

1 Introdução

Segundo a definição clássica, o termo zeólitas abrange somente aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio ¹. As zeólitas têm sido utilizadas principalmente como adsorventes para purificação de gases e como trocadores iônicos em detergentes, mas se mostram extremamente úteis como catalisadores no refino do petróleo ², na petroquímica ³ e na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro cinético inferior a 10\AA ^{4,5}.

Mesmo existindo várias zeólitas naturais, a indústria direciona seus investimentos à produção de catalisadores zeolíticos sintéticos. A isto se pode atribuir três razões principais: as zeólitas naturais apresentam em sua grande maioria impurezas indesejáveis; a composição química dos minerais extraídos pode variar significativamente de um depósito para outro e no mesmo veio não há como se obter zeólitas de mesma composição. A indústria, ao contrário da natureza, pode desenvolver pesquisas com zeólitas sintéticas para obtenção de catalisadores que sejam otimizados e específicos aos seus interesses ⁶.

A eficiência das zeólitas se deve a algumas características particulares desses materiais, entre elas altas área específica e capacidade de adsorção ⁷, propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas ⁸, uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada ⁹; tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas usadas na indústria ¹⁰; além de uma rede complexa de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma ^{11, 12}, tais como seletividade de reagente, de produto, e de estado de transição. O fenômeno da seletividade nas zeólitas pode ser usado para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando reações paralelas indesejadas.

Face à importância da obtenção de zeólitas específicas, o controle durante a síntese deve considerar propriedades como: aspectos estruturais, razões Si/Al, tamanho do poro e densidade da rede (número de átomos por cela unitária).

Zeólitas estruturalmente diferentes, com propriedades características, podem ser obtidas ajustando-se variáveis que participam do processo de síntese, como temperatura, pressão, concentração, tempo, pH, fontes de alumínio, silício e contraíons catiônicos¹³.

Alguns materiais zeolíticos passam por um intermediário laminar durante sua formação, evidenciado pelo seu difratograma de raios-X. Picos de difração a baixos ângulos ($2\theta < 10^\circ$), observados em algumas zeólitas recém-sintetizadas, mudam a ângulos mais altos (baixos espaçamentos) durante a calcinação, o que está de acordo com a condensação das lâminas, formando, assim, uma estrutura tridimensional.

Esses precursores zeolíticos são candidatos atrativos para expansão (separação das lâminas) e pilarização (processo no qual são colocados pilares entre as lâminas, mantendo-as separadas) e podem ter características muito interessantes como lâminas microporosas além de atividade tipo zeolítica.

Entre as zeólitas que possuem um precursor laminar, podem ser citadas a ferrierita, a zeólita β e a MCM-22¹⁴.

A zeólita MCM-22 foi descoberta em 1990 por pesquisadores da Mobil. Para a sua obtenção primeiramente se prepara um precursor que deve ser calcinado para chegar à estrutura final desta zeólita¹⁵. A estrutura deste material é constituída de dois sistemas de poros independentes, ambos acessíveis por aberturas formadas por anéis de dez membros (10MR). O outro consiste em supercavidades com um diâmetro interno livre de 7,1Å (anel de 12 membros, 12MR) e uma altura interna de 18, 2Å. As supercavidades estão interconectadas através de anéis duplos de seis membros (D6R) e o acesso às supercavidades ocorre através de aberturas de 10 MR¹⁶.

Devido à alta estabilidade térmica e acidez elevada, esta zeólita tem sido utilizada como catalisador em importantes reações, tais como: alquilação do benzeno com cadeias longas de hidrocarbonetos, como por exemplo, C_{14} , ou também com olefinas gasosas como propileno para obter cumeno ou com etileno para obter etilbenzeno¹⁵.

A maior parte da literatura encontrada envolvendo a MCM-22 apresenta estudos de suas propriedades catalíticas e de sua estrutura. Poucos são os artigos que estudam os aspectos de sua preparação. Praticamente todos eles relatam o uso de um sistema sob agitação para a sua síntese, isto é, o tratamento hidrotérmico ao qual as misturas reacionais são submetidas, é realizado em um reator que permita a agitação durante todo este período.

Em vista do exposto é importante o estudo da síntese desta zeólita, principalmente buscando entender a influência da agitação e da temperatura sobre a mistura reacional durante o tratamento hidrotérmico.

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a influência dos parâmetros de síntese nas propriedades da zeólita MCM-22. Este objetivo foi alcançado através das seguintes etapas, que podem ser consideradas como objetivos específicos:

1. Sintetizar a zeólita MCM-22;
2. Estudar as rotas de síntese, variando o tempo, a temperatura, utilizando os dois sistemas, tanto estático como sob agitação, avaliando a influência destes parâmetros no processo de cristalização dos sólidos;
3. Caracterizar os materiais sintetizados através de diversas técnicas analíticas, tais como difração de raios-X com refinamento de Rietveld, análise química elementar por absorção atômica de chama, medidas de área específica BET, volume e distribuição de poros por adsorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear (RMN).