

## EFEITO DA SEMENTE NA CRISTALIZAÇÃO DA ZEÓLITA MCM-22

W. K. G. SEVERO<sup>1</sup>, I. A. dos SANTOS e B. V. SOUSA

<sup>1</sup> Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química  
E-mail para contato: wanessakarla1@yahoo.com.br

**RESUMO** – A cristalização de uma zeólita pode ocorrer a partir de um gel aquoso, contendo fontes de sílica e alumina, e vários ânions ou cátions. Cada reagente de mistura reacional contribui para a formação do produto final. Os fatores que influenciam na cristalização de uma zeólita são: composição da mistura reacional: água, fontes de Si e Al,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $[\text{OH}^-]$ , cátions inorgânicos e orgânicos, ânions diferentes de  $\text{OH}^-$  e outras espécies não iônicas (gases dissolvidos e compostos orgânicos); envelhecimento, agitação, natureza da mistura, ordem da mistura, adição ou não de sementes; tempo e temperatura de cristalização. A adição de sementes no processo de síntese das zeólitas, acelera a cristalização e aumenta a sua pureza. Neste trabalho, a zeólita MCM-22 foi preparada com adição de 1% em peso da zeólita cristalina (semente). Após o envelhecimento, o gel foi submetido ao processo de cristalização pelo método hidrotérmico convencional, com intervalos de tempo entre 2 e 9 dias. O material resultante seguiu para a lavagem, centrifugando-o até atingir  $\text{pH} \leq 8$ . Após seco, o precursor foi ativado através do processo de calcinação para obtenção da zeólita MCM-22. A partir dos difratogramas, verifica-se que a formação da estrutura do precursor zeolítico foi obtida com 6 dias de síntese apresentando características morfológicas esféricas formando novelos.

**Palavras-chave:** zeólitas, MCM-22, cristalização, sementes.

## 1. INTRODUÇÃO

As zeólitas envolvem um grande número de minerais naturais e sintéticos com características estruturais comuns (Gianetto *et al.*, 2005), sendo definidas como aluminossilicatos cristalinos hidratados, constituído basicamente de unidades tetraédricas  $\text{TO}_4$  (onde T = Si ou Al), que se encadeiam formando estruturas tridimensionais (Breck *et al.*, 1974). Várias características vantajosas foram, aos poucos, sendo descobertas nesses materiais zeolíticos, como: elevada área superficial e proporcional capacidade adsorptiva; canais e cavidades de dimensões favoráveis para reações envolvendo a maioria das moléculas de uso industrial; e a possibilidade de criação de sítios ativos com força e concentração otimizadas para uma determinada aplicação (Luna e Schuchardt, 2001).

A síntese de uma zeólita se dá através da preparação de uma mistura reacional, a qual deve conter elementos necessários para a nucleação e posterior crescimento do cristal (Rubin e Chu, 1990). Alguns fatores influenciam na síntese das zeólitas: efeito da semente na cristalização, tempo e temperatura, agitação, pH, cátions inorgânicos, direcionador de estruturas, concentração

de hidroxilas e a água (Detoni e Pergher, 2006).

Outra característica interessante da MCM-22 é que se cristaliza primeiramente como um precursor lamelar, denominado MCM-22 (P), que quando submetido ao processo de calcinação sofre a desidroxilação entre as folhas em camadas, para gerar a estrutura assim chamada de MWW (Berlier *et al.*, 2005).

De acordo com Yamamoto *et al.* (2002) são necessários tempos longos para uma completa cristalização da zeólita MCM-22, com crescimento gradual dos cristais de 10-14 dias (He *et al.*, 1998). Se os tempos reacionais de cristalização forem excessivos, acima de 14 dias, poderão conduzir à formação de espécies zeolíticas hidrotermicamente mais estáveis, devido à características metaestável da zeólita MCM-22 (Mochida *et al.*; 1997; Testa *et al.*, 1999).

Um dos prováveis mecanismos da síntese hidrotérmica de zeólitas, chamado “mão na luva” (hand in te glove), consiste na organização de tetraedros de  $\text{TO}_4$  segundo uma dada topologia em torno do direcionador de estrutura orgânico durante as etapas de formação ou nucleação do gel, produzindo uma unidade seminal a partir do qual o retículo cristalino iniciará seu crescimento (Davis, 1994). Uma forma de acelerar a cristalização é adicionar ao gel de síntese um pouco de zeólita cristalina (semente). Assim, a zeólita passa a crescer ao redor do material já cristalino adicionado. Este artifício é comum em síntese de zeólitas de cristais diferentes. Além de facilitar e aumentar a pureza da zeólita, determina o tamanho dos cristais e o seu estado de agregação (Detoni e Pergher, 2006).

O objetivo deste trabalho foi mostrar a influência da semente na síntese hidrotérmica convencional estática da zeólita MCM-22, visando minimizar o tempo de síntese e consequentemente, o consumo de energia. Para tal finalidade, foram utilizadas técnicas de caracterização, tais como: DRX e MEV.

## **2. EXPERIMENTAL**

### **2.1.1 Síntese hidrotérmica convencional estática**

A síntese hidrotérmica convencional estática do precursor MCM-22 foi realizada através de adaptações do método desenvolvido por Marques *et al.*, 1999. Inicialmente, o NaOH e  $\text{NaAlO}_2$  foram dissolvidos em  $\text{H}_2\text{O}$ . A esta solução foram adicionados o direcionador HMI, gota a gota, durante 40 minutos e a  $\text{SiO}_2$  sob vigorosa agitação, durante 30 minutos. O gel formado foi envelhecido por 30 minutos sob agitação, à temperatura ambiente. Ao fim do envelhecimento, este gel foi introduzido dentro de autoclaves de aço inoxidável em cadinhos de teflon e levado à estufa pré-aquecida a 150 °C, dando início ao tratamento hidrotérmico estático durante o período de 6-10 dias. Concluído o tratamento hidrotérmico estático, as autoclaves foram resfriadas em água corrente e o material seguiu para a lavagem, centrifugando-o até atingir  $\text{pH} \leq 8$ . Durante a secagem em estufa a 70 °C por 24 h, eliminou-se os solventes e resíduos, transformando os géis em xerogéis (sólido formado a partir de um gel com o encolhimento por secagem). Depois de seco, o material foi classificado em peneiras de 200 mesh.

### 2.1.2 Síntese hidrotérmica convencional estática com a adição de semente

Para obtenção do precursor MCM-22, o procedimento descrito no item (2.1.1) foi adotado, sendo adicionada juntamente à sílica, 1% em peso da zeólita cristalina (semente).

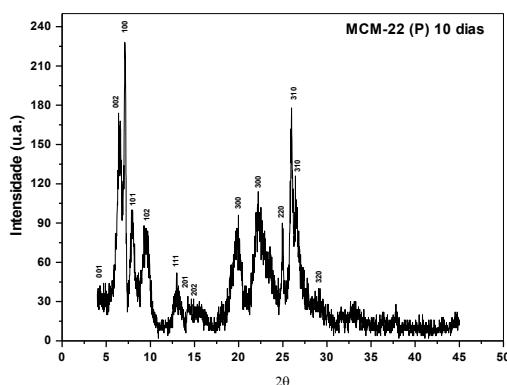
### 2.1.3 Ativação do precursor MCM-22 através do processo de Calcinação

Os precursores MCM-22 (P) obtidos foram calcinados a 550 °C por 6 horas na mufla, sem fluxo de ar, para remoção da água e da matéria orgânica que constitui o direcionador orgânico HMI. O material foi ativado em três etapas seguidas: inicialmente, aqueceu-se o material até 250 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min permanecendo nesta temperatura pelo período de 1 hora. Em seguida, a temperatura foi elevada para 550 °C, na mesma taxa de aquecimento, permanecendo por mais cinco horas. Após a calcinação para condensação dos grupos OH, ocorre a desidroxilação entre as folhas formando camadas para gerar a estrutura zeolítica tridimensional da MCM-22.

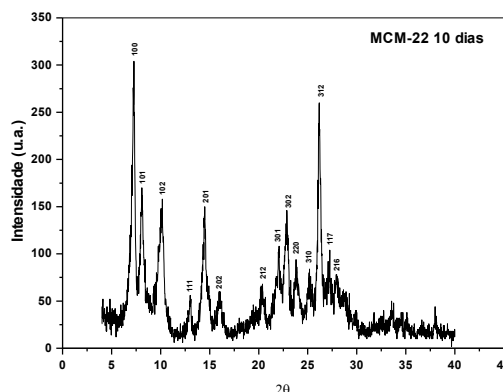
O material foi caracterizado por Difratometria de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

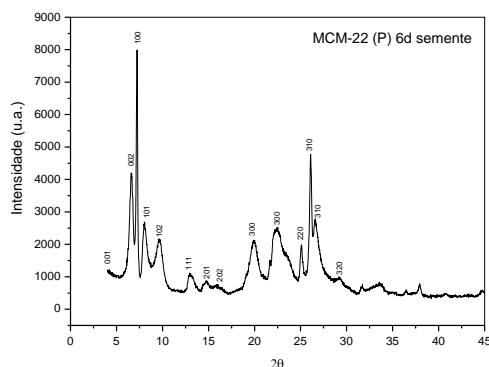
Tanto os precursores, MCM-22 (P) (Figura 1 a e 1 c), quanto as amostras calcinadas, zeólitas MCM-22 (Figura 1 b e 1 d), com tratamento hidrotérmico de 6 e 10 dias de síntese, foram as que apresentaram uma maior similaridade com a amostra da literatura (Lawton *et al.*, 1996), uma vez que os dados se aproximaram ou mesmo se igualaram, como pode ser observado na Tabela 1. Houve formação nítida de todos os picos, sendo considerados característicos de materiais altamente puros e cristalinos.



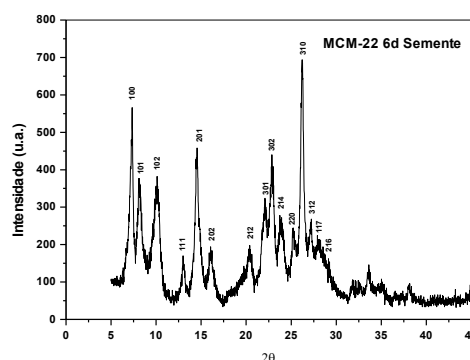
a)



b)



c)



d)

Figura 1. Difratomogramas do precursor MCM-22 (P) e da zeólita MCM – 22, a e b) 10 dias pelo método hidrotérmico convencional e c e d) 6 dias pelo método hidrotérmico convencional com utilização de semente.

Tabela 1 - Parâmetros cristalográficos da zeólita MCM-22 comparados com os resultados de Lawton *et al*, 1996

	Zeólita (Lawton)		Zeólita - 10 dias		Zeólita -6 dias	
hkl	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)
100	7,17	12,34	7,17	12,34	7,34	12,04
101	8,03	11,02	8,03	11,02	8,03	11,01
102	9,94	8,90	9,94	8,90	10,10	8,76
111	12,89	6,87	12,89	6,87	13,02	6,80
201	14,77	6,00	14,77	6,00	14,57	6,08
202	15,98	5,55	15,98	5,55	15,98	5,55
212	20,28	4,38	20,28	4,38	20,28	4,38
301	21,92	4,06	21,92	4,06	22,03	4,03
302	22,71	3,92	22,71	3,92	22,76	3,91
214	23,76	3,75	23,76	3,75	23,73	3,75
220	25,01	3,56	25,01	3,56	25,16	3,54
310	26,03	3,42	26,03	3,42	26,25	3,39
312	26,98	3,30	26,98	3,30	27,18	3,28
117	27,82	3,21	27,82	3,21	27,91	3,20
216	28,65	3,12	28,65	3,12	28,72	3,11

Foram calculados os parâmetros de célula para a MCM-22 6 dias pela síntese hidrotérmica estática convencional com utilização de sementes e 10 dias pela síntese hidrotérmica estática convencional e comparados com os valores encontrados na literatura. Estes estão listados na Tabela 2. Observou-se que os mesmos apresentam valores bem próximos, e satisfatórios.

Tabela 2 - Parâmetros de cela para MCM-22 (literatura Database of Zeolite Structure) e MCM-22 (10 dias e 6 dias)

Parâmetros de cela	a	b	c
MCM-22	14,208	14,208	24,945
MCM-22 (10 dias)	14,007	14,007	24,958
MCM-22 (6 dias)	14,066	14,066	25,921

A Figura 2 a mostra a micrografia da zeólita MCM-22 obtida pelo método hidrotérmico convencional 10 dias. Foi possível perceber que esta apresentou uma morfologia cujas partículas finas crescem na forma de estruturas esféricas uniformes, medindo 1,5  $\mu\text{m}$ , com uma depressão na região central. A Figura 2 b mostra a síntese estática com utilização de sementes, resulta na formação de cristais relativamente grandes (Kollár *et al.*, 2007), semelhantes a discos, que tendem a permanecer empilhados na forma de partículas maiores, esféricas ou cilíndricas (Corma *et al.*, 1995; He *et al.*, 1998; Güray *et al.*, 1999; Marques *et al.*, 1999; Cheng *et al.*, 2001; Wu *et al.*, 2009), resultando em uma depressão na região central (Wu *et al.*, 2008).

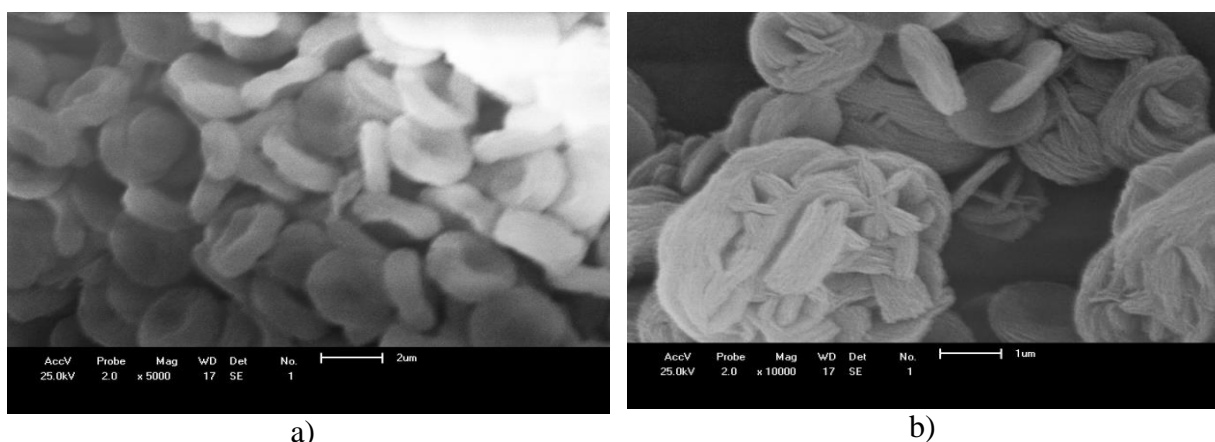


Figura 2 - Micrografias das zeólitas MCM-22 obtidas após a) 10 dias de síntese hidrotérmica estática convencional e b) 6 dias de síntese hidrotérmica estática convencional com utilização de semente.

## 4. CONCLUSÃO

Neste trabalho verificou-se que a semente reduziu o tempo de cristalização da MCM-22, visto que a síntese hidrotérmica estática por 6 dias, apresentou material cristalino. A micrografia de ambas as zeólitas apresentou morfologia esférica com depressão na região central.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a UFCG/UAEQ/UAEM pela oportunidade em realizar este trabalho e ao CAPES pela concessão da bolsa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

BRECK, D. W. Zeolite Molecular Sieves, Chemistry and use. 1ª ed., John Wiley & Sons. New York, 1974.

CHENG, M.; TAN, D.; LIU, X.; HAN, X.; BAO, X.; LIN, L. Effect of aluminum on the formation of zeolite MCM-22 and kenyaite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 42, p. 307-316, 2001.

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

DAVIS, M. E.; Chemtech, 1994, 22.

DETONI, C.; PERGHER, S. B. C. Estudo da influência do template no processo de cristalização das zeólitas MCM-22 e ZSM-5. *Revista Eletrônica de Extensão da URI*, v. 1, ano 1, nº 2, p. 74-90, 2006.

GIANNETTO, G., MONTES, A., RODRÍGUEZ, G. *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*. 2ª ed., Caracas, Ediciones Innovación Tecnológica, 2000.

GÜRAY, I.; WARZYWODA, J.; BAÇ, N.; JUNIOR, A. S. Synthesis of zeolite MCM-22 under rotating and static conditions. *Microporous and Mesoporous Materials* 31 p. 241–251, 1999.

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 and Mesoporous Materials*, v. 25, p. 207-224, 1998.

KOLLÁR, M.; MIHÁLYI, R. M.; BORBÉLY, G. P.; VALYON, J. Micro/mesoporous aluminosilicate composites from zeolite MCM-22 precursor. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 99, p. 37–46, 2007.

LAWTON, S. L.; FUNG, A. S.; KENNEDY, G. J.; ALEMANY, L. B.; CHANG, C. D.; HATZIKOS, G. H.; LISSY, D. N.; RUBIN, M. K.; TIMKEN, H. –K. C.; STEUERNAGEL,

S.; WOESSNER, D. E. Zeolite MCM-49: A Three-Dimensional MCM-22 Analogue Synthesized by in Situ Crystallization. *Journal of Physical and Chemical*, v. 100, n. 9, p. 3788-3798, 1996.

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.

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.

RUBIN, M. K.; CHU, P. Patente Americana 4954325, 1990.

TESTA, F., CREA, F.; DIODATI, G.D; PASQUA, L.; AIELLO, R., LENTZ, P., NAGY, J. B., Synthesis and characterization of Fe- and [Fe,Al]-MCM-22 zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 30, p. 187, 1999.

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

WU, Y.; REN, X.; 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, p. 773-779, 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.