



Luciene Stivanin Garcia

**Influência dos Parâmetros de Síntese nas Propriedades da
Zeólita MCM-22**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientador: Maria Isabel Pais da Silva

Rio de Janeiro

Abril de 2008



Luciene Stivanin Garcia

Influência dos Parâmetros de Síntese nas Propriedades da Zeólita MCM-22

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Maria Isabel Pais da Silva

Orientador
Departamento de Química - PUC-Rio

Elizabeth Roditi Lachter

Instituto de Química - UFRJ

Ivani de Souza Bott

Departamento de Ciências de Materiais e Metalurgia - PUC-Rio

Cláudio Alberto Téllez Soto

Instituto de Química - UFF

José Eugenio Leal

Coordenador(a) Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 16 de abril de 2008

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Luciene Stivanin Garcia

Graduou-se em Química Industrial, em dezembro de 2005, na Universidade Severino Sombra, na cidade de Vassouras, RJ. Foi aluna de iniciação científica no Projeto de Pesquisa: Monitoramento da Potabilidade das Águas Subterrâneas da Região de Vassouras, durante fevereiro de 2002 a dezembro de 2003. Este projeto participou na 56^a Reunião Anual da SBPC (Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência) em Cuiabá, MT em julho de 2004.

Ficha Catalográfica

Garcia, Luciene Stivanin

Influência dos parâmetros de síntese nas propriedades da zeólita MCM-22 / Luciene Stivanin Garcia ; orientadora: Maria Isabel Pais da Silva. – 2008.

94 f. : il.(col.) ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Química)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. MCM-22. 3. Zeólita. 4. Síntese. 5. Caracterização. I. Silva, Maria Isabel Pais da. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD:540

Para meus pais, Luci e Hugo, pelo apoio, confiança e todo amor dedicado.

Agradecimentos

A minha orientadora Professora Maria Isabel Pais da Silva pelo estímulo e orientação para a realização deste trabalho.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Química pelos ensinamentos e ajuda.

Aos meus amigos da PUC-Rio, que foram nestes dois últimos anos minha família.

Aos meus amigos Jhonny, Sônia e Henrique, pelas incontáveis ajudas durante a fase experimental.

Ao Professor Roberto Ribeiro de Avillez pela importante contribuição nas interpretações deste trabalho.

Aos funcionários Ronaldo, Naira e Marcos pela realização das análises de DRX, RMN e MEV, respectivamente.

Ao GETEP pelo auxílio, sem o qual este trabalho ficaria incompleto.

A todos os professores da minha graduação em especial aos professores Almir, Aparecida, Carlos Eduardo e Cláudio, por todo apoio e estímulo quando esta realização era apenas um sonho.

Aos meus amigos da USS, pelo apoio e amizade.

A todos os meus amigos e familiares que sempre me apoiaram.

Aos meus pais, pela paciência, compreensão pelas horas de ausência, por todo amor e colo sempre.

A minha querida amiga Aline, minha irmã de coração, por todo amor, carinho e apoio que até hoje não sei como retribuir.

Ao meu querido Du por todo amor, carinho, apoio e paciência nos momentos mais decisivos, por todas as horas de colo e palavras de incentivo e motivação.

A Deus, autor da minha fé e esperança em todos os momentos.

Resumo

Garcia, Luciene Stivanin; Silva, M. I. P. **Influência dos Parâmetros de Síntese nas Propriedades da Zeólita MCM-22**. Rio de Janeiro, 2008. 94p. Dissertação de Mestrado- Departamento de Química Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A zeólita MCM-22 foi desenvolvida por pesquisadores da Mobil em 1990. É um aluminossilicato com características de peneira molecular e com amplas aplicações em processos catalíticos devido a sua estrutura de dois sistemas de canais independentes. Neste trabalho, as condições reacionais de preparação desta zeólita utilizando tratamento hidrotérmico estático e sob agitação foram estudadas. A composição molar das amostras foi mantida enquanto a temperatura e o tempo de tratamento hidrotérmico ao qual o gel foi submetido foram variados. Os materiais obtidos foram caracterizados usando técnicas analíticas de difração de raios-X com refinamento de Rietveld, adsorção física de nitrogênio (BET), espectroscopia no infravermelho, análise química (espectrometria de absorção atômica), ressonância magnética nuclear (RMN), microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. A zeólita MCM-22 característica foi obtida apenas com tratamento hidrotérmico sob agitação. As amostras obtidas a partir do tratamento hidrotérmico estático apresentaram fases como ferrierita, ZSM-5 e quartzo. A morfologia das amostras, observada por microscopia eletrônica de varredura, varia dependendo do tratamento adotado, estático ou sob agitação. Estas diferenças refletem diretamente nas áreas específicas dos materiais. Porém, não se observou diferenças relevantes no volume de poros dos materiais sintetizados sob sistema estático, exceto a amostra obtida com 5 dias de síntese, a qual possui fase amorfa presente. Apesar das fases contaminantes presentes, a microscopia eletrônica de transmissão permite ver o crescimento dos cristais nas três direções. Através dos espectros de infravermelho pode ser observada a eliminação do direcionador orgânico e o caráter hidrofílico da zeólita após o processo de calcinação.

Palavras-chave

MCM-22; zeólita; síntese; caracterização.

Abstract

Garcia, Luciene Stivanin; Silva, M. I. P. **Influence of Synthesis Parameters in the Properties of MCM-22 Zeolite.** Rio de Janeiro, 2008. 94p. Masters Degree- Department of Chemistry Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

MCM-22 zeolite was first synthesized by Mobil researchers in 1990. It is an aluminosilicate with molecular sieve characteristics and several applications in catalytic processes because of its two independent pore systems. In this work, the MCM-22 zeolite synthesis conditions were studied using both static as stirred hydrothermal treatment. Molar composition of synthesis gel was fixed while the temperature and the gel aging time were varied. The products obtained were characterized using analytical techniques of X-ray diffraction with Rietveld refining, nitrogen adsorption (BET), infrared spectroscopy, atomic emission spectrometry, nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), scanning electronic microscopy (SEM) and transmission electronic microscopy (TEM). Typical MCM-22 zeolite was only obtained from hydrothermal treatment in stirring conditions. Samples obtained by static conditions showed contamination with ferrierita and ZSM-5 zeolites and quartz. The morphology of the samples, as showed by scanning electron micrographs, changed according the conditions of hydrothermal treatment, static or stirring. These differences affected the BET surface areas of obtained samples. However, no differences were observed in pore volume in samples obtained by static system, except the sample synthesized in 5 days, which presented an amorphous phase. Although, there were contaminant phases, transmission electron micrographs permitted to observe the crystal growing in the three directions. Trough infrared spectra it could be observed the template elimination and the zeolite hydrophilic nature after process calcination.

Palavras-chave

MCM-22; zeolite; synthesis; characterization.

Sumário

1	Introdução	17
2	Revisão Bibliográfica	20
2.1.	Zeólitas	20
2.1.1.	Características Gerais	20
2.1.2.	Síntese de Zeólitas	22
2.1.3.	Modificações das Propriedades das Zeólitas	25
2.1.4.	Classificação das Zeólitas	27
2.2.	A Zeólita MCM-22	27
2.2.1.	Estrutura da MCM-22	28
2.2.2.	Estruturas Isotípicas	30
2.2.3.	Derivados da Zeólita MCM-22	33
2.2.4.	Síntese da MCM-22	35
2.2.5.	Aplicações Catalíticas	36
3	Metodologia Experimental	38
3.1.	Síntese da zeólita MCM-22 usando tratamento hidrotérmico estático a 150°C	38
3.1.1.	Reagentes utilizados	38
3.1.2.	Procedimentos	38
3.2.	Síntese da zeólita MCM-22 usando tratamento hidrotérmico sob agitação a 150°C	39
3.2.1.	Reagentes Utilizados	39
3.2.2.	Procedimentos	39
3.3.	Síntese da zeólita MCM-22 usando tratamento hidrotérmico estático a 215°C	39
3.3.1.	Reagentes Utilizados	39
3.3.2.	Procedimentos	40
3.4.	Síntese da zeólita MCM-22 usando tratamento hidrotérmico sob	

agitação a 215°C	40
3.4.1. Reagentes Utilizados	40
3.4.2. Procedimentos	40
3.5. Calcinação	40
3.6. Caracterizações físico-químicas das amostras	41
3.6.1. Difração de Raio-X	41
3.6.2. Composição Química	42
3.6.3. Área Específica Total (BET)	42
3.6.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	43
3.6.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão	43
3.6.6. Espectroscopia no Infravermelho	44
3.6.7. Ressonância Magnética Nuclear	44
4 Resultados e Discussão	46
4.1. Difração de Raios-X com refinamento de Rietveld	46
4.1.1. Amostra MCM-22 I	46
4.1.2. Amostra MCM-22 II	47
4.1.3. Amostra MCM-22 III	49
4.1.4. Amostra MCM-22 IV	51
4.1.5. Amostra MCM-22 V	53
4.1.6. Amostra MCM-22 VI	55
4.1.7. Amostra MCM-22 VII	57
4.1.8. Amostra MCM-22 VIII	59
4.2. Composição Química	60
4.3. Área Específica Total	61
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	67
4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	72
4.6. Espectroscopia no Infravermelho	76
4.7. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	85
4.8. Influência dos Parâmetros de Síntese	86
5 Conclusões	88
6 Sugestões	89

Lista de figuras

Figura 1- Gênese das estruturas FAU e LTA a partir de tetraedros de TO_4 ¹⁷ .	20
Figura 2 – Representação de uma rede de aluminiossilicato, com o cátion de compensação C^+ .	21
Figura 3 - Unidades secundárias de construção .	22
Figura 4 - Mecanismo “mão-na-luva” na síntese de zeólitas ²⁵ .	24
Figura 5 - Proposta de mecanismo de formação da zeólita ZSM-5, baseada na presença de cátions estruturantes II ²² .	25
Figura 6 - Representação Estrutural esquemática da topologia MWW da zeólita MCM-22 sem calcinação .	29
Figura 7 - Esquema da estrutura da MCM-22 calcinada ³² .	30
Figura 8 - Padrão de difração de raios-X (a partir da base para o topo) (1) das recém-sintetizadas MCM-22, SSZ-25 e ITQ-1: sintetizada usando TMAda^+ sozinho e TMAda^+ + HMI. Padrão de difração de raios-X (a partir da base para o topo) (2) dos materiais MCM-22, SSZ-25 e ITQ-1 calcinados: usando TMAda^+ sozinho e TMAda^+ + HMI ³⁴ .	31
Figura 9 - Típico padrão de difração de raios-X da zeólita MCM-22(P) não calcinada, MCM-49 calcinada e MCM-22 calcinada .	32
Figura 10 - Representação esquemática da estrutura da MCM-36 ⁴⁰ .	33
Figura 11 - Esquema do processo de pilarização do precursor, formando MCM-36 ³³ .	34
Figura 12 - Esquema do processo quando o precursor intumescido é submetido ao ultrassom, formando o ITQ-2 ^{32, 33} .	35
Figura 13 - Programa de temperaturas utilizado para a calcinação do precursor lamelar da MCM-22.	41
Figura 14 - Difratoograma de raios-X da amostra MCM-22 I não calcinada.	46
Figura 15 - Difratoograma de raios-X da amostra MCM-22 I calcinada.	47

Figura 16 - Difratoograma de raios-X da amostra MCM-22 II sem calcinar.	48
Figura 17 - Difratoograma de raios-X da amostra MCM-22 II calcinada.	48
Figura 18 - Refinamento do difratoograma de raios-X da amostra MCM-22 II calcinada.	49
Figura 19 - Difratoograma de raios-X da amostra MCM-22 III sem calcinar.	50
Figura 20 - Difratoograma de raios-X da amostra MCM-22 III calcinada.	50
Figura 21 - Refinamento do difratoograma de raios-X da amostra MCM-22 III calcinada.	51
Figura 22 - Difratoograma de raios-X da amostra MCM-22 IV sem calcinar.	52
Figura 23 - Difratoograma de raios-X da amostra MCM-22 IV calcinada.	52
Figura 24 - Refinamento do difratoograma de raios-X da amostra MCM-22 IV calcinada.	53
Figura 25 - Difratoograma de raios-X da amostra MCM-22 V sem calcinar.	54
Figura 26 - Difratoograma de raios-X da amostra MCM-22 V calcinada.	54
Figura 27 - Refinamento do difratoograma de raios-X da amostra MCM-22 V calcinada.	55
Figura 29 - Difratoograma de raios-X da amostra MCM-22 VI calcinada.	56
Figura 30- Cristalização da zeólita ferrierita em relação ao tempo de tratamento hidrotérmico utilizado para as sínteses.	56
Figura 31 - Refinamento do Difratoograma da Amostra MCM-22 VI calcinada.	57
Figura 32 - Difratoograma da amostra MCM-22 VII sem calcinar.	57
Figura 33 - Difratoograma da amostra MCM-22 VII calcinada.	58
Figura 34 - Refinamento do difratoograma da amostra MCM-22 VII calcinada.	58
Figura 35 - Difratoograma da amostra MCM-22 VIII sem calcinar.	59
Figura 36 - Difratoograma da amostra MCM-22 VIII calcinada.	60
Figura 37 - Refinamento do difratoograma da amostra MCM-22 VIII calcinada.	60

Figura 38 – Isoterma relativa à amostra MCM-22 II.	62
Figura 39 - Isoterma relativa à amostra MCM-22 III.	62
Figura 40 - Isoterma relativa à amostra MCM-22 IV.	63
Figura 41 - Isoterma relativa à amostra MCM-22 V.	63
Figura 42 - Isoterma relativa à amostra MCM-22 VI.	64
Figura 43 - Isoterma relativa à amostra MCM-22 VII.	64
Figura 44 - Isoterma relativa à amostra MCM-22 VIII.	65
Figura 45 – Fotografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra MCM-22 II calcinada, com aumento de 10.000vezes.	68
Figura 46 - Fotografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra MCM-22 II calcinada, com aumento de 15.000vezes.	68
Figura 47 - Fotografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra MCM-22 III calcinada, com aumento de 3.000vezes.	70
Figura 48 - Fotografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra MCM-22 III calcinada, com aumento de 5.000vezes.	70
Figura 49 - Fotografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra MCM-22 VII calcinada, com aumento de 5.000vezes.	71
Figura 50 - Fotografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra MCM-22 VII calcinada, com aumento de 5.000vezes.	72
Figura 51 – Micrografia (MET) da amostra MCM-22 V.	74
Figura 52 - Micrografia (MET) da amostra MCM-22 V.	74
Figura 53 - Micrografia (MET) da amostra MCM-22 V.	75
Figura 54 - Micrografia (MET) da amostra MCM-22 V.	75
Figura 55 - Espectros de infravermelho da amostra MCM-22 II sem calcinar (a) e calcinada (b).	78
Figura 56 – Espectros de infravermelho da amostra MCM-22 III sem calcinar (a) e calcinada (b).	79

Figura 57 - Espectros de infravermelho da amostra MCM-22 IV sem calcinar (a) e calcinada (b).	80
Figura 58 - Espectros de infravermelho da amostra MCM-22 V sem calcinar (a) e calcinada (b).	81
Figura 59 - Espectros de infravermelho da amostra MCM-22 VI sem calcinar (a) e calcinada (b).	82
Figura 60 - Espectros de infravermelho da amostra MCM-22 VII sem calcinar (a) e calcinada (b).	83
Figura 61 - Espectros de infravermelho da amostra MCM-22 VIII sem calcinar (a) e calcinada (b).	84

Lista de tabelas

Tabela 1 - Características dos poros de algumas peneiras moleculares ³⁰ .	27
Tabela 2 - Condições de Síntese da zeólita MCM-22.	40
Tabela 3 – Composição química das amostras e razão atômica Si/Al.	61
Tabela 4 - Propriedades texturais das amostras MCM-22.	66
Tabela 5 - Bandas de infravermelho atribuídas à estrutura da MCM-22 ⁴⁵ .	78
Tabela 6- Razão molar Si/Al calculada pela análise de ²⁹ Si MAS.	87
Tabela 7- Teores de alumínio tetraédricos e octaédricos presentes.	87