

EFEITO DO TEMPO DE CRISTALIZAÇÃO SOBRE AS CARACTERÍSTICAS, ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DOS CATALISADORES MCM-22 VIA SÍNTESE HIDROTÉRMICA

A. S. Barbosa*, E. R. F. dos Santos, R. C. N. Leite, M. G. F. Rodrigues
Avenida Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – 58.429-970, Campina Grande -

PB, Brasil

Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de
Campina Grande

e-mail*: antoniellybarbosa@yahoo.com.br

RESUMO

A zeólita MCM-22 é uma peneira molecular composta por aluminossilicatos, sendo sintetizado usando hexametilenoimina (HMI) como um direcionador de estrutura. Este material apresenta estrutura lamelar, característica da familiar MWW. A zeólita MCM-22 é estudada intensamente como catalisador promissor, apresentando alta estabilidade térmica. A síntese da MCM-22 é realizada por tratamento hidrotérmico sendo necessários tempos longos para completa cristalização, com crescimento dos cristais de 10-14 dias. Este trabalho tem como objetivo desenvolver e caracterizar zeólita MCM-22 com uma redução no tempo de cristalização de 8 e 9 dias. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Através do DRX foi observado que o tratamento hidrotérmico utilizado na síntese da zeólita MCM-22 foi efetivo durante o período de cristalização de 8 e 9 dias, e por meio do MEV foi possível observar que as amostras são constituídas de aglomerado de pequenos cristais.

Palavras-chave: MCM-22, tempo de cristalização, estrutural e morfológica

INTRODUÇÃO

No início da década de 90 a zeólita MCM-22 foi sintetizada pela primeira vez por pesquisadores da Mobil Oil Corporation ⁽¹⁾.

A MCM-22 é uma zeólita sintética de elevado teor de sílica que se cristaliza como placas muito finas ⁽²⁾. Do ponto de vista estrutural, a MCM-22 é caracterizada por uma porosidade complexa, contendo médios e grandes poros ⁽³⁾. A estrutura da zeólita MCM-22 (código IZA, MWW) é constituído por dois sistemas independentes de poros ^(1 e 4).

Os primeiros estudos feitos sobre a estrutura da MCM-22 foram realizados por Leonowicz e colaboradores, em 1994 ⁽⁵⁾. A zeólita MCM-22 quando recém preparada apresenta uma estrutura constituída por camadas lamelares (espessura de 2,5 nm) ordenadas perpendicularmente ao eixo central c e intercaladas por moléculas do direcionador estrutural orgânico (hexametilenoimina (HMI)), originando o material precursor, denominado MCM-22 (P). A estrutura da zeólita MCM-22 (código IZA, MWW) é constituído por dois sistemas independentes de poros (Albuquerque et al., 2006). Um deles é definido por canais sinusoidais de 10 membros (0,40 x 0,59 nm). O segundo sistema de poros consiste em supercavidades com um diâmetro interno livre de 0,71 nm, que é circunscrita por aberturas de 12 membros denominadas “cups”. Estes vazios intracristalinos são acessíveis através de aberturas de apenas 10 membros (0,40 x 0,54 nm) ^(6 a 8).

De acordo com Yamamoto et al., (2002) ⁽⁹⁾ são necessários tempos longos para uma completa cristalização da zeólita MCM-22, com crescimento gradual dos cristais: 5-7 dias para a síntese dinâmica e 10-14 dias para a síntese estática ⁽¹⁰⁾. Se os tempos reacionais de cristalização forem excessivos: respectivamente acima de 7 e 14 dias para as sínteses dinâmicas e estáticas, poderão conduzir à formação de espécies zeolíticas hidrotermicamente mais estáveis, devido à característica metaestável da zeólita MCM-22 ⁽¹¹⁾. Como fases contaminantes destacam-se a ferrierita, a mordenita e a ZSM-5 ⁽⁵⁾.

Este trabalho tem como objetivo desenvolver e caracterizar zeólita MCM-22 com uma redução no tempo de cristalização de 8 e 9 dias.

MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente formou-se uma solução de hidróxido de sódio (97%, Merck), onde 1,544 g de NaOH foi dissolvida em 415 g de água deionizada, à temperatura ambiente. A esta solução adicionou-se 2,488 g de aluminato de sódio (50-56% Al_2O_3 , máximo 0,05% Fe_2O_3 , 40-45% Na_2O , Riedel-deHaën), sob agitação mecânica por 20 minutos, para total dissolução do sal. Em seguida, adicionou-se 25,4 g da hexametilenimina (HMI) (99%, Aldrich), gota a gota por 40 minutos e 30,7 g da sílica (Aerosil 200, Degussa). Este último reagente foi adicionado durante um período de 30 min.

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

Após o tratamento hidrotérmico, separou-se a água-mãe do material e mediu-se seu pH, cujo valor obtido foi aproximadamente 12. Em seguida foi realizada uma centrifugação com aproximadamente 2 litros de água deionizada até atingir um valor de pH 9,0. O precipitado resultante foi transferido para uma placa de Petri e levado à estufa numa temperatura de 60 °C para secar, obtendo-se então o precursor MCM-22 (P) método estático. Logo após, este material foi submetido às caracterizações.

CARACTERIZAÇÕES

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

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - A análise microestrutural realizada através de MEV é utilizada para verificar a morfologia e o tamanho dos cristais. O aparelho utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura da

marca Philips, modelo XL30 equipado com a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) para a aquisição das micrografias das amostras analisadas. As amostras receberam recobrimento em ouro “SPUTTERING”.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados resultantes dos difratogramas de raios X das zeólitas MCM-22 descrito na literatura Lawton et al., (1996) ⁽²⁾ e os obtidos neste trabalho, são comparados nas Tabelas 1 e 2 comprovando que os materiais obtidos são correspondentes as zeólitas MCM-22.

Tabela 1. Comparação dos picos de raios X entre os da zeólita MCM-22 Lawton et al., (1996) ⁽²⁾ e os obtidos neste trabalho.

Precursor da MCM-22 Lawton et al., (1996) ⁽²⁾			Precursor da MCM-22 (P) Oitavo dia de Cristalização		
hkl	2θ	d(Å)	hkl	2θ	d(Å)
002	6,53	13,53	002	6,48	13,64
100	7,14	12,38	100	7,17	12,33
101	7,94	11,13	101	8,02	11,02
102	9,67	9,14	102	9,24	9,57
111	12,85	6,89	111	13,08	6,77
201	14,70	6,02	201	14,36	6,17
202	15,85	5,59	202	15,97	5,55
300	19,85	4,47	300	19,67	4,51
300	22,53	3,95	300	22,82	3,90
220	24,98	3,57	220	25,12	3,54
310	25,98	3,43	310	26,04	3,42
310	26,56	3,36	310	26,59	3,35

Fonte: Lawton et al., (1996) ⁽²⁾

Tabela 2. Comparação dos picos de raios X entre os da zeólita MCM-22 Lawton et al., (1996) ⁽²⁾ e os obtidos neste trabalho.

Precursor da MCM-22 Lawton et al., (1996) ⁽²⁾			Precursor da MCM-22 (P) Nono dia de Cristalização		
hkl	2θ	d(Å)	hkl	2θ	d(Å)
002	6,53	13,53	002	6,50	13,60
100	7,14	12,38	100	7,22	12,24
101	7,94	11,13	101	8,16	10,83
102	9,67	9,14	102	9,35	9,46
111	12,85	6,89	111	13,15	6,74
201	14,70	6,02	201	14,62	6,06
202	15,85	5,59	202	15,74	5,63
300	19,85	4,47	300	19,93	4,45
300	22,53	3,95	300	22,64	3,92
220	24,98	3,57	220	22,05	3,55
310	25,98	3,43	310	26,04	3,42
310	26,56	3,36	310	26,52	3,36

Fonte: Lawton et al., (1996) ⁽²⁾

Os difratogramas de Raios X das amostras de zeólita MCM-22 cristalizadas em período de 8 e 9 dias são apresentados nas Figuras 1 e 2 respectivamente.

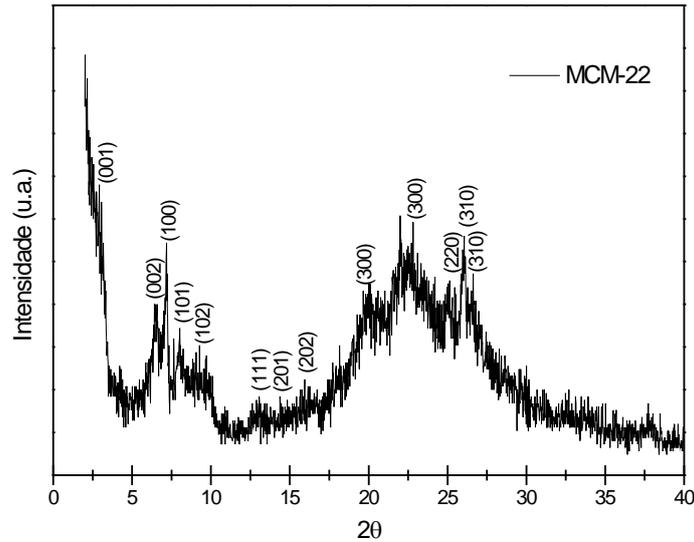


Figura 1. Difratoograma da zeólita MCM-22 obtido a partir da síntese hidrotérmica com tempo de cristalização de 8 dias.

De acordo com o difratograma podemos observar que ocorre o início da formação da zeólita MCM-22 nas regiões correspondentes a $2\theta = 12-25^\circ$ e $2\theta = 26-29^\circ$, onde os picos característicos apresentam uma distância interplanar basal estreita e uma baixa intensidade, respectivamente.

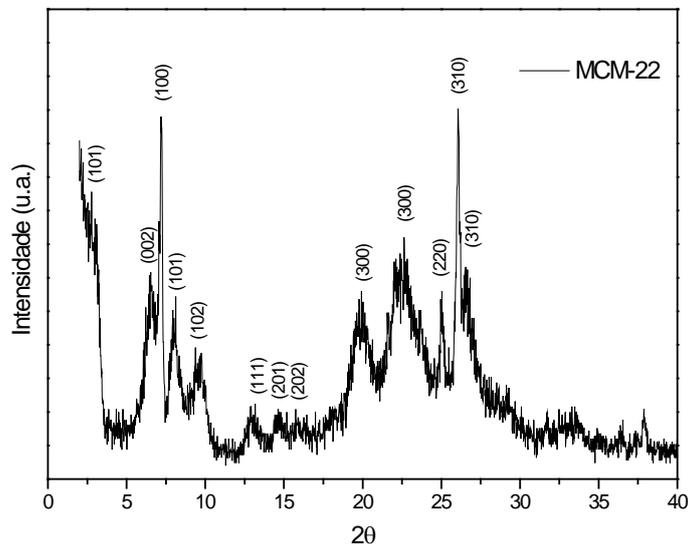


Figura 2. Difratoograma da zeólita MCM-22 obtido a partir da síntese hidrotérmica com tempo de cristalização de 9 dias.

Observou-se a partir do difratograma (Figura 2) um alargamento na distância interplanar basal dos picos de difração como também uma elevação

na intensidade dos mesmos nas regiões entre $2\theta = 12 - 25^\circ$ e $2\theta = 26-29^\circ$, quando comparamos com o difratograma da zeólita MCM-22 oitavo dia.

Foi possível observar, também, os picos indexados como (001) e (002) que são característicos da topologia **MWW** ^(12 e 13). Os mesmos estão localizados em: $2\theta = 2,5 - 7,5^\circ$, cuja região é idêntica para o oitavo, nono e décimo dia de cristalização (MCM-22). A topologia **MWW** presente nas zeólitas MCM-22 corresponde a uma estrutura lamelar, composta por lamelas de 2,5 nm intercaladas por moléculas da HMI ⁽¹⁴⁾.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros cristalográficos (parâmetros de rede e volume de cela unitária), obtidos por meio de difração de Raios X, das zeólitas MCM-22, correspondente ao oitavo e nono dia de cristalização.

Tabela 3. Resultados dos parâmetros cristalográficos obtidos por meio de difração de Raios X das zeólitas MCM-22 correspondente ao oitavo e nono dia de cristalização.

Precusores	Parâmetros de rede (nm)			Volume da cela unitária (nm) ³
	a	b	c	
MCM-22 Lawton et al.,(1996) ⁽²⁾	1,4260	1,4260	2,6800	4,7194
MCM-22 Oitavo dia	1,4240	1,4240	2,7280	4,7905
MCM-22 Nono dia	1,4240	1,4240	2,7200	4,7765

Fonte: Lawton et al., (1996) ⁽²⁾

A zeólita MCM-22 apresenta uma camada bidimensional com estrutura porosa hexagonal ⁽¹⁰⁾. Esta simetria hexagonal caracteriza-se por possuir os parâmetros de cela unitária $a = b \neq c$. Este fato é confirmado pelos resultados apresentados acima, onde os valores para as zeólitas MCM-22 correspondente ao oitavo e nono dia de cristalização, respectivamente, $a = b = 1,4240$; $c = 2,7280$ e $a = b = 1,4240$; $c = 2,7200$.

As diferenças entre os valores dos parâmetros cristalográficos apresentados por Lawton et al., (1996) ⁽²⁾ e os apresentados neste trabalho são

de 0,14 %, para o parâmetro $a = b$ (nas duas zeólitas). Em relação ao parâmetro c , a zeólita MCM-22 oitavo dia de cristalização apresenta uma diferença de 1,76 % e a zeólita MCM-22 nono dia de cristalização apresenta uma diferença de 1,47 %. Estes erros relativamente pequenos indicam que os parâmetros da cela unitária para as zeólitas obtidas neste trabalho são praticamente similares as apresentadas por Lawton et al., (1996) ⁽²⁾.

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

$$V = 0,866. a^2 . c \quad (A)$$

As diferenças entre os valores dos volumes da cela unitária calculados com o reportado por Lawton et al., (1996) ⁽²⁾ e os apresentados pelas zeólitas MCM-22 oitavo, nono e décimo dia é de 1,48%, 1,19% e 0,39%, respectivamente. Estes erros relativamente pequenos indicam que os valores dos volumes da cela unitária para as zeólitas obtidas são similares aos apresentados por Lawton et al., (1996) ⁽²⁾.

As Figuras 3 e 4 mostram as imagens obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura das amostras de MCM-22 com tempos de cristalização de 8 e 9 dias, nas magnitudes de 4000x e 10000x, respectivamente.

De acordo com os resultados, para a zeólita MCM-22 obtida com tempo de tratamento de 8 dias (Figura 3), é possível observar a formação de aglomerados de partículas variando na ordem de 3,6 – 46,2µm, considerando a magnitude de 4000x.

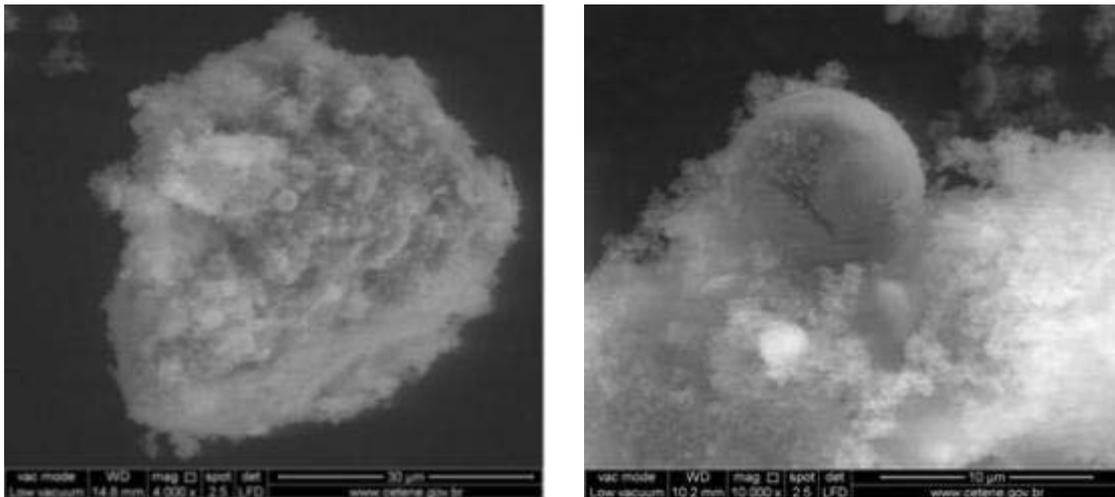


Figura 3. Micrografias da zeólita MCM-22, obtida a partir do método de síntese hidrotérmica com tempo de tratamento de 8 dias.

Os resultados referente à Figura 4, para a zeólita MCM-22 obtida com tempo de cristalização de 9 dias, mostra uma estrutura formada por aglomerados de partículas, com melhor definição quando comparadas com a Figura 4 variando na ordem de $14,4\mu\text{m} - 15,6\mu\text{m}$, considerando a magnitude de 4000x.

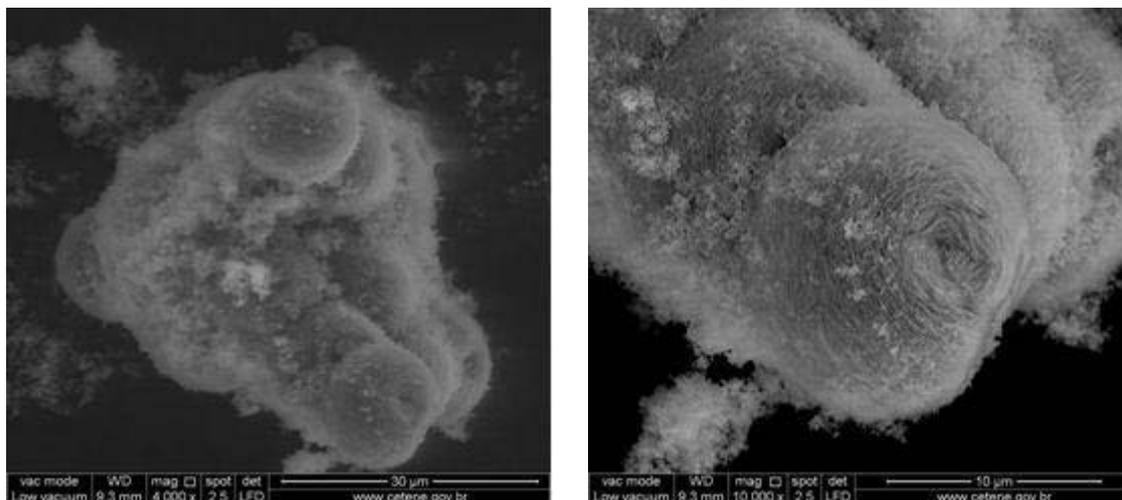


Figura 4. Micrografias da zeólita MCM-22, obtida a partir do método de síntese hidrotérmica com tempo de cristalização de 9 dias.

CONCLUSÕES

O material mesoporoso do tipo MCM-22 foi sintetizado com sucesso através do método de tratamento hidrotérmico, os períodos de cristalização utilizados para sintetizar a zeólita MCM-22 foi eficaz durante todos os tempos de cristalização utilizados (8 e 9 dias). A análise de MEV mostrou que a morfologia da zeólita MCM-22 apresenta-se de forma esférica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Petrobrás, a CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro e bolsas concedidas e ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) pela realização da Microscopia Eletrônica de Varredura.

REFERÊNCIAS

- (1) DELITALA, C.; CADONI, E.; DELPIANO, D.; MELONI, D.; MELIS, S.; FERINO, I. Liquid-phase thiophene adsorption on MCM-22 zeolite and activated carbon. ***Microporous Mesoporous Mater.***, v. 110, p. 197-215, 2008.
- (2) LAWTON, S. L.; FUNG, A. S.; KENNEDY, G. J.; ALEMANY, L. B.; CHANG, C., D.; HATZIKOS, G. H.; LISSY, D. N.; RUBIN, M. K.; TIMKEN, H.-K.C.; STEUERNAGEL, S.; WOESSNER, D. E. Zeolite MCM-49: A Three-Dimensional MCM-22 Analogue Synthesized by *in Situ* Crystallization. ***J. Phys. Chem.***, v. 100, p. 3788-3798, 1996.
- (3) 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. ***J. Catal.***, v.229, p.45-54, 2005.
- (4) ALBUQUERQUE, A.; MARCHESE, L.; LISI, L.; PASTORE, H.O. [V,Al]-MCM-22: A novel acid/redox bifunctional molecular sieve. ***J. Catal.***, v. 241, p. 367-377, 2006.
- (5) MARQUES, A.L.S.; MONTEIRO, J.L.F., PASTORE, H.O. Static crystallization of zeolites MCM-22 and MCM-49. ***Microporous Mesoporous Mater.***, v. 32, p. 131-145, 1999.

- (6) KUMAR, G.S.; SARAVANAMURUGAN, S.; HARTMANN, M.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. Synthesis, characterisation and catalytic performance of HMCM-22 of different silica to alumina ratios. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 272, p. 38-44, 2007.
- (7) MIHÁLYI, R.M.; LÁZAR, K.; KOLLÁR, M.; LÓNYI, F.; PÁL-BORBÉLY, G.; SZEGEDI, Á. Structure, acidity and redox properties of MCM-22 ferrisilicate. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 110, p. 51-63, 2008.
- (8) 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 **Catal. Today**, v. 133, p. 667-672, 2008.
- (9) 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 Mesoporous Mater.**, v.55, p.81-91, 2002.
- (10) HE, Y.J.; NIVARTHY, G.S.; EDER, F.; SESHAN, K.; LERCHER, J.A. Synthesis, characterization and catalytic activity of the pillared molecular sieve MCM-36. **Microporous Mesoporous Mater.**, v.25, p.207-224, 1998.
- (11) MOCHIDA, I.; EGUCHI, S.; HIRONAKA, M.; NAGAO, S.; SAKANISHI, K.; WHITEHURST, D.D. The effects of seeding in the synthesis of zeolite MCM-22 in the presence of hexamethyleneimine. **Zeolites**, v.18, p.142-151, 1997.
- (12) CORMA, A.; FORNÉS, V.; MARTÍNEZ-TRIGUERO, J.; PERGHER, S.B. Delaminated Zeolites: Combining the Benefits of Zeolites and Mesoporous Materials for Catalytic Uses. **J. Catal.**, v.186, p.57-63, 1999.
- (13) 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.
- (14) DÍAZ, U.; FORNÉS, V.; CORMA, A. On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 90, p. 73-80, 2006.

CRYSTALLIZATION TIME'S AFFECT ON THE STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS OF MCM-22 BY HIDROTERMAL SYNTHESIS

ABSTRACT

The zeolite MCM-22 is a molecular sieve composed of aluminosilicates, synthesized using hexametilenoimina (HMI) as a structure director. This material has a lamellar structure, a MWW family's characteristic. The MCM-22 zeolite is intensely studied as a promising catalyst, presenting high thermal stability. The MCM-22 synthesis is accomplished by hydrothermal treatment being necessary a long time for the complete crystallization, with 10 to 14 days of crystals growing. This work aims to develop and characterize MCM-22 zeolite with a time reduction of crystallization for 8 and 9 days. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Through XRD was observed that the hydrothermal treatment used in the MCM-22 zeolite's synthesis was effective along the crystallization period with 8 and 9 days, and by the SEM could be observed that the samples consist of small crystals agglomerates.

Key-words: MCM-22, time of crystallization, structural and morphological