An in situ synchrotron x-ray powder diffraction study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, p. 5215 – 5221. 1997.

PASTORE, H. O.; PIETRE, M. K.; RAMOS, F. S. O. Lamellar zeolites: an oxymoron?. **RSC Advances**, v. 3, p. 2084-2111, 2013.

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. **Zeolites: A Primer**. Handbook of Zeolite Science and Technology. New York: Deekker, M, 2003.

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

PERGHER, S. B. C.; CORMA, A.; FORNÉS, V. Preparación y caracterización de la zeolita MCM-22 y de su precursor laminar. **Química nova**, v. 26, n. 6, p. 795-802, 2003.

PINAR, A. B.; ALVAREZ, M. C.; CASAS, M. G.; PARIENTE, J. P. Template-controlled acidity and catalytic activity of ferrierite crystals. **Journal of Catalysis**, v. 263, p. 258 – 265. 2009.

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

RAVISHANKAR, R.; JOSHI, P. N.; TAMHANKAR, S. S.; SIVASANKER, S.; SHIRALKAR, V. P. A novel zeolite MCM-22: adsorption characteristics. **Adsorption Science and Technology**, v. 16, n. 8, p. 607–621, 1998.

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

RAMOS, F. S. O. **Estruturas 3D a partir de estruturas 2D: Transformações hidrotérmicas e topotática**. 2012. 158f. Dissertação (Mestrado em química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

RABO, J. A.; SCHOONOVER, M. W. Early discoveries in zeolite chemistry and catalysis at Union Carbide, and follow-up in industrial catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 222, n. 1-2, p. 261-275, 2001.

ROTH, W. J.; KRESGE, C. T.; VARTULI, J. C.; LEONOWICZ, M. E.; FUNG, A. S.; MCCULLEN, S. B. MCM-36: The first pillared molecular sieve with zeolite properties. **In Catalysis by Microporous Materials**, Beyer, H. K.; Karge, H. G.; Kiricsi, I.; Nagy, J. B., Eds.; Vol. 94, p. 301-308, 1995.

ROTH, W. J., MERTENS, M. M., CLERCK, E. C., JOHNSON, I. D. **Patente Americana**, 0045768, 2008.

ROTH, W. J.; CEJKA, J. Two-dimensional zeolites: dream or reality?. **Catalysis science technology**, 1, p.43-53, 2011.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; LLEWELLYN, K. S. W.; MAURIN, P.; SING, G. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. 2 ed. Academic Press, p. 646, 2013.

RUBIN, M. K.; CHU, P. **Composition of Synthetic Porous Crystalline Material, Its Synthesis and Use**. PN 4954325, 1990.

SAYARI, A. Catalysis by crystalline mesoporous molecular sieves. **Chemistry of materials**, v. 8, p. 1840-1852, 1996.

SELVAM, T.; BANDARAPU, B.; MABANDE, G. T. P.; TOUFAR, H.; SCHWIEGER, W. Hydrothermal transformation of a layered sodium silicate, kanemite, into zeolite Beta (BEA). **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 64, n. 1-3, p. 41-50, 2003.

SERRANO, D. P.; GRIEKEN, R. V. Heterogeneous events in the crystallization of zeolites. **Journal of Materials Chemistry**, v.11, p. 2391–2407, 2001.

SEVERO, W. K. G.; DOS SANTOS, I. A.; SOUSA, B. V. **Mecanismo de formação da zeólita MCM-22 pelo processo hidrotermal de micro-ondas**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 17, 2013, Gramado-RS. Anais...Gramado, 2013.

SHELDON, R. A.; DAKKA, J. Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals. **Catalysis today**, v. 19, n. 2, p. 215-245, 1994.

SHELDON, R. A. Homogeneous catalysts to solid catalysts. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 1, 1, p. 101-106, 1996.

SHIMIZU, S.; HAMADA, H. Synthesis of giant zeolite crystals by a bulk material dissolution technique. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 48, p. 39-46, 2001.

SOBALIK, Z.; TVARUZKOVA, Z.; WICHTERLOVA, B.; FILA, V.; SPATENKA, S. Acidic and catalytic properties of Mo/MCM-22 in methane aromatization: an FTIR study. **Applied Catalysis A: General**, v. 253, n. 1, p. 271-282, 2003.

TAKAHASHIA, N.; KURODA, K. Materials design of layered silicates through covalent modification of interlayer surfaces. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 14336-14353, 2011.

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.

VALTCHEV, V.; MINTOVA, S.; DIMOV, V.; TONEVA, A.; RADEV, D. Tribochemical activation of seeds for rapid crystallization of zeolite Y. **Zeolites**, v. 15, n. 3, p. 193-197, 1995.

VORTMANN, S.; RIUS, J.; SIEGMANN, S.; GIES, H. Ab Initio Structure Solution from X-ray Powder Data at Moderate Resolution: Crystal Structure of a Microporous Layer Silicate. **Journal of Physical Chemistry**, v. 101, n. 8, 1292-1297, 1997.

WARZYWODA, J.; BAÇ, N.; SACCO JR, A. Synthesis of large zeolite X crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 204, n. 4, p. 539-541, 1999.

WANG, S. F.; LIN, M.L.; SHIEH, Y. N.; WANG, Y. N.; WANG, S. J. Organic modification of synthesized clay-magadiite. **Ceramics International**, v. 33, n. 4, p. 681-685, 2007.

WANG, Y.; WU, J.; ZHU, J.; YANG, Y.; QI, L.; JI, S.; MENG, C. The Influence of short-chain tetraalkylammonium cations on the recrystallization of magadiite into zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 135, n. 1-3, p. 143-148, 2010.

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, n.1, 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**, p. 1-11, 2015.

WEITKAMP, J.; UNVERRICHT, M. H.; ERNST, S.; KARGE, H. G. Zeolite MCM-22: Synthesis, dealumination and structural characterization. **Zeolites and Related Microporous Materials**, v. 84, 1994.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalyses. **Solid State Ionics**, v.131, p. 175-188, 2000.

WU, Y. J.; REN, X. Q.; LU, Y. D.; WANG, J., Crystallization and morphology of zeolite MCM-22 influenced by various conditions in the static hydrothermal synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 112, n. 1-3, p. 138-146, 2008a.

WU, Y.; REN, X.; WANG, J. Effect of microwave-assisted aging on the static hydrothermal synthesis of zeolite MCM-22. **Microporous and mesoporous materials**, v. 116, p. 386-393, 2008b.

WU, Y.; REN, X.; LU, Y.; WANG, J. Rapid synthesis of zeolite MCM-22 by acid-catalyzed hydrolysis of tetraethylorthosilicate. **Science direct**, v. 62, p. 317-319, 2008c.

WU, Y. J.; REN, X. Q.; 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, n. 2-3, p. 773-779, 2009.

WU, Y. J.; WANG, J.; LIU, P.; ZHANG, W.; GU, J.; WANG, X. J. Framework-Substituted Lanthanide MCM-22 Zeolite: Synthesis and Characterization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 51, p. 17989-17991, 2010.

WRIGHT, P. A. Microporous framework solids. **The royal society of chemistry**, p. 11-60, 2008.

XING, E.; SHI, Y.; XIE, W.; ZHANG, F.; MU, X.; SHU, X. Synthesis, characterization and application of MCM-22 zeolites via a conventional HMI route and temperature-controlled phase transfer hydrothermal synthesis. **RSC Advances**, v. 5, p. 8514-8521.

XU, G.; ZHU, X.; NIU, X.; LIU, S.; XIE, S.; LI, X.; XU, L. One-pot synthesis of high silica MCM-22 zeolites and their performances in catalytic cracking of 1-butene to propene. **Microporous and mesoporous materials**, v. 118, p. 44-51, 2009.

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.

ZHANG, L.; VAN LAAK, A. N. C.; JONGH, P. E.; JONG, K. P. Synthesis of large mordenite crystals with different aspect ratios. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 126, n. 1-2, p. 115-124, 2009.

ZHU, X.; LIU, S.; SONG, Y.; XIE, S.; XU, L. Catalytic cracking of 1-butene to propene and ethene on MCM-22 zeolite. **Applied Catalysis A: General**, v. 290, p. 191-199, 2005.