

3. Metodologia Experimental

Foram preparadas 19 amostras da zeólita mordenita, 15 da zeólita ferrierita e 9 da zeólita ZSM-5 pelo método padronizado pela IZA. Na preparação das amostras de mordenita assim como nas amostras de ferrierita (tabelas I e II, respectivamente), foram alterados os parâmetros: fontes de silício e alumínio, tempo, temperatura e quantidade de água presente na síntese. As amostras de ZSM-5 foram preparadas com sementes. Na síntese das sementes, foram alterados o tempo, temperatura, fonte de silício e agente direcionador de estrutura (tabela III). Já na síntese da zeólita ZSM-5 propriamente dita foram alterados a fonte de silício, tempo e temperatura de síntese, além da semente utilizada (tabela IV).

3.1. Síntese das Zeólitas

3.1.1. Mordenita

As amostras de zeólita mordenita de composição $\text{Na}_5\text{Al}_5\text{Si}_{43}\text{O}_{96} \cdot w\text{H}_2\text{O}$ foram preparadas de acordo com a metodologia IZA (Kim & Ahn, 1991) que consistiu na mistura de 3,6 g de água destilada e 1,7 g de hidróxido de sódio (Vetec) até a dissolução completa. Em uma etapa posterior foram adicionados 1,3 g de aluminato de sódio (Riedel-de Haën) (fonte de alumínio) e também 57,6 g de H_2O à mistura inicial. Por fim, foram adicionados 8,1 g de sílica em pó, SiO_2 (Vetec), fonte de silício (mor 1, mor 2, mor 3, mor 4, mor 5, mor 6, mor 7, mor 8, mor 9, mor 10, mor 11, mor 12, mor 13 e mor 14). Esta mistura final foi agitada por 30 min e então colocada em uma autoclave de teflon a qual foi introduzida em uma autoclave de aço que foi, então, colocada em uma estufa para a cristalização das amostras.

A amostra mor Aip foi preparada com isopropóxido de alumínio como fonte de alumínio. Neste caso, a batelada consistiu dos mesmos reagentes previamente descritos apenas com a alteração do aluminato de sódio por 2,3 g de isopropóxido de alumínio (Aip) (Fluka).

As amostras mor gel e mor gel2 foram preparadas com sílica gel (Merck, 60, partículas entre 0,063-0,2 mm, 70-230 mesh). Sendo assim, a única alteração foi a fonte de silício, pois as quantidades de todos os reagentes foram mantidas, ou seja, a mesma composição da batelada descrita anteriormente com 8,1 g de sílica gel ao invés de 8,1g de sílica em pó. Já a amostra mor gelAip foi preparada com os reagentes isopropóxido de alumínio (2,3 g) e sílica gel (8,1 g).

Finalmente, a amostra mor H₂O foi preparada com o dobro da quantidade de água utilizada na mistura reacional descrita anteriormente, ou seja, 115,2 g.

O tempo e temperatura utilizados para cada amostra de zeólita mordenita estão descritos na tabela I.

Após a síntese, as amostras foram lavadas com água destilada até que seu pH atingisse valor em torno de 9 e, então, secas em estufa a 105 °C durante 12 h.

Tabela I. Temperatura, tempo de cristalização e fontes de silício e alumínio utilizados na síntese das amostras de mordenita.

Amostra	Temp. (°C)	Tempo (h)	Fonte de silício	Fonte de alumínio
Mor 1	180	24	SiO ₂	Aluminato de sódio
Mor 2	190	48	SiO ₂	Aluminato de sódio
Mor 3	180	48	SiO ₂	Aluminato de sódio
Mor 4	190	24	SiO ₂	Aluminato de sódio
Mor 5	170	48	SiO ₂	Aluminato de sódio
Mor 6	170	24	SiO ₂	Aluminato de sódio
Mor 7	170	36	SiO ₂	Aluminato de sódio
Mor 8	170	40	SiO ₂	Aluminato de sódio
Mor 9	170	42	SiO ₂	Aluminato de sódio
Mor 10	170	44	SiO ₂	Aluminato de sódio
Mor 11	150	72	SiO ₂	Aluminato de sódio
Mor 12	160	72	SiO ₂	Aluminato de sódio
Mor 13	100	96	SiO ₂	Aluminato de sódio
Mor 14	100	168	SiO ₂	Aluminato de sódio
Mor Aip	180	48	SiO ₂	Isopropóxido de alumínio
Mor gel	170	48	Sílica Gel	Aluminato de sódio
Mor gel2	170	24	Sílica Gel	Aluminato de sódio
Mor H₂O	170	40	SiO ₂	Aluminado de sódio
Mor gelAip	170	48	Sílica Gel	Isopropóxido de alumínio

3.1.2. Ferrierita

As amostras de zeólita ferrierita de composição $\text{Na}_5\text{Al}_5\text{Si}_{31}\text{O}_{72} \cdot w\text{H}_2\text{O}$ foram preparadas pela metodologia IZA (Jacobs & Martens, 1987) através da adição de 64,5 g de H_2O destilada a 0,4 g de NaOH (Vetec) e 1,7 g de aluminato de sódio (Riedel-de Haën) (fonte de alumínio). Esta primeira mistura foi agitada até completa dissolução dos reagentes. Outra mistura foi preparada pela adição de 23,2 g de sílica em solução, Ludox-HS30 (Aldrich) (fonte de silício) a 9,2 g de etileno diamina (Vetec) (direcionador de estrutura). Finalmente, misturaram-se as duas soluções obtidas (fer 1, fer 2, fer 3, fer 4 e fer 160). Esta mistura final foi colocada em uma autoclave de teflon a qual foi introduzida em outra autoclave de aço que foi, então, colocada em uma estufa para a cristalização da amostra.

Algumas amostras (fer Aip, fer Aip2, fer Aip3, fer Aip4, fer Aip5, fer Aip6) foram preparadas com isopropóxido de alumínio (Fluka). Neste caso, a batelada consistiu dos mesmos reagentes previamente descritos apenas com a alteração do aluminato de sódio por 2,3 g de isopropóxido de alumínio.

Já as amostras fer gel e fer gel2 foram preparadas com a mesma batelada já descrita, porém, no lugar da sílica em solução, foram utilizados 7 g de sílica gel (Merck, 60, partículas entre 0,063-0,2 mm, 70-230 mesh) hidratada com 16,3 g de água.

Finalmente, duas amostras foram preparadas com o dobro da quantidade de água (129 g) utilizado nas misturas reacionais já descritas utilizando como fonte alumínio: aluminato de sódio (fer H_2O) e isopropóxido de alumínio (fer H_2O Aip).

O tempo e temperatura utilizados nas sínteses das amostras de ferrierita estão descritos na tabela II.

Após a síntese, as amostras foram lavadas com água destilada para que seu pH atingisse valor em torno de 9 e, finalmente, secas em estufa a 120 °C durante 12 h.

A calcinação das amostras de ferrierita foi realizada a uma temperatura de 550 °C, por 17 h, atingido com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e uma vazão de 30 mL.min⁻¹ de ar sintético.

Tabela II. Temperatura, tempo de cristalização e fontes de silício e alumínio utilizados nas sínteses das amostras de ferrierita.

Amostra	Temp. (°C)	Tempo (h)	Fonte de silício	Fonte de alumínio
Fer 1	180	48	Sílica em sol.	Aluminato de sódio
Fer 2	180	72	Sílica em sol.	Aluminato de sódio
Fer 3	180	120	Sílica em sol.	Aluminato de sódio
Fer 4	180	240	Sílica em sol.	Aluminato de sódio
Fer gel	180	72	Sílica gel	Aluminato de sódio
Fer gel2	180	96	Sílica gel	Aluminato de sódio
Fer Aip	180	72	Sílica em sol.	Isopropóxido de alumínio
Fer Aip2	180	87	Sílica em sol.	Isopropóxido de alumínio
Fer Aip3	180	91	Sílica em sol.	Isopropóxido de alumínio
Fer Aip4	180	94	Sílica em sol.	Isopropóxido de alumínio
Fer Aip5	180	96	Sílica em sol.	Isopropóxido de alumínio
Fer Aip6	180	168	Sílica em sol.	Isopropóxido de alumínio
Fer H₂O Aip	180	168	Sílica em sol.	Isopropóxido de alumínio
Fer H₂O	180	120	Sílica em sol.	Aluminato de sódio
Fer 160	160	120	Sílica em sol.	Aluminato de sódio

3.1.3. ZSM-5

No caso das amostras de ZSM-5 de composição $\text{Na}_7\text{Al}_7\text{Si}_{89}\text{O}_{192}\cdot w\text{H}_2\text{O}$, a síntese da zeólita ocorreu em duas etapas: preparação da semente e preparação do gel, ambas de acordo com o método IZA (Bellussi e col., 1988).

3.1.3.1. Síntese das Sementes de ZSM-5

A preparação das sementes foi realizada através da mistura de 71 g de água com 1,4 g de hidróxido de sódio (Vetec) e 11,7 g de tetra-propil-amônio, TPAOH (merck, 20% em solução) como agente direcionador de estrutura. Após a dissolução, foram adicionados 15,9 g de sílica em pó, SiO_2 (Vetec) (fonte de silício) sob agitação (S1 e S2). A mistura resultante foi agitada durante 1 h a temperatura ambiente e então, envelhecida a 100 °C.

Outras sementes (ST) foram preparadas com o hidróxido de tetra-etil-amônio, TEAOH (Vetec), como agente direcionador de estrutura. Esta batelada foi preparada com as mesmas proporções dos reagentes utilizada para o TPAOH.

Finalmente, as sementes SG foram preparadas com a mesma batelada utilizada para as sementes S1 e S2, porém, utilizaram-se 15,9 g de sílica gel (Merck, 60, partículas entre 0,063-0,2 mm, 70-230 mesh) ao invés de SiO_2 em pó.

O tempo de síntese, as fontes de silício e o agente direcionador de estrutura utilizados nas sínteses das sementes estão representados na tabela III.

Após a síntese, as sementes obtidas foram secas em estufa a 100 °C durante 12 h.

Tabela III. Tempo, fonte de silício e agente direcionador utilizados na preparação das sementes de ZSM-5.

Semente	Tempo (h)	Fonte de silício	Agente direcionador de estrutura
S1	16	SiO_2	TPAOH
S2	20	SiO_2	TPAOH
ST	16	SiO_2	TEAOH
SG	20	Sílica gel	TPAOH

Todas as sementes foram envelhecidas a temperatura de 100 °C.

3.1.3.2. Síntese da ZSM-5

A segunda etapa da síntese das amostras de ZSM-5 foi a preparação do gel. Foram misturados 86,8 g de água com 0,9 g de hidróxido de sódio (Vetec) e 1 g de aluminato de sódio (Riedel-de Haën), como fonte de alumínio, o qual foi utilizado para todas as amostras. Posteriormente foram adicionados à mistura 11,3 g de SiO₂ (Vetec). A mistura foi, então, agitada por 1 h a temperatura ambiente. Finalmente, foram adicionados a esta mistura 5 g de semente previamente preparada e a mistura resultante foi colocada sob agitação, novamente, por 1 h. Após a agitação, a mistura final foi colocada em uma autoclave de teflon a qual foi introduzida em outra autoclave de aço que, então, permaneceu em uma estufa para a cristalização da amostra. O tempo e temperatura utilizados estão descritos na tabela IV.

Após a síntese, as amostras foram lavadas com água destilada para que seu pH atingisse valor em torno de 9 e, finalmente, secas em estufa a 105 °C durante 12 h.

A calcinação das amostras de ZSM-5 foi realizada a uma temperatura de 550 °C por 5 h, atingida com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, e uma vazão de 30 mL.min⁻¹ de ar sintético.

Tabela IV. Temperatura, tempo de cristalização e sementes utilizadas na preparação das amostras de ZSM-5.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Semente
Z_80°C	80	71,5	S1
Z_170°C	170	40	S1
Z_2S1	180	40	S1
Z_S1	180	48	S1
Z_S2	180	48	S2
Z_ST1	180	48	ST
Z_ST2	180	96	ST
Z_ST3	180	144	ST

3.2. Caracterização das Zeólitas

3.2.1. Composição Química

Para obter os teores de silício e alumínio foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica Spectra AA 200 da Varian. Antes da análise, as amostras foram colocadas em um tubo de teflon no qual foram adicionados 1,5 mL de ácido fluorídrico e 1 mL de água régia para 1 mg de cada amostra de zeólita. Posteriormente, esses tubos foram colocados em banho-maria a 80 °C por aproximadamente 1 h para total solubilização das amostras que foram então lidas no espectrofotômetro.

3.2.2. Propriedades Texturais

A avaliação das propriedades texturais das zeólitas obtidas foi realizada através da adsorção física de N₂ a -196°C num equipamento ASAP 2000 da Micromeritics. Foi realizado um pré-tratamento a 350 °C sob vácuo tendo em vista eliminar eventuais impurezas adsorvidas antes da obtenção das isotermas. A área específica e o volume de microporos foram determinados pelos métodos BET e pela construção de um gráfico-*t*, respectivamente.

3.2.3. Difração de raios-X (DRX)

Inicialmente as análises de difração de raios-X foram realizadas em um equipamento miniflex da Rigaku com anodo de Cu (1,5406 Å) com varredura na faixa de 5 a 50 ° utilizando um passo de 0,02 °. Esta análise foi feita visando uma análise preliminar da cristalinidade das amostras. Algumas das amostras cristalinas obtidas foram, então, selecionadas para a análise em outro equipamento mais sofisticado com a finalidade de se obter mais informações relativas à cristalinidade, valores de parâmetros de rede, fases presentes, entre outras.

Estas amostras selecionadas foram analisadas em um difratômetro D5000 da Siemens com anodo de Cu (1,5406 Å) e monocromador de grafite. A varredura foi realizada na faixa de 5 a 50 ° utilizando um passo de 0,02 ° e tempo de contagem de 4 s para cada ângulo. Antes da realização da análise, foi adicionada, às amostras de zeólita, uma quantidade fixa de alumina, 30 % em massa, com parâmetro de rede $a(\text{Å}) = 4,76$ e $b(\text{Å}) = 13,00$ como padrão interno. A análise dos difratogramas foi realizada com o programa TOPAS, empregando o método de Rietveld com parâmetros fundamentais (Cheary e Coelho, 1992) (Capítulo 8 - Apêndice). A qualidade do ajuste pôde ser avaliada pelo índice ponderado de ajuste do padrão de difração (R_{wp}) e pelo índice de qualidade do ajuste (*gof - goodness of fit*). A adição da alumina a cada amostra permitiu o cálculo da porcentagem de material amorfo presente em cada uma.

3.2.4. Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido (RMN MAS)

Utilizou-se a técnica de ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{29}Si e ^{27}Al com o objetivo de determinar a razão Si/Al na rede da zeólita, os tipos de alumínio presentes nas amostras e o nível de condensação das estruturas. O equipamento utilizado foi o Varian INFINITY-PLUS-400, operando a 9,4T, com sondas VT CP/MAS de 7,5 mm e 4 mm, específicas para amostras sólidas e utilizadas para a observação de ^{29}Si e ^{27}Al , respectivamente.

3.2.5. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para avaliar a forma e o tamanho das partículas de determinadas amostras utilizou-se a microscopia de força atômica. As amostras foram pulverizadas, com auxílio de uma peneira, em um suporte de alumínio de 1 cm de diâmetro recoberto com resina epóxi. Após a secagem desta resina, as amostras foram analisadas em um microscópio Nanoscope IIIa da Digital Instruments operando no modo de contato intermitente, em condições ambientes.

3.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para avaliar a forma e o tamanho das partículas de algumas amostras utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram espalhadas sobre uma fita de carbono e em seguida submetidas a um banho de ouro para se tornarem condutivas e melhorar a definição das imagens. Além disso, em algumas amostras foi realizada a análise de EDX (espectroscopia de energia dispersiva de raios-X) para obter a composição química de algumas partículas. A análise foi realizada num microscópio eletrônico JEOL JSM 6400. O microscópio eletrônico foi operado com tensão de aceleração de 20 kV.

Algumas amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (FESEM) JEOL JSM 6335F operado com tensão de aceleração de 5 kV. Este equipamento permite um maior aumento, além de possuir uma maior resolução. Portanto, foi possível a visualização de amostras de tamanhos menores com uma maior resolução do que ao utilizar o microscópio eletrônico de varredura simples.

3.2.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para serem observadas no microscópio eletrônico de transmissão, as amostras foram dispersas em álcool isopropílico com o auxílio de um banho de ultrassom por 20 min. Uma gota desta suspensão foi colocada em uma grade de 3 mm de cobre recoberta por carbono para ser analisada. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico JEOL 2010 operando a 200 kV. Através desta análise foi possível a observação da morfologia dos cristais além do tamanho dos mesmos.