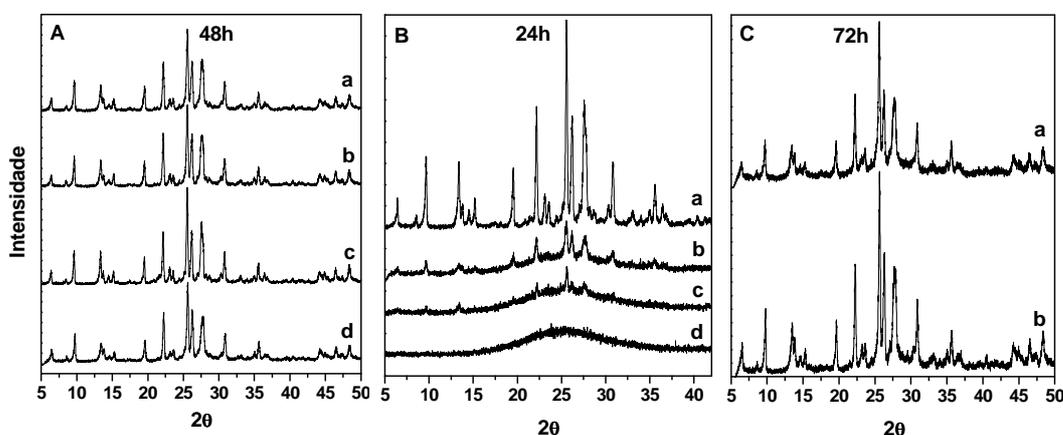


## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Mordenita

#### 4.1.1. Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X das figuras 24 **A**, **B** e **C** apresentam a influência da temperatura na cristalização da zeólita mordenita.



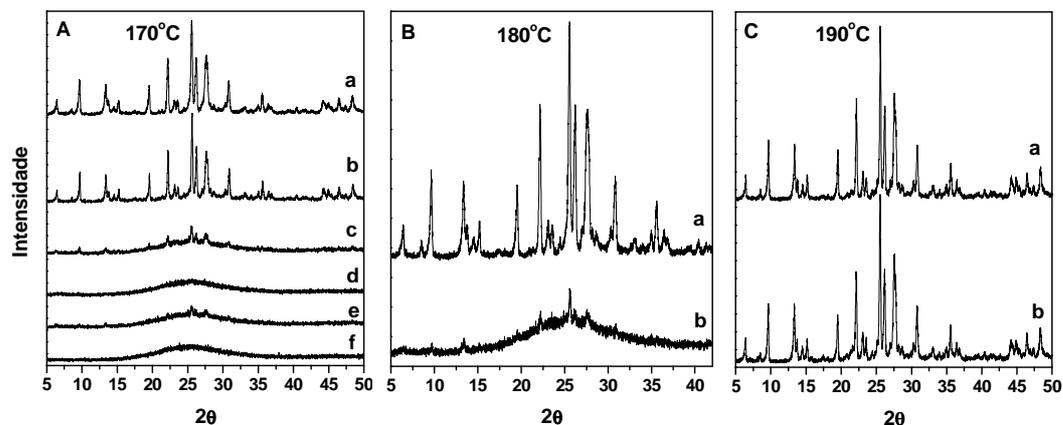
**Figura 24.** Difratogramas de raios-X das amostras: **A** (a) mor 5, (b) mor 3, (c) mor 2 e (d) mor gel; **B** (a) mor 4, (b) mor gel2 (c) mor 1 e (d) mor 6; **C** (a) mor 11 e (b) mor 12.

Observando a figura 24 pode-se perceber que quanto maior a temperatura, menor o tempo necessário para se obter uma zeólita cristalina, ou seja, quanto maior a temperatura, mais rápido é o processo de cristalização, conforme esperado.

Com 48 h de síntese, as amostras que utilizaram  $\text{SiO}_2$  e aluminato de sódio e temperaturas de  $170^\circ\text{C}$  e  $180^\circ\text{C}$  apresentaram difratogramas de raios-X semelhantes (figura 24 **A**).

Além disso, pode-se observar que a temperatura de  $190^\circ\text{C}$  (mor 2 e mor 4) permite a obtenção de amostras bem cristalinas mesmo em apenas 24 h de síntese.

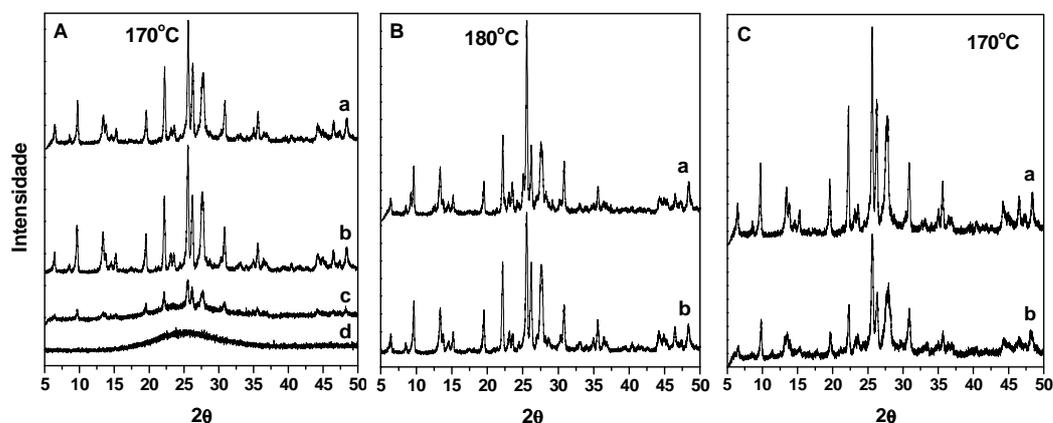
Os difratogramas de raios-X representados nas figuras 25 **A**, **B** e **C** permitem analisar a influência do tempo na cristalização da zeólita mordenita.



**Figura 25.** Difratogramas de raios-X das amostras **A** (a) mor 5, (b) mor 10, (c) mor 9, (d) mor 8, (e) mor 7 e (f) mor 6; **B** (a) mor 3 e (b) mor 1; **C** (a) mor 4 e (b) mor 2.

Observando-se a figura 25, pode-se concluir que ao aumentar o tempo de síntese, acelera-se a cristalização e que na temperatura de 170 °C (figura 25 **A**) somente após 42 h é que se pode observar o difratograma típico da zeólita mordenita. Nota-se que à temperatura de 190 °C (figura 25 **C**), já obtém-se alta cristalinidade em 24 h, diferentemente do que ocorre às temperaturas de 170 °C (figura 25 **A**) e 180 °C (figura 25 **B**) que só apresentaram cristalinidade após 48 h.

Os difratogramas de raios-X das figuras 26 **A**, **B** e **C** representam a influência das fontes de silício e alumínio na cristalização da zeólita mordenita.

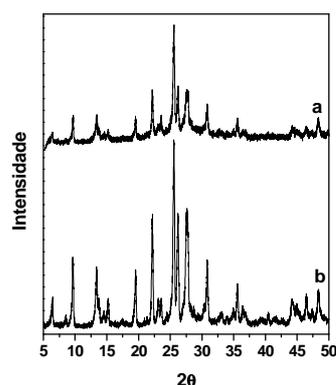


**Figura 26.** Difratogramas de raios-X das amostras **A** (a) mor gel, (b) mor 5, (c) mor gel2 e (d) mor 6; **B** (a) mor Aip e (b) mor 3; **C** (a) mor gel e (b) mor gelAip.

Ao utilizar sílica gel como fonte de silício, observa-se que o processo de cristalização é mais eficiente do que utilizando  $\text{SiO}_2$  uma vez que após 24 h somente a amostra preparada com sílica gel mostrou alguns picos de difração (figura 26 A).

Observa-se, também, através das figuras 26 B e C que os picos das amostras preparadas com aluminato de sódio são mais bem definidos do que os das amostras preparadas com isopropóxido de alumínio.

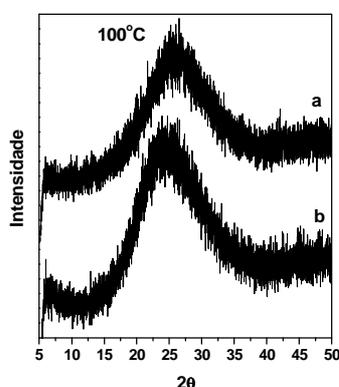
Os difratogramas de raios-X apresentados na figura 27 permitem a observação da influência da quantidade de água na cristalização da mordenita.



**Figura 27.** Difratogramas de raios-X das amostras (a) mor  $\text{H}_2\text{O}$  e (b) mor 5.

A amostra mor  $\text{H}_2\text{O}$  (figura 27 b) foi preparada com o dobro da quantidade de água utilizada na síntese da amostra mor 5 (figura 27 a) e pode-se observar que o aumento da quantidade de água é negativo para a cristalização, uma vez que a amostra mor 5 possui picos mais intensos do que a amostra mor  $\text{H}_2\text{O}$ .

Na figura 28 estão representados difratogramas de raios-X referentes a duas amostras preparadas a  $100^\circ\text{C}$ , porém com tempos de síntese diferentes.



**Figura 28.** Difratogramas de raios-X das amostras (a) mor 14 e (b) mor 13.

Os difratogramas das amostras mor 13 (96 h) e mor 14 (168 h) (figura 28) se apresentaram como típicos de um material completamente amorfo. Ambas as amostras foram preparadas à temperatura de 100 °C com SiO<sub>2</sub> e aluminato de sódio, como fonte de silício e alumínio, respectivamente. Sendo assim, nas condições de síntese utilizadas, mesmo aumentando consideravelmente o tempo de síntese não foi possível obter uma amostra cristalina de zeólita mordenita à temperatura de 100 °C.

Através do método de refinamento de Rietveld, foi possível calcular a cristalinidade e os tamanhos médios dos cristalitos (região de coerência da difração de raios-X) de algumas das amostras preparadas (tabela V).

**Tabela V.** Fases identificadas nas amostras de mordenita analisadas e tamanho médio do cristalito da fase mordenita.

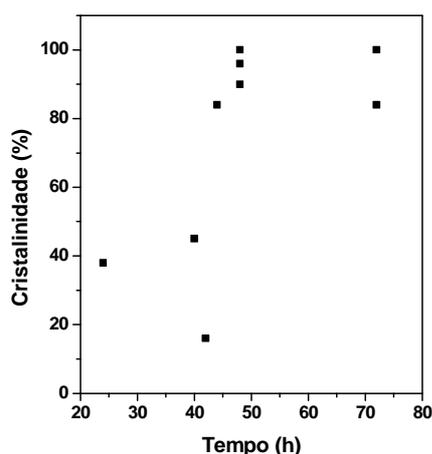
<b>Amostra</b>	<b>Fase mordenita (%)</b>	<b>Outras fases identificadas (%)</b>	<b>Tamanho médio do cristalito (nm)</b>
<b>Mor 5</b>	100	-	182
<b>Mor 10</b>	84	Material amorfo (13,3) e quartzo (2,7)	81
<b>Mor 9</b>	16	Material amorfo (84,0)	292
<b>Mor gel</b>	96	Quartzo (4,0)	68
<b>Mor gel2</b>	38	Material amorfo (60,8) e quartzo (1,2)	80
<b>Mor 11</b>	84	Material amorfo (13,5) e quartzo (2,5)	103
<b>Mor 12</b>	100	-	89
<b>Mor H<sub>2</sub>O</b>	45	Material amorfo (50,4) e ferrierita (4,6)	56
<b>Mor Aip</b>	90	Ferrierita (8,1) e quartzo(1,9)	126

Pode-se perceber que a diferença de cristalinidade entre as amostras mor 5, mor 10 e mor 9 preparadas com tempos de síntese 48 h, 44 h e 42 h, respectivamente, é muito acentuada e cresce de acordo com o aumento do tempo

de síntese. O mesmo ocorre para as amostras mor gel e mor gel2 cujo único parâmetro alterado também foi o tempo de síntese. Além disso, nota-se que as amostras mor 5 e mor gel preparadas por 48 h, possuem 100 % e 96 % de cristalinidade, respectivamente, apesar de terem sido preparadas com diferentes fontes de silício, indicando que com o método de síntese utilizado, 48 h é o tempo necessário para obter uma zeólita mordenita com alta cristalinidade. A variável tempo tem uma grande influência em relação à cristalinidade, ou seja, quanto maior o tempo de cristalização, maior a cristalinidade da zeólita mordenita obtida (figura 25), conforme citado anteriormente.

Pode-se perceber pela tabela V que a amostra mor 9 apresentou um tamanho muito grande comparado com as outras amostras analisadas. Deve-se ressaltar que essa amostra foi a que apresentou a maior quantidade de material amorfo entre as amostras analisadas. Além disso, como a amostra possuía apenas 16 % de fase mordenita, o cálculo através do método de Rietveld do tamanho de cristalito desta fase minoritária não permitiu a obtenção de um valor comparável com o das outras amostras.

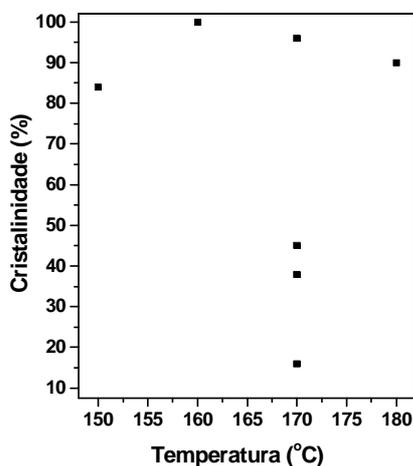
Na figura 29 está representado um gráfico relacionando a cristalinidade com o tempo de síntese das amostras de zeólita mordenita analisadas pelo método de Rietveld.



**Figura 29.** Tempo de síntese versus cristalinidade das amostras de mordenita.

Pode-se perceber pelo gráfico que independente dos reagentes e temperatura de síntese utilizados, em geral, quanto maior o tempo de síntese, maior a cristalinidade da zeólita mordenita obtida.

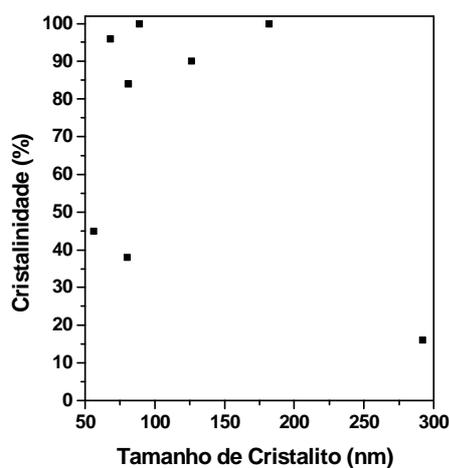
Na figura 30 está representado um gráfico relacionando a cristalinidade com a temperatura de síntese das amostras de mordenita analisadas pelo método de Rietveld.



**Figura 30.** Temperatura de síntese versus cristalinidade das amostras de mordenita.

Observando o gráfico representado na figura 30, pode-se perceber que não há uma relação direta entre cristalinidade e temperatura de síntese das amostras de mordenita.

Na figura 31 está representado um gráfico relacionando a cristalinidade com o tamanho de cristalito das amostras de mordenita analisadas pelo método de Rietveld.



**Figura 31.** Tamanho de cristalito versus cristalinidade das amostras de mordenita.

Comparando os tamanhos de cristalitos obtidos para as amostras mor 5 e mor gel, nota-se que a sílica gel como fonte de silício gera um tamanho de cristalito menor do que quando se utiliza  $\text{SiO}_2$  (tabela V). Observa-se, ainda, que o uso de uma temperatura mais baixa com um tempo de síntese maior favorece a nucleação e a conseqüente formação de cristalitos menores. O uso de sílica gel também parece apresentar o mesmo comportamento. Talvez este fato ocorra devido à sílica gel, diferentemente do  $\text{SiO}_2$ , não dissolver completamente uma vez misturada aos outros reagentes e funcionando, então, como núcleos de cristalização o que dificultaria um crescimento maior dos cristais formados. Este resultado está de acordo com o encontrado por Hincapie e col. (2004) que observaram que sob as mesmas condições de cristalização, a zeólita mordenita preparada dissolvendo a fonte de silício antes da mistura com aluminato de sódio possuía um maior tamanho de cristal do que quando a fonte de silício foi dispersa e misturada com os outros materiais diretamente.

As amostras com menores tamanhos de cristalitos não alcançaram 100 % de cristalinidade, mas a mor gel foi a que apresentou um pequeno tamanho de cristalito com alta percentagem de cristalinidade, 96 % (tabela V).

#### 4.1.2. Propriedades Texturais

Na tabela VI estão apresentadas as propriedades texturais área específica BET, área específica externa e, área e volume de microporos das zeólitas mordenita preparadas.

**Tabela VI.** Propriedades texturais das amostras de zeólita mordenita preparadas.

<b>Amostra</b>	<b>Área Específica BET (<math>\text{m}^2\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>Área de Microporos (<math>\text{m}^2\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>Área Específica Externa (<math>\text{m}^2\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>Volume de Microporos (<math>\text{cm}^3\text{g}^{-1}</math>)</b>
<b>Mor 1</b>	9	1	8	-
<b>Mor 2</b>	377	361	16	0,168
<b>Mor 3</b>	392	371	21	0,173
<b>Mor 4</b>	378	359	19	0,168
<b>Mor 5</b>	395	375	20	0,175
<b>Mor 6</b>	16	2	14	0,001
<b>Mor 7</b>	13	-	13	-
<b>Mor 8</b>	20	3	17	0,001
<b>Mor 9</b>	76	58	18	0,027
<b>Mor 10</b>	218	205	13	0,096
<b>Mor 11</b>	232	214	18	0,100
<b>Mor 12</b>	295	272	23	0,127
<b>Mor 13</b>	83	14	69	0,006
<b>Mor H<sub>2</sub>O</b>	15	4	11	0,002
<b>Mor Aip</b>	381	359	22	0,167
<b>Mor gelAip</b>	209	200	9	0,093
<b>Mor gel</b>	320	303	17	0,141
<b>Mor gel2</b>	67	54	13	0,025

As amostras mor 1, mor 6, mor 7, mor 8, mor 9, mor 13, mor H<sub>2</sub>O e mor gel2 não apresentaram valores de área BET compatíveis com uma zeólita mordenita que possui um grau razoável de cristalinidade. De fato, segundo a

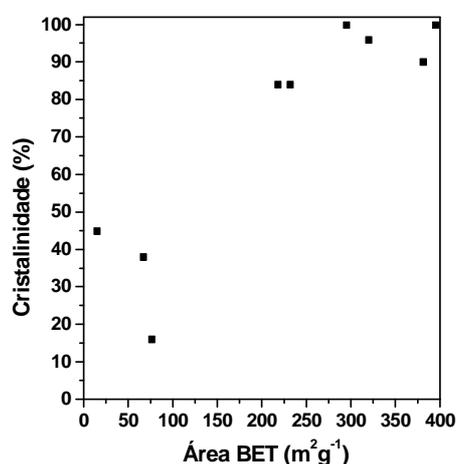
tabela V, a cristalinidade das amostras mor 9, mor H<sub>2</sub>O e mor gel2 encontradas foram 16 %, 45 % e 38 %, respectivamente. As outras amostras supracitadas não tiveram seu grau de cristalinidade determinados.

As amostras que apresentaram as maiores áreas específicas BET e os maiores volumes de microporos foram a mor 5 e mor 3. Como a amostra mor 5, das amostras que tiveram seu resultado de raios-X analisados pelo método de Rietveld (tabela V), foi a que apresentou o maior tamanho de cristalito, conclui-se que a área específica BET foi maior para a amostra com maior tamanho de cristalito.

De fato, na síntese da amostra mor 5 foi usada uma temperatura relativamente alta (170 °C) e um tempo de 48 h, e portando, se esperaria que a cristalização conduzisse a um tamanho de cristalito maior.

A mor 3 não teve a sua cristalinidade e tamanho de cristalito determinados, mas como foi sintetizada a alta temperatura (180 °C) e tempo de 48 h, acredita-se que, provavelmente, apresentaria um tamanho de cristalito próximo ao da mor 5.

Na figura 32 está representado um gráfico relacionando a cristalinidade com a área específica BET das amostras de zeólita mordenita analisadas pelo método de Rietveld.



**Figura 32.** Área específica BET versus cristalinidade das amostras de mordenita.

Através da figura 32, pode-se perceber que, em geral, quanto maior a cristalinidade, maior a área BET das amostras de zeólita mordenita.

Além disso, os difratogramas de raios-X são coerentes com os resultados de área específica BET (tabela VI), ou seja, quanto mais cristalina a amostra (picos mais bem definidos e mais intensos), mais bem organizada a rede da zeólita e mais alta a área específica BET (figura 32).

A amostra mor Aip apresentou propriedades texturais (tabela VI) bem similares às apresentadas pelas amostras de mordenita com as melhores propriedades texturais obtidas (mor 5 e mor 3). Deve-se ressaltar que esta amostra apresentou além da fase mordenita, a fase ferrierita (tabela V) que, portanto, deve ter contribuído para essa área elevada encontrada. Já a amostra mor gelAip apresentou uma área específica BET mais baixa do que a amostra mor gel o que é concordante com os dados obtidos através de DRX (figura 26 C) onde se observa a menor cristalinidade da amostra mor gelAip em relação à amostra mor gel.

Houve um aumento na área específica BET da amostra mor 12 em relação à mor 11. Este resultado está de acordo com os valores descritos na tabela V, já que a cristalinidade da amostra mor 12 encontrada foi 100 % e da mor 11 foi 84 % (figura 24 C). Além disso, a amostra com maior área específica BET, mor 12, possuía tamanho de cristalito maior do que a amostra mor 11.

A área BET encontrada por Hincapie e col. (2004) para uma amostra de tamanho de 42 nm foi  $389 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . As amostras mor Aip e mor 5 que possuíam áreas BET próximas a este valor ( $381$  e  $395 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) apresentaram tamanhos de cristalito bem mais elevados (126 e 182 nm).

Conforme discutido anteriormente, à temperatura de  $190^\circ\text{C}$ , 24 h de síntese são suficientes para se obter uma amostra completamente cristalina e portanto as propriedades texturais das amostras mor 2 e mor 4 são praticamente idênticas. Já à temperatura de  $180^\circ\text{C}$  (mor 1 e mor 3), 24 h de síntese não são suficientes para a cristalização completa da zeólita mordenita. Na temperatura de  $170^\circ\text{C}$ , de 24 h a 40 h de síntese (mor 6, mor 7, mor 8) não houve, praticamente, mudança nas propriedades texturais que se apresentaram como de um material não zeolítico. Já com 42 h (mor 9), houve um pequeno aumento, porém os aumentos

significativos ocorreram de 42 h para 44 h (mor 10) e deste para 48 h (mor 5), ocorrendo o mesmo com a cristalinidade (figura 32).

As amostras mor 10 e mor 11 além de possuírem praticamente o mesmo valor de cristalinidade (tabela V), apresentaram propriedades texturais semelhantes (tabela VI). Pode-se perceber, então, que se faz necessário um equilíbrio entre tempo e temperatura de síntese para a obtenção de uma amostra com a rede estruturada uma vez que a amostra mor 11 foi preparada a 150 °C e 72 h e a amostra mor 10 foi preparada a 170 °C e 44 h. Apesar disso, o tamanho de cristalito (tabela V) da amostra mor 10 (81 nm) é menor do que o valor do tamanho de cristalito da amostra mor 11 (103 nm). O longo tempo usado para a amostra mor 11 favoreceu o crescimento do cristalito mesmo numa temperatura mais baixa.

### 4.1.3. Composição Química

Na tabela VII estão apresentados os valores da razão Si/Al encontrados para algumas amostras de zeólita mordenita analisadas.

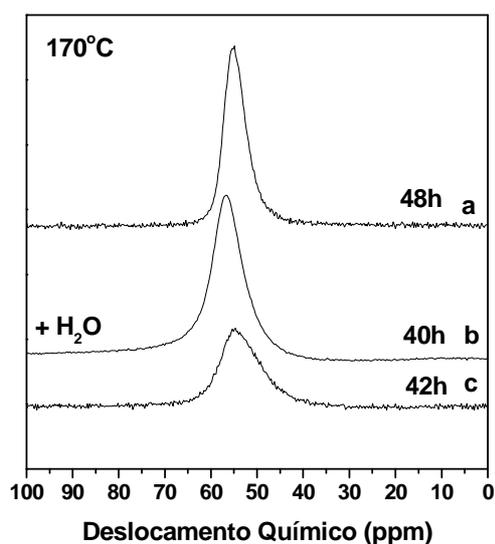
**Tabela VII.** Razão Si/Al das zeólitas mordenita preparadas.

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura de síntese (°C)</b>	<b>Tempo de síntese (h)</b>	<b>Si/Al</b>
<b>Mor 3</b>	180	48	9,4
<b>Mor 4</b>	190	24	8,6
<b>Mor 5</b>	170	48	8,5
<b>Mor 6</b>	170	24	8,2
<b>Mor 7</b>	170	36	8,9
<b>Mor 8</b>	170	40	9,3
<b>Mor 9</b>	170	42	9,3
<b>Mor 10</b>	170	44	8,9
<b>Mor 13</b>	100	96	9,3
<b>Mor 11</b>	150	72	7,0
<b>Mor 12</b>	160	72	7,0
<b>Mor Aip</b>	180	48	9,6
<b>Mor gel</b>	170	48	8,2
<b>Mor gel2</b>	170	24	8,5

Hincapie e col.(2004) encontraram que o SAR de uma amostra de zeólita mordenita preparada com aluminato de sódio era menor do que o SAR da mesma amostra preparada com Al metálico como fonte de alumínio. Este fato não foi observado para as amostras mor 3 e mor Aip, ou seja, independente da fonte de alumínio utilizada, em geral, as amostras apresentaram valores de razão Si/Al com pouca variação. As amostras mor 11 e mor 12 apresentaram valores inferiores à maioria. Este resultado poderia ser explicado pelo fato destas amostras terem sido preparadas em temperaturas mais baixas e não terem toda a sílica incorporada ao gel formado, no tempo de síntese utilizado, 72 h.

#### 4.1.4. Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido de $^{27}\text{Al}$ e $^{29}\text{Si}$

As análises de RMN foram realizadas para somente três amostras entre as sintetizadas e os espectros estão representados nas figuras 33 e 34.

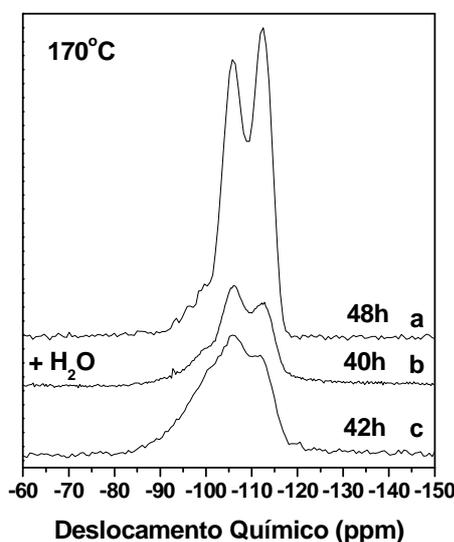


**Figura 33.** Espectros RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  das amostras (a) mor 5, (b) mor  $\text{H}_2\text{O}$  e (c) mor 9.

Para zeólitas convencionais, os átomos de alumínio são tanto integrados com a rede tetraédrica de silício ( $\text{SiO}_4$ ) possuindo coordenação ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) como também podem estar localizados fora da rede tetraédrica com coordenação ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ). Nos espectros  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS (figura 33) das amostras mor 5, mor  $\text{H}_2\text{O}$  e mor 9, observou-se que a única espécie de alumínio presente eram alumínios tetraédricos na rede da zeólita. Houve um pequeno deslocamento químico entre as amostras:  $\delta = 54,71$  ppm para a mor 9,  $\delta = 55,10$  ppm para a mor 5 e  $\delta = 56,70$  ppm para a mor  $\text{H}_2\text{O}$  que também apresentou um pico alargado e de menor intensidade que os das outras amostras.

O pico da amostra mor 5 (figura 33 a) apresentou-se mais definido, indicando, então, uma coordenação do átomo de Al na rede de zeólita tetraédrica o que também é uma consequência do crescimento do cristalito e do valor de cristalinidade (100 %) obtido para esta amostra (tabela V).

Em geral, as zeólitas sintetizadas mostram uma boa integração dos átomos de Al na rede tetraédrica da zeólita o que é notado a partir das razões de  $Al^{IV}/Al^{VI}$  muito altas (figura 33).



**Figura 34.** Espectros RMN MAS  $^{29}Si$  das amostras (a) mor 5, (b) mor  $H_2O$  e (c) mor 9.

Os espectros RMN MAS de  $^{29}Si$  (figura 34) apresentaram-se concordantes com os resultados de DRX dessas amostras, uma vez que as amostras mor 9 e mor  $H_2O$  possuíam grande quantidade de material amorfo (tabela V) apresentando, então, picos mais alargados e menos definidos do que os da amostra mor 5 (48 h) que é 100 % cristalina.

Na literatura utiliza-se a terminologia  $Q_n$  para os grupos silanóis presentes onde  $n$  é o número de ligações siloxano e portanto  $(4-n)$  fornece o número de grupos silanol ( $SiOH$ ), ou seja,  $Si(OSi)_4$ ,  $Si(OSi)_3OH$ ,  $Si(OSi)_2(OH)_2$  e  $Si(OSi)(OH)_3$  se referem a  $Q_4$ ,  $Q_3$ ,  $Q_2$  e  $Q_1$ , respectivamente.

Através da deconvolução dos picos dos espectros RMN MAS de  $^{29}Si$ , foram obtidos os valores das áreas referentes aos diversos grupos silanol presentes e a razão  $Si(OSi)_4/Si(OSi)_3OH$  que são as espécies mais condensadas. Estes valores encontrados estão representados na tabela VIII.

**Tabela VIII.** Áreas dos picos referentes aos diferentes grupos silanol.

<b>Amostra</b>	<b>Q4</b>	<b>Q3</b>	<b>Q2</b>	<b>Q1</b>	<b>Q4/Q3</b>
<b>Mor H<sub>2</sub>O</b>	908266	2050348	421677	132036	0,44
<b>Mor 9</b>	610927	1138749	436906	203321	0,54
<b>Mor 5</b>	1914846	1931695	157864	70527	0,99

As unidades Q4 são referentes à sílica completamente condensada enquanto que à medida que o n diminui, menos estruturada é a rede.

Os espectros RMN MAS <sup>29</sup>Si das amostras mor 9 e mor H<sub>2</sub>O apresentam picos pouco definidos em -112 ppm (Si(OSi)<sub>4</sub>) e -106 ppm (Si(OSi)<sub>3</sub>OH) indicando menor condensação da sílica do que na amostra mor 5. Adicionalmente, as proporções entre os dois picos na mor 9 (0,54) e mor H<sub>2</sub>O (0,44) indicam a maior presença grupos silanóis na superfície externa quando comparadas com a amostra mor 5 cuja proporção é 0,99 (Tabela VIII).

Estes resultados de RMN MAS <sup>29</sup>Si permitiram, ainda, calcular a razão Si/Al na rede e os valores são apresentados na tabela IX.

**Tabela IX.** Razão Si/Al na rede da zeólita obtida pelo espectro RMN MAS <sup>29</sup>Si.

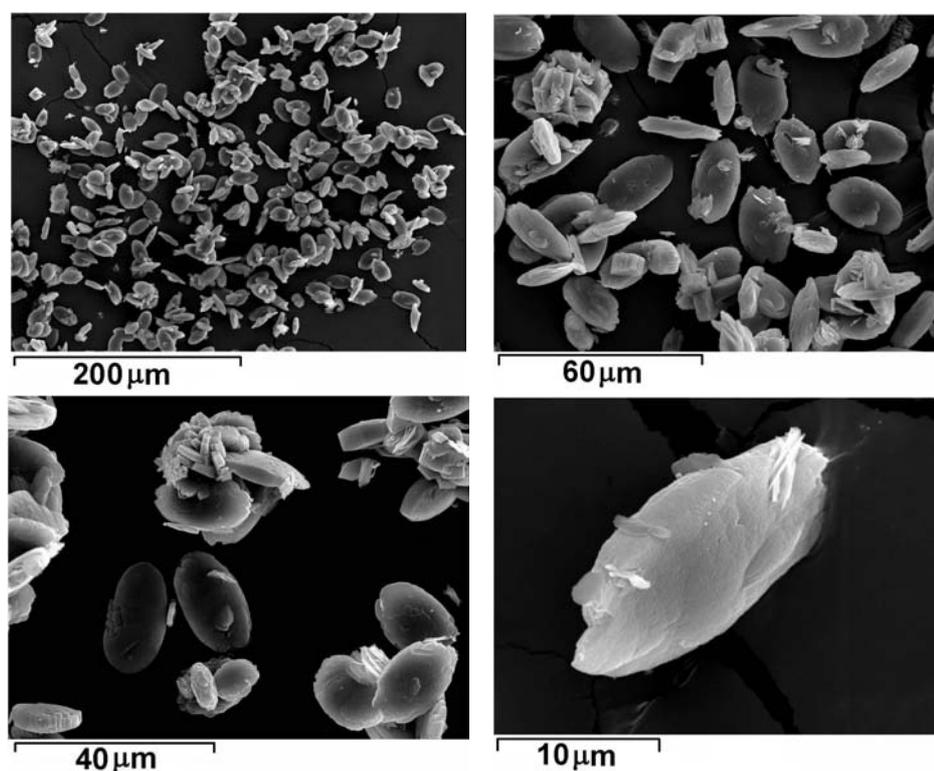
<b>Amostra</b>	<b>Si/Al</b>
<b>Mor 5</b>	6,6
<b>Mor 9</b>	3,4
<b>Mor H<sub>2</sub>O</b>	4,3

Observa-se que as amostras menos cristalinas apresentaram uma razão Si/Al na rede mais baixa do que a amostra mais cristalina, o que se mostra bastante coerente devido às amostras não apresentarem rede cristalina referente a um material aluminossilicato (zeólita). A mor 5 apresentou o valor mais próximo do encontrado por análise química, indicando que a incorporação de Al e Si à rede foi realmente significativa conforme verificado pela análise de RMN MAS de <sup>27</sup>Al.

#### 4.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Diversas amostras foram submetidas à análise de microscopia eletrônica de varredura. As micrografias obtidas estão representadas nas figuras 35 a 43.

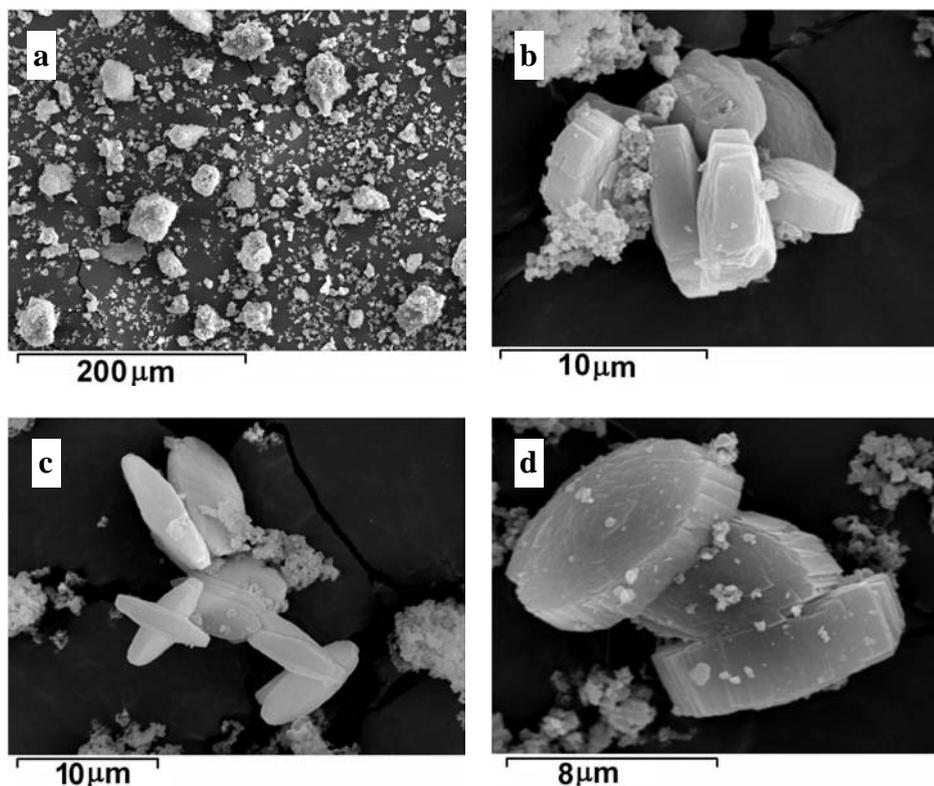
Nas imagens de MEV da amostra mor 5 (figura 35), que foi preparada pelas condições padrões e se apresentou 100 % cristalina, pode-se observar uma morfologia de uma moeda alongada. Além disso, nota-se que o tamanho da partícula não é homogêneo, havendo assim partículas de diversos tamanhos.



**Figura 35.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra mor 5.

Observa-se segundo a análise de MEV para a amostra mor 9 (figura 36 a), a presença de grandes aglomerados de partículas. Isto se deve, provavelmente, à forma de preparação da amostra para a análise no MEV. As amostras de zeólita mordenita foram colocadas diretamente na fita de carbono sem que houvesse algum método de dispersão, conforme descrito no capítulo Metodologia

Experimental. Sendo assim, o que se observa no MEV são provavelmente partículas e aglomerados de partículas, o que explica a discrepância entre os tamanhos observados por MEV e os obtidos via DRX. O mesmo foi encontrado por Song e col (2004) que calcularam o tamanho dos cristais da zeólita silicalita-1 pela análise de DRX, utilizando a equação de Scherrer, e também através da microscopia eletrônica de varredura. Os autores explicaram a obtenção de um tamanho bem menor através da técnica de DRX em relação à MEV devido a estarem observando via MEV um resultado de um intercrescimento de múltiplos cristais. Além de Song e col. (2004), outros autores também chegaram a essa conclusão (Corma e col., 1998).

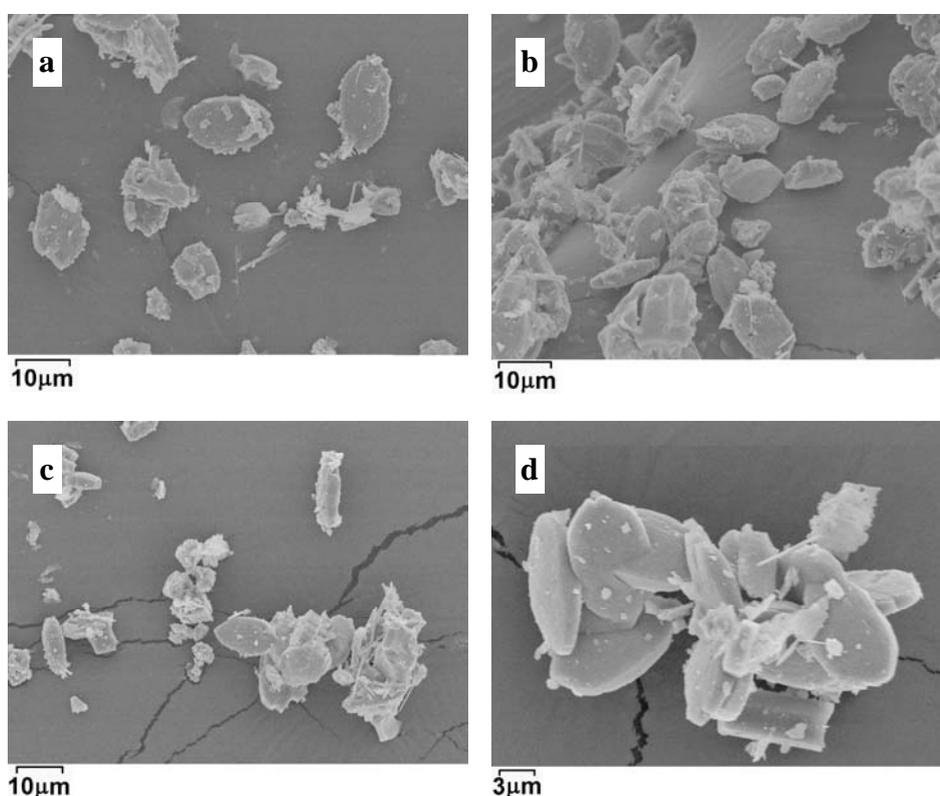


**Figura 36.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra mor 9.

Além disso, a morfologia encontrada para esta amostra é semelhante à encontrada para a amostra mor 5, porém a partir da figura 36 d, parece que as partículas são menos alongadas e mais espessas. Há a presença também de um material com morfologia pouco definida ao redor de várias partículas (figura 36 b e 36 c) e também em cima das mesmas (figura 36 d). Este material é,

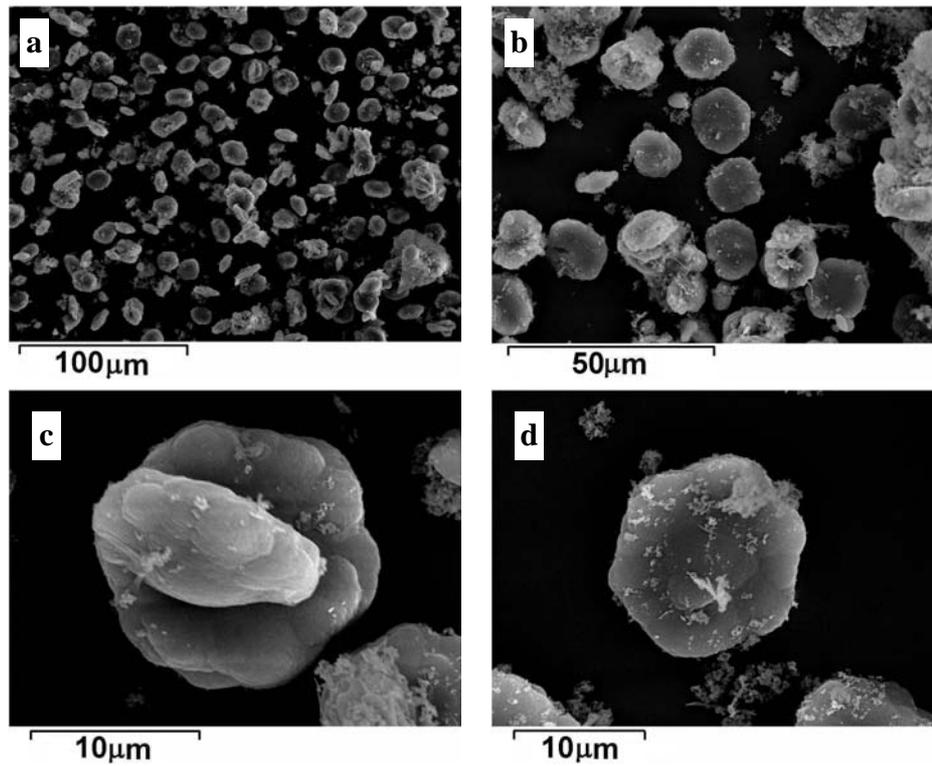
provavelmente, o material amorfo detectado através da análise de difração de raios-X (tabela V).

As imagens MEV da amostra mor 10 (figura 37) também apresentam partículas com morfologia semelhante à das amostras mor 5 e mor 9. Além disso, também se pode observar uma heterogeneidade de tamanho. Assim como na amostra mor 9, há presença de material sem morfologia bem definida em cima e ao redor das partículas, porém em menor quantidade. Isto está de acordo com a cristalinidade de ambas as amostras já que a amostra mor 9 possui uma maior quantidade de material amorfo que a amostra mor 10 (tabela V).



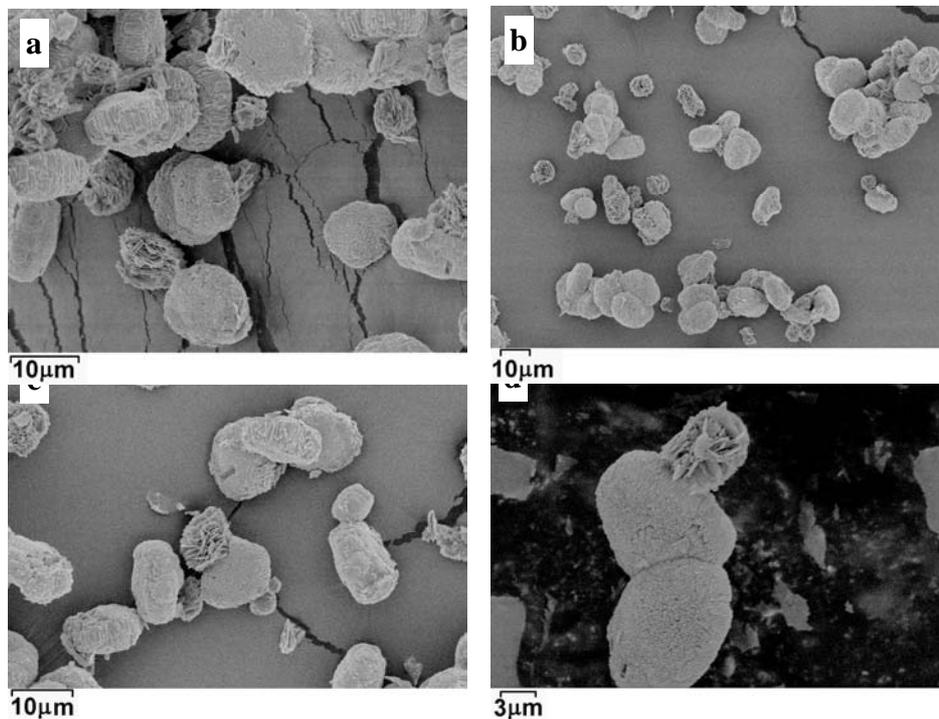
**Figura 37.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra mor 10.

A amostra mor 11 (figura 38) apresenta uma morfologia próxima a um hexágono e, portanto, diferente das previamente analisadas. Uma vez que a amostra mor 11 foi preparada em uma temperatura mais baixa (150 °C) do que a utilizada para as outras amostras, pode-se supor que esta morfologia seria um estágio anterior ao da morfologia das outras amostras já analisadas que foram preparadas a uma temperatura mais alta (170 °C).



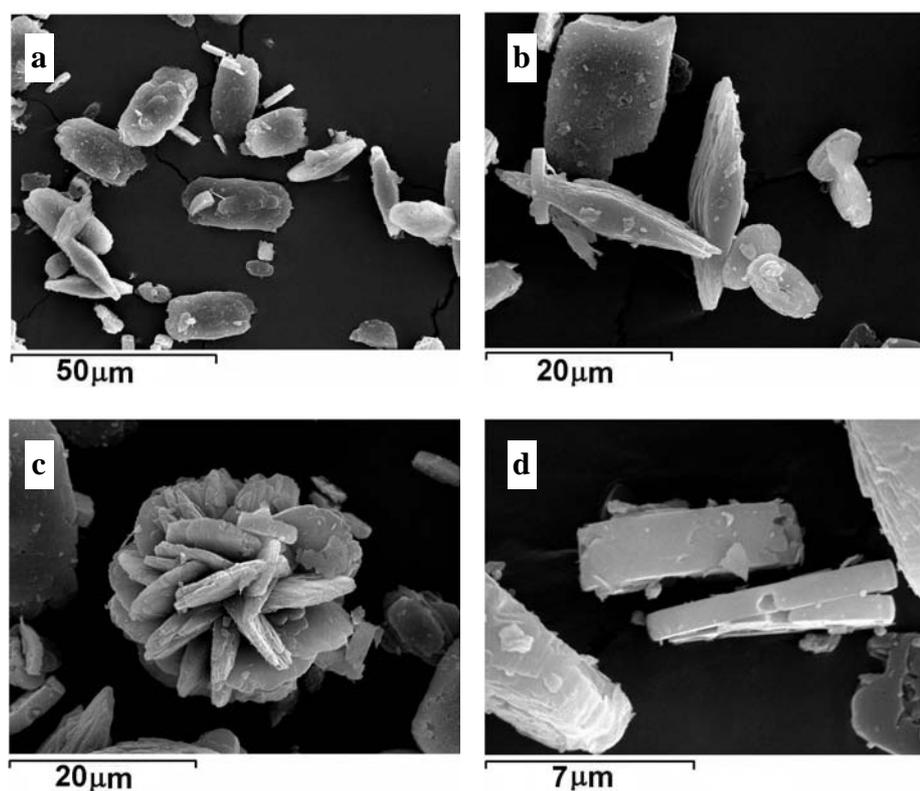
**Figura 38.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra mor 11.

Apesar dos tamanhos obtidos por MEV estarem em ordem de grandeza diferente, comparativamente pode-se observar que a amostra mor 11 tem tamanho de partícula maior que a mor 10, conforme verificado por DRX.



**Figura 39.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra mor 12.

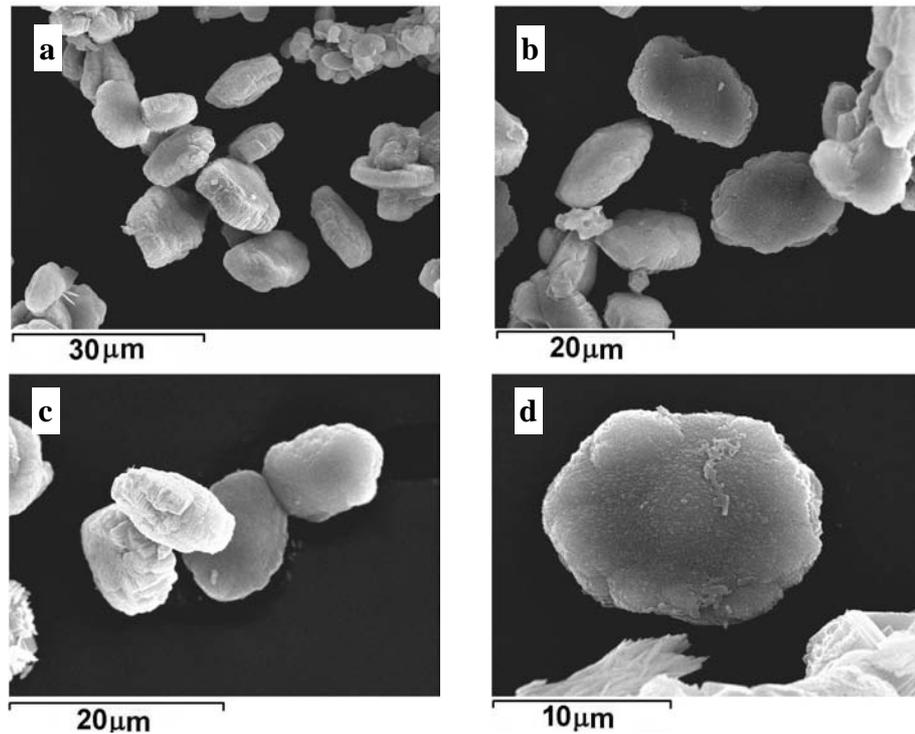
A amostra mor 12 (figura 39) apresenta uma morfologia diferente das descritas anteriormente. Uma vez que foi preparada a uma temperatura intermediária (160 °C) às amostras representadas nas figuras 35, 36, 37 e 38, a amostra mor 12, teria uma morfologia também intermediária entre a hexagonal observada nas imagens de MEV da amostra mor 11 (figura 38) e a alongada observada nas imagens de MEV da amostra mor 5 (figura 35).



**Figura 40.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra mor Aip.

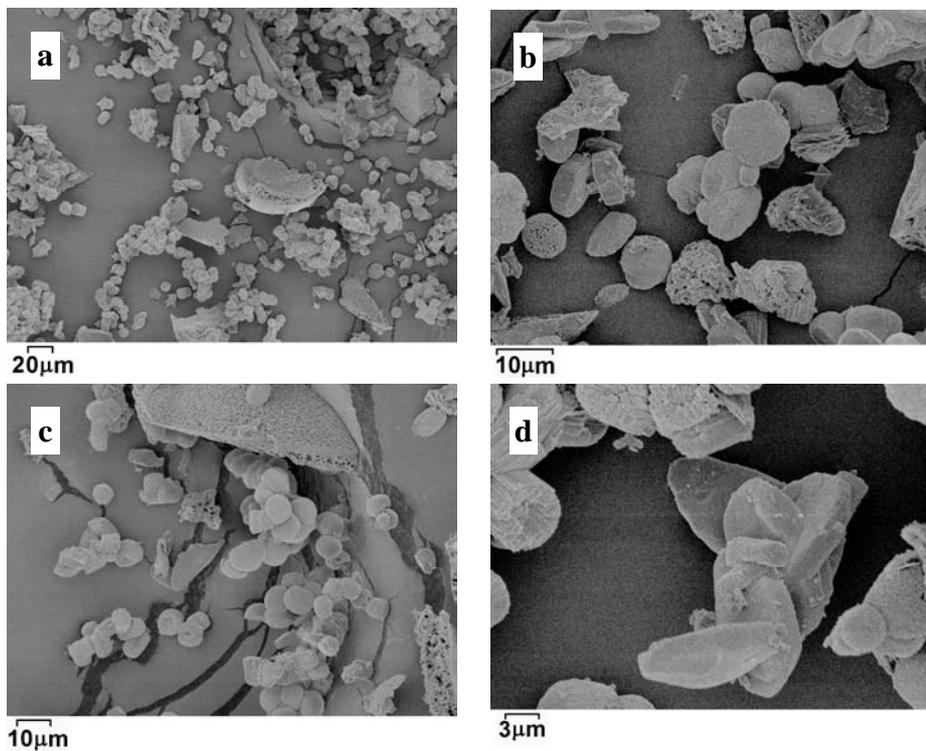
Conforme se observa nas figuras 40 a e 40 b, a amostra mor Aip preparada com a fonte de alumínio isopropóxido de alumínio, apresenta diversas morfologias o que seria coerente com o resultado obtido por DRX que indica a presença de outra fase cristalina além da mordenita que foi identificada como a zeólita ferrierita (8 %, tabela V). Observa-se, também, uma grande heterogeneidade no tamanho das partículas.

A amostra mor gel (figura 41) apresentou partículas espessas com bordas pouco definidas. Observa-se na figura 41 a que existem partículas pequenas e grandes representando a amostra preparada com sílica gel como fonte de silício.



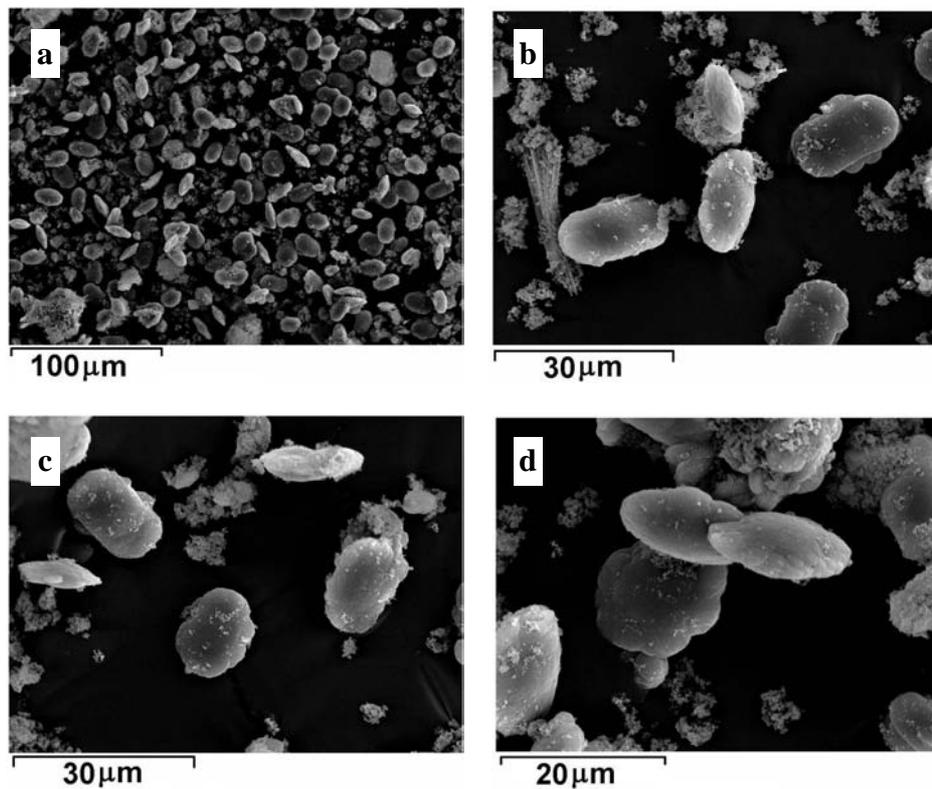
**Figura 41.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra mor gel.

A amostra morgel2 (figura 42) apresenta morfologia pouco definida assim como a amostra mor gel. Algumas partículas (figura 42 d) parecem possuir um formato tubular.



**Figura 42.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra mor gel2.

A amostra mor H<sub>2</sub>O (figura 43) apresenta uma morfologia semelhante à das amostras descritas como “forma de moeda”, porém com as bordas pouco definidas em diversas partículas. Estas partículas possuem morfologia semelhante à da amostra mor 11 (figura 38 c e 38 d). Também são observadas muitas partículas bem pequenas em torno ou em cima das partículas maiores (material amorfo). A amostra apresenta uma grande heterogeneidade de formas e tamanhos. Deve-se ressaltar que esta amostra possui baixa cristalinidade (45 %, tabela V) e também possui fase ferrierita (5 %, tabela V).



**Figura 43.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra mor H<sub>2</sub>O.

Na tabela X estão apresentadas as razões Si/Al medidas em diversas partículas da amostra mor Aip através de espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX). Foram analisadas diversas partículas e para observar possíveis heterogeneidades de composição, foram analisadas partículas maiores e também menores. De fato houve uma pequena variação, sendo a média das razões Si/Al das partículas maiores (9,0) ligeiramente menor do que a das partículas menores (10,9).

Já a média da razão Si/Al encontrada considerando todas as partículas da amostra mor Aip analisadas por EDX foi de 10,8, bem coerente com a razão Si/Al encontrada através da técnica de espectroscopia de absorção atômica, 9,6 (tabela VII).

**Tabela X.** Teores de alumínio e silício obtidos por EDX e razão Si/Al da amostra mor Aip.

Partícula	Al	Si	Si/Al	
1	4,4	43,5	9,6	maiores
2	4,2	44,0	10,1	
3	3,9	40,6	9,9	
4	4,2	37,4	8,6	
5	4,6	47,4	10,0	
6	4,0	49,3	11,8	
7	4,9	54,7	10,8	
8	4,8	41,3	8,3	
9	3,4	35,8	10,2	menores
10	3,6	41,9	11,1	
11	3,2	38,1	11,4	
12	3,0	31,8	10,0	
13	3,5	39,0	10,8	
14	3,8	46,7	11,9	
15	3,3	41,6	12,2	
16	2,7	28,0	9,8	
<b>Média</b>	3,8	41,3	10,8	
<b>Desvio Padrão</b>	0,6	6,6	1,1	
<b>Máximo</b>	4,9	54,7	12,2	
<b>Mínimo</b>	2,7	28,0	8,3	

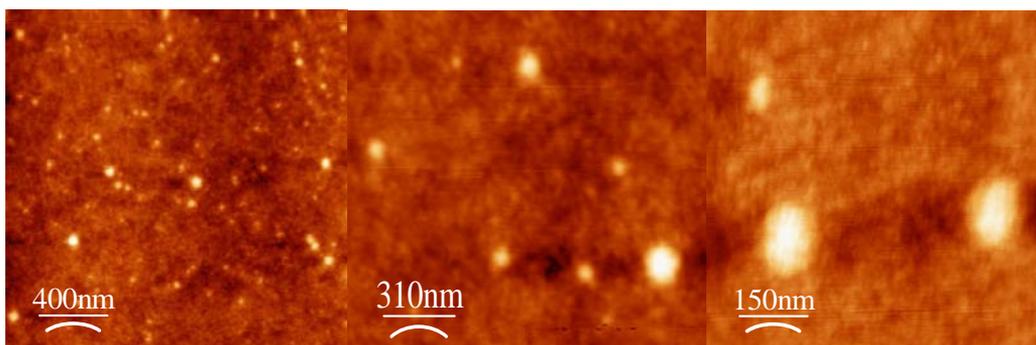
Na tabela XI estão apresentadas as razões Si/Al medidas em diversas partículas da amostra mor 9 também através da técnica de EDX. Assim como na amostra mor Aip, foram medidas as razões Si/Al em algumas partículas maiores e em algumas partículas menores. Ao contrário do encontrado para a amostra mor Aip, a média das razões Si/Al medida nas partículas maiores (10,3) é maior do que a das partículas menores (9,3). Já a média da razão Si/Al de todas as partículas da amostra mor 9 medidas por EDX, 9,8, também é próxima ao valor obtido através da técnica de espectroscopia de absorção atômica, 9,3 (tabela VII), indicando que as partículas das amostras analisadas por MEV são bem representativas.

**Tabela XI.** Teores de alumínio e silício obtidos por EDX e razão Si/Al da amostra mor 9.

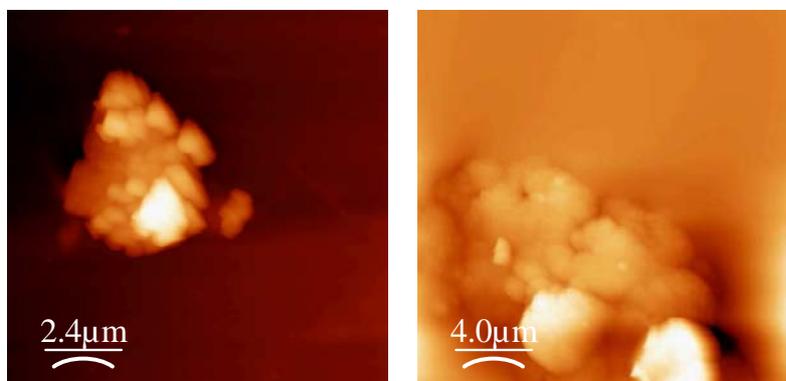
Partículas	Al	Si	Si/Al	
1	3,4	40,1	11,2	maiores
2	3,4	40,6	11,3	
3	3,9	41,8	10,3	
4	3,1	32,7	10,1	
5	3,2	34,1	10,2	
6	3,1	32,1	9,9	
7	3,1	31,4	9,8	
8	3,2	31,2	9,3	
9	3,8	38,8	9,7	
10	4,5	42,7	9,2	
11	3,8	35,7	9,0	
12	3,8	36,6	9,4	
13	4,7	45,5	9,2	
14	3,0	34,5	10,0	
15	4,2	39,5	9,0	
16	3,8	35,8	9,1	
<b>Média</b>	3,6	37,1	9,8	
<b>Desvio Padrão</b>	0,5	4,4	0,7	
<b>Máximo</b>	4,7	45,5	11,3	
<b>Mínimo</b>	3,1	31,2	9,0	

#### 4.1.6. Microscopia de Força Atômica

Nas figuras 44 e 45 estão representadas imagens de microscopia de força atômica (AFM) obtidas para duas das amostras de zeólita mordenita preparadas, mor 9 e mor 5.



**Figura 44.** Imagens de microscopia de força atômica da amostra mor 9.



**Figura 45.** Imagens de microscopia de força atômica da amostra mor 5.

Foram obtidas diversas imagens de microscopia de força atômica das amostras mor 9 e mor 5 e cinco delas estão representadas nas figuras 44 e 45, respectivamente. Algumas diferenças entre as duas amostras são facilmente perceptíveis. As partículas da amostra mor 5 apresentam uma forma alongada enquanto que a forma das partículas da amostra mor 9 se aproxima de uma esfera

o que de fato é característico de um material pouco ordenado (grande quantidade de material amorfo, tabela V). Além disso, enquanto a média de tamanho da amostra mor 5 é  $7 \times 5 \mu\text{m}$ , a média de tamanho da amostra mor 9 é 110 nm.

De acordo com os resultados de difração de raios-X, o tamanho do cristalito da amostra mor 5 seria 182 nm. Uma vez que o valor encontrado para o tamanho da partícula por microscopia de força atômica está na faixa de  $6 \mu\text{m}$ , pode-se concluir que uma partícula observada por AFM é formada por diversos cristalitos, assim como ocorre para as imagens obtidas por MEV onde foram medidos os tamanhos de partícula que seriam constituídas de alguns cristalitos, ou seja, não se estariam observando cristalitos isolados da zeólita, mas sim partículas na microscopia eletrônica de varredura conforme suposto anteriormente.

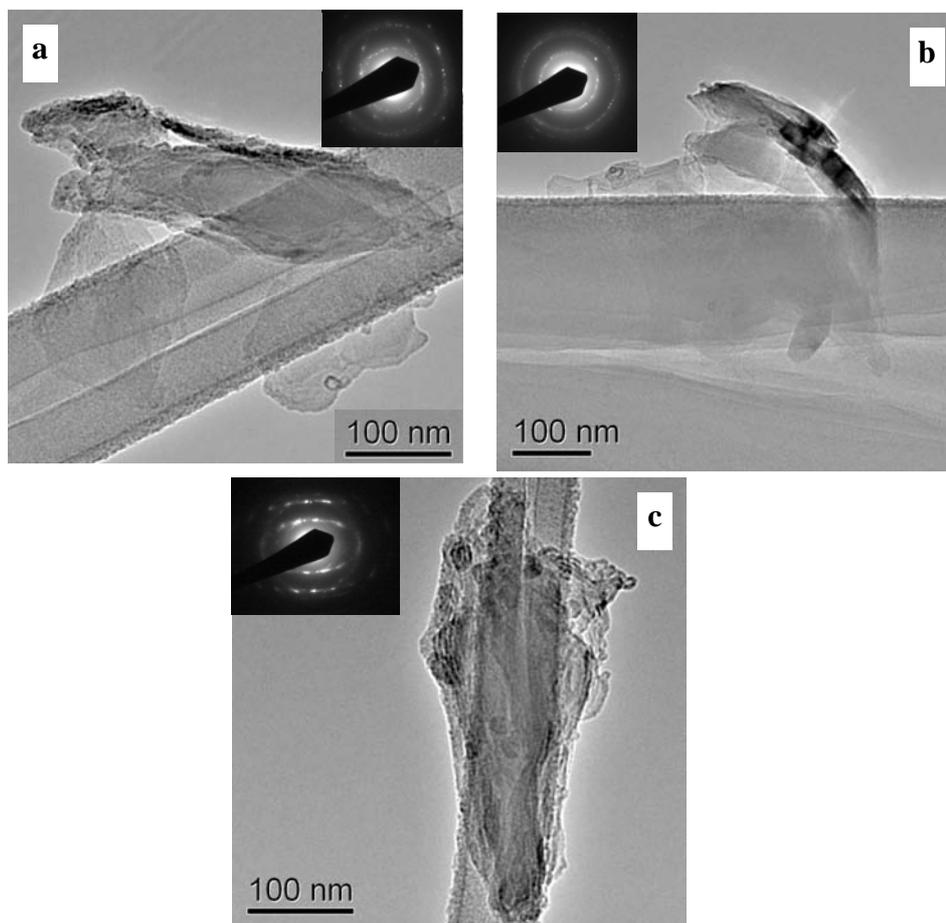
Já para a amostra mor 9, o tamanho de cristalito obtido por DRX foi de 292 nm e o tamanho de partícula medido por microscopia de força atômica foi 110 nm. Conforme se observou no MEV, as partículas de material amorfo possuíam tamanho bem menor do que os das partículas cristalinas e através de AFM se observam todas as partículas, cristalinas ou não.

Através destes resultados pode-se entender melhor o processo de cristalização de uma zeólita que acontece através da aglomeração de diversas partes bem pequenas (domínios cristalinos). Este resultado mostra que na temperatura de  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  a partir de 42 h de síntese, nas condições usadas para as amostras mor 5 e mor 9, acontece um crescimento rápido do tamanho de cristal. A nucleação é lenta e o de crescimento de cristal acontece rapidamente pela aglomeração desses núcleos.

A diminuição do tempo de síntese, então, foi capaz de interromper o processo de crescimento do cristal, formando núcleos cristalinos nanométricos com características bem interessantes e distintas das amostras compostas por cristais micrométricos.

#### 4.1.7. Microscopia de Eletrônica de Transmissão

Somente as amostras mor 5 e mor 11 foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão e suas imagens estão representadas nas figuras 46, 47 e 48.

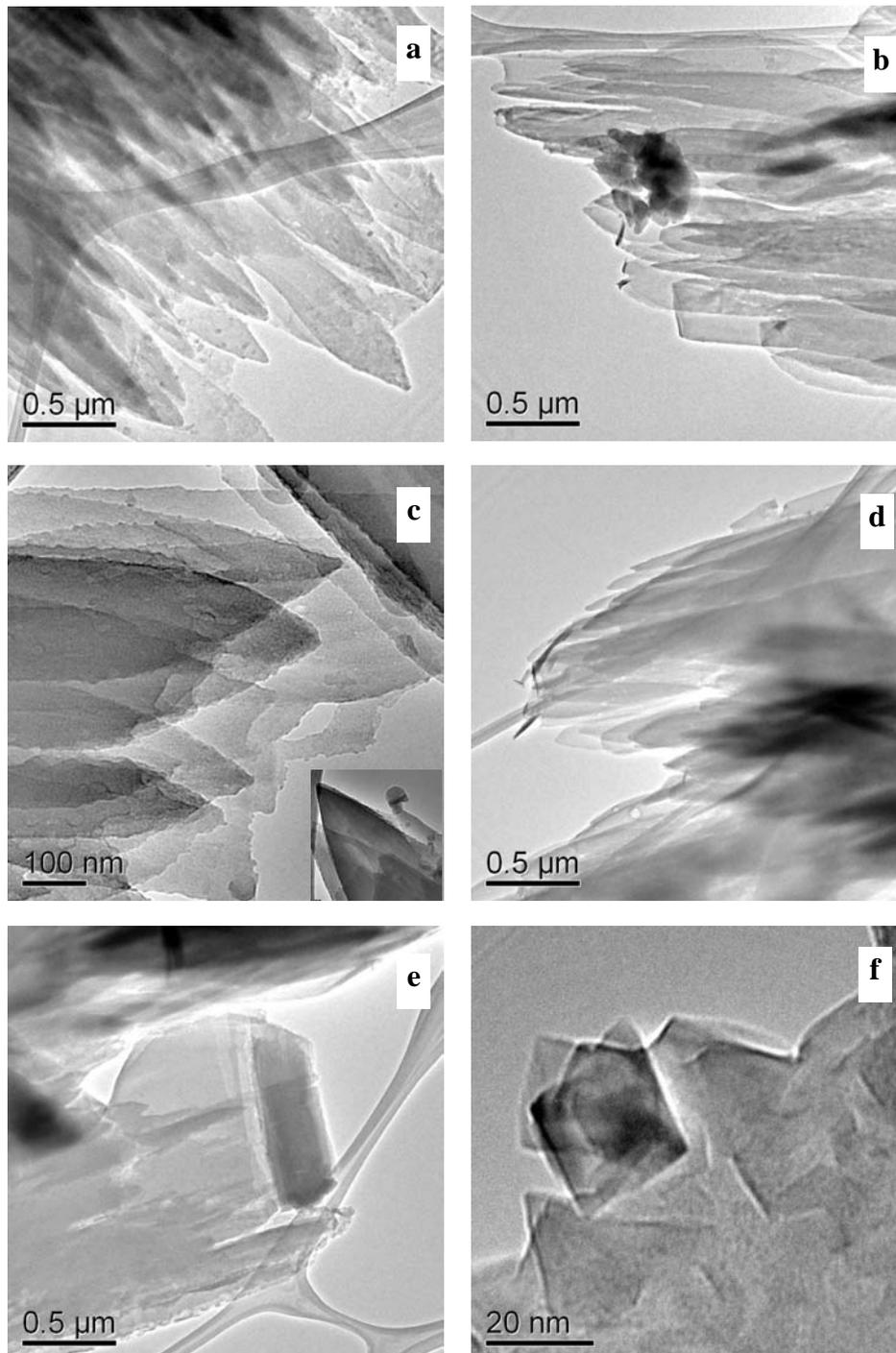


**Figura 46.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e respectivos padrões de difração de elétrons da amostra mor 5.

Os padrões de elétrons obtidos para as partículas da amostra mor 5 (figuras 46 a e 46 b) apresentaram-se típicos de amostras policristalinas devido à presença de vários anéis. Deve-se ressaltar que as amostras de mordenita analisadas por MET amorfizavam muito rapidamente quando em contato com o feixe de elétrons, portanto houve uma dificuldade em se obter padrões de difração

de elétrons com uma imagem bem definida nas condições de operação do microscópio utilizadas.

Já o difratograma de elétrons que parece possuir uma forma elíptica (figura 46 c) ocorreu devido a alguma textura associada à amostra, ou seja, a amostra apresentava alguma orientação preferencial

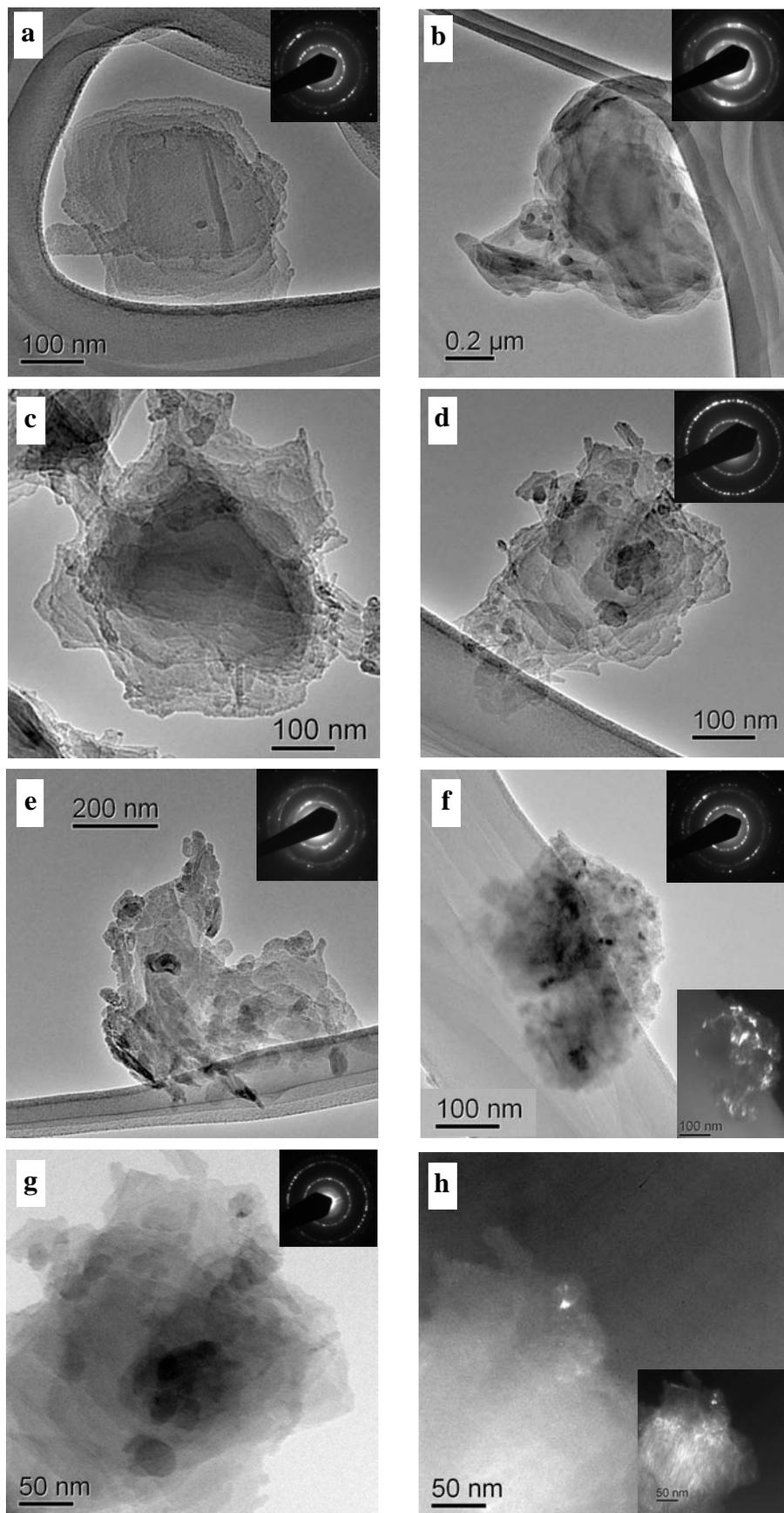


**Figura 47.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra mor 5.

Pode-se observar que o método de preparação prévia da amostra para a análise no MET contribuiu para a dispersão das partículas, permitindo a obtenção de imagens de cristais ou de pequenas partículas.

Observando-se as figuras 47 a, 47 b, 47 c, 47 d e 47 e foi possível conhecer a morfologia da amostra mor 5. Há presença de cristais alongados descritos na literatura como agulhas. Na figura 47 c há em destaque uma ponta de uma dessas agulhas com um maior aumento e pode-se perceber que as bordas são muito bem definidas. Além da morfologia tipo agulha, são encontrados cristais próximos a quadrados ou losangos (figura 47 f) e também retangulares (figuras 47 b e 47 e).

Na figura 48 estão representadas diversas imagens (em campo claro e em campo escuro) de MET da amostra mor 11 e seus respectivos padrões de difração de elétrons.



**Figura 48.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e respectivos padrões de difração de elétrons da amostra mor 11.

Todas as amostras em que foram feitos padrões de difração de elétrons também demonstraram uma rápida amorfização impedindo a obtenção de imagens em alta resolução mostrando planos cristalinos.

Os padrões de difração de elétrons da amostra mor 11 apresentaram anéis ao invés de pontos brilhantes isolados e esses anéis estão associados a amostras policristalinas. Para que se pudesse observar o tamanho aproximado desses cristais, foi escolhida uma região no padrão de difração de elétrons para captar a imagem em campo escuro. Nestas imagens em campo escuro (figura 48 f e 48 h) foi possível observar diversas regiões brilhantes que seriam, então, os cristais relativos à região do padrão de difração de elétrons escolhida. Pode-se perceber que estes cristais assinalados possuem tamanhos menores que 100 nm e às vezes até mesmo menores que 50 nm, o que é coerente com o obtido através de difração de raios-X, 103 nm que é um valor médio.

Em relação à morfologia dos cristais, percebe-se uma heterogeneidade. Na figura 48 a observam-se cristais laminares com morfologia próxima a um quadrado. As outras figuras apresentam diferentes morfologias, porém, deve-se ressaltar que ao contrário da amostra mor 5, 100 % cristalina, os cristais da amostra mor 11 (84 % de cristalinidade) não apresentam bordas definidas.

#### 4.1.8. Influência da Fonte de Alumínio

Foram utilizadas duas fontes de alumínio, aluminato de sódio e isopropóxido de alumínio, para estudar a influência da fonte de alumínio nas propriedades finais da zeólita mordenita. Ao comparar duas amostras preparadas nas mesmas condições, ou seja, temperatura, tempo de síntese e fonte de silício, alterando apenas a fonte de alumínio, observou-se um maior rendimento em fase mordenita para a amostra preparada com aluminato de sódio. A amostra preparada com isopropóxido de alumínio apresentou além da fase mordenita, em menor quantidade a fase ferrierita, (tabela V). Apesar desta impureza, a amostra preparada com isopropóxido de alumínio apresentou propriedades texturais muito semelhantes às obtidas para a amostra preparada com aluminato de sódio (tabela VI) já que a ferrierita possui propriedades texturais na mesma faixa.

#### 4.1.9. Influência da Fonte de Silício

Para analisar os efeitos causados pela fonte de silício utilizada nas propriedades finais da zeólita mordenita, foram utilizadas sílica em pó ( $\text{SiO}_2$ ) e sílica gel. Foram analisadas quatro amostras para comparação, todas utilizaram aluminato de sódio como fonte de alumínio e temperatura de  $170^\circ\text{C}$ . Duas amostras foram preparadas durante 24 h enquanto que duas outras foram preparadas durante 48 h. O processo de cristalização utilizando sílica gel foi mais acentuado do que utilizando  $\text{SiO}_2$  uma vez que após 24 h somente a amostra preparada com sílica gel mostrou alguns sinais de cristalinidade (figura 26 A).

Comparando os tamanhos de cristalitos obtidos para a mor 5 e mor gel, nota-se que a sílica gel como fonte de silício gera um tamanho de cristalito menor do que quando se utiliza  $\text{SiO}_2$  (tabela V). O uso de sílica gel também parece favorecer a nucleação e a conseqüente formação de cristalitos menores conforme discutido anteriormente. Deve-se ressaltar que a cristalinidade obtida para as amostras mor 5 e mor gel foram muito semelhantes, 100 % e 96 %, respectivamente, ou seja, a sílica gel foi capaz de diminuir o tamanho do cristalito final sem que houvesse perda de cristalinidade significativa.

Sendo assim, parece que o processo de cristalização da zeólita mordenita depende da fonte de silício utilizada, ou seja, o mecanismo de cristalização

utilizando-se sílica gel é diferente do mecanismo de cristalização de quando se utiliza a  $\text{SiO}_2$ .

A sílica gel funcionaria como uma semente, ou seja, a nucleação aconteceria mais rapidamente formando cristais menores, conseqüentemente.

#### **4.1.10. Influência da Temperatura de Síntese**

Foram analisadas diversas temperaturas em diversas condições para que se obtivesse a influência da temperatura nas propriedades da zeólita mordenita final.

Utilizando-se uma temperatura de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  não foi possível obter uma zeólita mordenita cristalina. A menor temperatura na qual se observou formação da zeólita mordenita foi  $150\text{ }^\circ\text{C}$  com 72 h de síntese. Esta zeólita possuía alta cristalinidade, 84 %. Já a  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , também por 72 h obteve-se uma zeólita 100 % cristalina. A maior parte das amostras foi sintetizada à temperatura de  $170\text{ }^\circ\text{C}$  na qual foram necessárias 48 h para se obter uma amostra de zeólita mordenita 100 % cristalina. Ao utilizar a temperatura de  $190\text{ }^\circ\text{C}$  foram necessárias apenas 24 h para se obter uma zeólita mordenita muito cristalina.

#### **4.1.11. Influência do Tempo de Síntese**

Foram utilizados diversos tempos de sínteses para diferentes temperaturas com a finalidade de avaliar o efeito nas propriedades finais da zeólita mordenita obtida. Pelo descrito no item anterior, pode-se perceber que a influência do tempo está intimamente ligada à influência da temperatura tornando difícil descrever a influência de cada um separadamente.

Foi observado que ao aumentar o tempo de síntese, o processo de cristalização também foi acelerado e que, na temperatura de  $170\text{ }^\circ\text{C}$ , somente após 42 h é que se pôde observar os picos referentes à zeólita mordenita. Porém, nestas condições, somente depois de 48 h foi possível a obtenção de uma zeólita mordenita 100 % cristalina.

Pode-se perceber que a diferença de cristalinidade entre as amostras mor 5, mor 10 e mor 9 preparadas com tempos de síntese 48 h, 44 h e 42 h, respectivamente, é muito acentuada e cresce de acordo com o aumento do tempo de síntese. O mesmo ocorre para as amostras mor gel e mor gel2 cujo único

parâmetro alterado também foi o tempo de síntese. Além disso, nota-se que as amostras mor 5 e mor gel preparadas por 48 h, possuem 100 % e 96 % de cristalinidade, respectivamente, apesar de terem sido preparadas com diferentes fontes de silício, indicando que com o método de síntese utilizado, 48 h seria o tempo necessário para obter uma zeólita mordenita com alta cristalinidade.

O tamanho do cristalito decresce com a diminuição do tempo de síntese como se observa entre os conjuntos de amostras mor 5, mor 9 e mor 10; e mor gel2 e mor gel, conforme esperado.

Os difratogramas das amostras mor 13 (96 h) e mor 14 (168 h) (figura 28) se apresentaram como típicos de um material completamente amorfo. Ambas as amostras foram preparadas à temperatura de 100 °C com os mesmos reagentes: SiO<sub>2</sub> e aluminato de sódio. Sendo assim, é necessário utilizar um conjunto temperatura/tempo adequado, pois, se não houver uma temperatura que forneça o mínimo de energia necessária para a cristalização, pode-se aumentar demasiadamente o tempo de síntese e mesmo assim não obter sucesso.

No capítulo Revisão Bibliográfica, foram citados artigos nos quais os autores propõem diversos mecanismos para a formação de zeólitas. Segundo os resultados obtidos neste trabalho, pode-se propor que primeiro são formadas partículas amorfas de diversos tamanhos que são transformadas em cristais com diversas morfologias e também tamanhos que crescem em uma direção preferencial dando origem ao cristal final de morfologia definida e com rede bem ordenada. Deve-se ressaltar que a alteração dos diversos parâmetros utilizados leva a diferentes rotas para se obter os cristais desejados, conforme citado anteriormente. A cristalização ocorre em solução e se inicia a partir de partículas amorfas que são transformadas em partículas cristalinas. O tamanho dessas partículas cristalinas depende fortemente do tamanho das partículas amorfas precursoras conforme pode se observar na tabela V e será discutido em detalhes a seguir.

No caso do uso de sílica gel, essas partículas precursoras possuíam tamanhos diminutos sendo consideradas inclusive como núcleos a partir dos quais os cristais foram formados. Esses cristais formados possuíam tamanho nanométrico. Pode-se perceber que o tamanho médio de cristalido obtido via DRX para a amostra mor gel foi 80 nm e para a mor gel2, 68 nm. Estes valores são bem

próximos e de acordo com os tempos de síntese utilizados pode-se considerar a mor gel2 um estágio anterior ao da mor gel.

As amostras mor 9, mor 10, mor 5, mor 11 e mor 12 foram preparadas com SiO<sub>2</sub>. Para as amostras mor 9, mor 10 e mor 5 foi utilizada uma temperatura de síntese (170 °C) mais alta do que a utilizada para as amostras mor 11 (150°C) e mor 12 (160°C). Houve uma grande variação de tamanho entre as amostras mor 9, mor 10 e mor 5 (tabela V). Já a variação de tamanho entre as amostras mor 11 e mor 12 foi pequena. Sendo assim, a grande variação de tamanho encontrada entre as amostras mor 9, mor 10 e mor 5 deve ser atribuída à utilização de SiO<sub>2</sub> associada à temperatura de 170 °C, ou seja, a SiO<sub>2</sub>, somente permitiu um bom controle de tamanho para sínteses realizadas a temperaturas mais baixas (150 e 160 °C) nas condições usadas neste trabalho.

Deve-se ressaltar que as amostras mor gel e mor gel2 foram ambas preparadas a 170 °C, ou seja, no caso da sílica gel, mesmo utilizando-se esta temperatura de síntese foi possível um controle do tamanho de partícula.

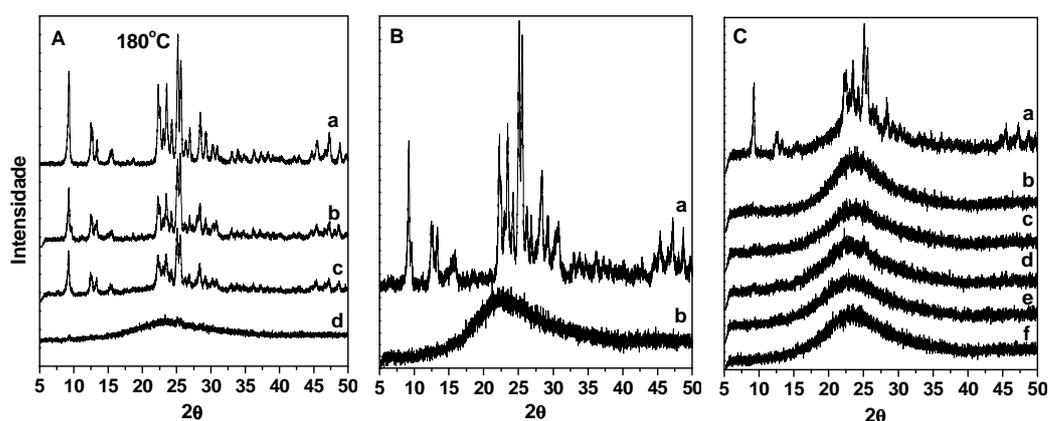
No caso da síntese a 150 °C, houve formação de cristais pequenos (MET e DRX) e de diversas morfologias, geralmente pouco definidas. Já à 170 °C, foram obtidos cristais bem maiores, mais agregados e com um formato alongado descrito na literatura como sendo agulhas. Sendo assim, propõe-se que essas agulhas sejam formadas a partir das formas pouco definidas encontradas para a amostra preparada a 150 °C, crescendo em direções preferenciais. De fato são encontradas, ainda, essas formas pouco definidas concomitantemente com os cristais em forma de agulha na amostra preparada a 170 °C, fortalecendo assim esse mecanismo proposto.

Deve-se ressaltar que o processo de transformação da solução coloidal em pó constituído por uma etapa de centrifugação e posterior secagem do sólido decantado, dá origem a partículas agregadas o que se torna muito difícil a análise de tamanho de cristal obtido. De fato, na literatura descrevem-se mais comumente nanozeólitas coloidais que podem ser analisadas por técnicas *in situ* que fornecem, então, o mecanismo de formação e crescimento do cristal. Infelizmente neste estudo não foi possível realizar tais análises e somente foram analisadas zeólitas em forma de pó. Mesmo assim, ainda foi possível obter zeólitas com tamanho de cristalito na faixa nanométrica, que era um dos objetivos do trabalho.

## 4.2. Ferrierita

### 4.2.1. Difração de raios-X

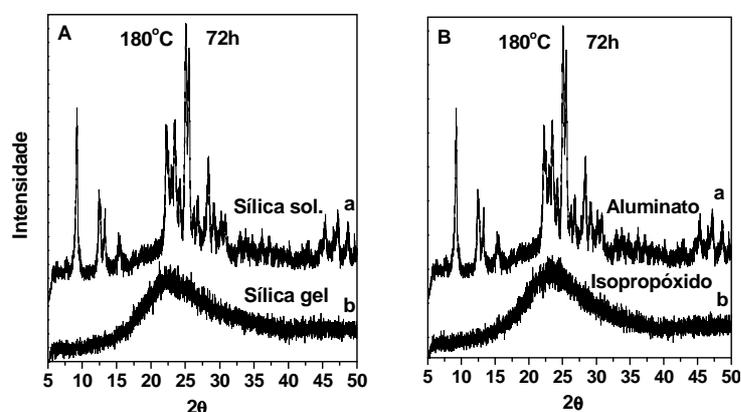
A partir dos difratogramas de raios-X representados nas figuras 49 **A**, **B** e **C** observa-se a influência do tempo na cristalização da zeólita ferrierita.



**Figura 49.** Difratogramas de raios-X das amostras **A** (a) fer 4, (b) fer 3, (c) fer 2 e (d) fer 1; **B** (a) fer gel2 e (b) fer gel; **C** (a) fer Aip6, (b) fer Aip5, (c) fer Aip4, (d) fer Aip3, (e) fer Aip2 e (f) fer Aip.

Observando as figuras 49 **A**, **B** e **C** concluiu-se que quanto maior o tempo de síntese, mais cristalinas as amostras de zeólita ferrierita obtidas, independente dos reagentes utilizados, assim como no caso das amostras de zeólita mordenita.

A partir dos difratogramas de raios-X das figuras 50 **A** e **B** observa-se a influência das fontes de silício e alumínio na cristalização da zeólita ferrierita.

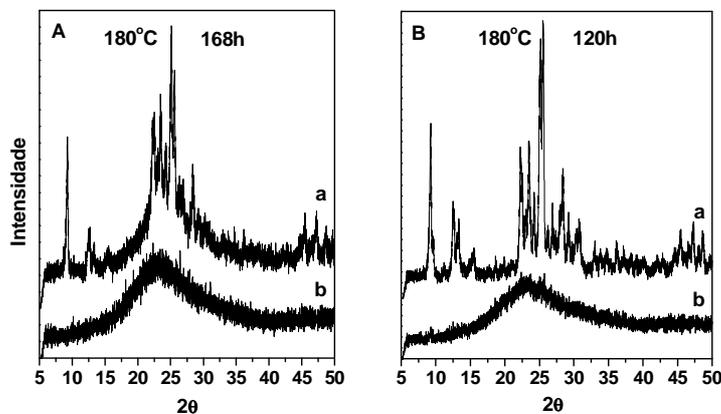


**Figura 50.** Difratogramas de raios-X das amostras **A** (a) fer 2 e (b) fer gel; **B** (a) fer 2 e (b) fer Aip.

A fonte de silício mais indicada na preparação da zeólita ferrierita parece ser a sílica sol uma vez que, quando utilizada, a cristalização se iniciou num tempo menor do que quando se usou a sílica gel. Conforme se observa na figura 50 **A**, depois de 72 h de síntese já foi possível se obter a fase ferrierita utilizando sílica em solução como fonte de silício, o que não ocorreu ao se utilizar a sílica gel. Foram necessárias 96 h para a obtenção de uma zeólita ferrierita cristalina quando a sílica gel foi utilizada (figura 49 **B**).

A utilização do aluminato de sódio permitiu a cristalização em menor tempo do que quando o isopropóxido de alumínio foi utilizado (figura 50 **B**), assim como ocorreu na síntese da zeólita mordenita. Foi necessário mais do que o dobro do tempo de síntese utilizado para o caso do aluminato de sódio (72 h) para a obtenção uma amostra de zeólita ferrierita preparada com isopropóxido de alumínio, ou seja, 168 h (figura 49 **C**). Além disso, observa-se uma maior intensidade dos picos das amostras preparadas com aluminato de sódio em relação às preparadas com isopropóxido de alumínio (figuras 49 **A** e **C**).

Os difratogramas de raios-X apresentados nas figuras 51 **A** e **B** representam a influência da quantidade de água na cristalização da zeólita ferrierita.

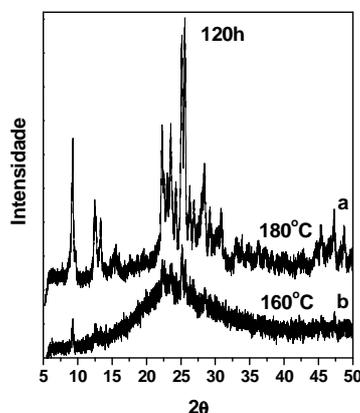


**Figura 51.** Difratogramas de raios-X das amostras **A** (a) fer Aip6 e (b) fer H<sub>2</sub>O Aip; **B** (a) fer 3 e (b) fer H<sub>2</sub>O.

Observando as figuras 51 **A** e **B**, pode-se perceber a influência negativa da adição de uma quantidade maior de água na cristalização das amostras de zeólita ferrierita. Independente de se utilizar como fonte de alumínio, o aluminato de sódio ou o isopropóxido de alumínio, as amostras preparadas com maior quantidade de água apresentaram-se completamente amorfas apesar de se utilizar

as mesmas condições de síntese. Este mesmo fato ocorreu em relação à zeólita mordenita (Capítulo Resultados e Discussão item 4.1)

O difratograma de raios-X da figura 52 representa a influência da temperatura na cristalização da zeólita ferrierita.



**Figura 52.** Difratogramas de raios-X das amostras (a) fer 3 e (b) fer 160.

Pode-se perceber que a temperatura de 160 °C não é suficiente para a cristalização da zeólita ferrierita em 120 h (figura 52). Já na temperatura de 180 °C em 72 h já houve formação de zeólita ferrierita (figura 50 **B**).

Na tabela XII estão apresentados os valores de cristalinidade e os tamanhos médios dos cristalitos (região de coerência da difração de raios-X), de algumas das amostras preparadas, calculados através do método de refinamento de Rietveld.

**Tabela XII.** Fases identificadas nas amostras de zeólita ferrierita analisadas e tamanho médio do cristalito da fase ferrierita.

Amostra	Fase ferrierita (%)	Outras fases (%)	Tamanho cristalito (nm)
<b>Fer 2</b>	70	Material amorfo (21) e ZSM-5 (8)	79
<b>Fer 3</b>	76	MOR* (18), ZSM-5 (4) e ANA** (2)	68
<b>Fer 4</b>	100	-	82
<b>Fer gel2</b>	85	MOR* (10) e ANA** (5)	76
<b>Fer Aip6</b>	50	Material amorfo (50)	61

\* Mordenita

\*\* Analcima

Assim como apresentado na tabela XII, diversos autores encontraram as fases mordenita e ZSM-5 como impurezas da síntese da zeólita ferrierita (Kim e col., 1996; Ahedi e col., 2001; Khomane e col., 2001; Gogebakan e col., 2007).

Nas amostras fer 4 e fer 3 não foi identificado material amorfo. Já na fer 2 foi encontrado material amorfo assim como na amostra fer Aip6 e a quantidade de amorfo aumentou com o decréscimo do valor de fase ferrierita encontrada.

Observa-se na tabela XII, ainda, que entre as amostras analisadas há pouca variação nos tamanhos médios de cristalitos. O menor tamanho de cristalito obtido, 61 nm, foi relativo a uma amostra preparada com isopropóxido de alumínio, porém, a cristalinidade desta foi somente 50 %. Já a amostra fer 3, preparada com aluminato de sódio, apresentou 76 % de cristalinidade e um tamanho médio de cristalito de 68 nm. Por outro lado, a amostra fer 4, também preparada com aluminato de sódio, porém durante 120 h de síntese a mais que a amostra fer 3, apresentou 100 % de cristalinidade e o maior tamanho de cristalito entre as amostras analisadas, 82 nm. Pode-se notar que o tamanho médio de cristalito de todas as amostras de zeólita ferrierita analisadas encontrou-se na faixa nanométrica.

Enquanto a amostra fer Aip6, menos cristalina, preparada com isopropóxido de alumínio, apresenta apenas 50 % de fase ferrierita, a amostra fer 3 preparada com aluminato de sódio possui 76 %. Deve-se ressaltar, adicionalmente, que o tempo de síntese da amostra fer Aip6 foi maior do que o tempo de síntese da amostra fer 3.

Venkatathri (2004) descreveu a preparação de uma ferrierita submicrométrica através da síntese exatamente igual à utilizada para a amostra fer 3 deste trabalho e, também, uma amostra da mesma forma que a fer 4 para servir como um padrão na comparação com a outra amostra obtida. Sendo assim, o único parâmetro alterado na síntese foi o tempo de 10 dias (padrão) para 5 dias. Ele descreveu os difratogramas de raios-X de ambas as amostras como similares, havendo apenas uma parte de material amorfo na região de  $2\theta$  entre 20 e 30° para a amostra submicrométrica, porém, o autor propõe que a partir da calcinação desta amostra, a parte amorfa seria eliminada completamente gerando uma amostra completamente cristalina. Neste presente estudo, os difratogramas das amostras não apresentaram alteração após a calcinação, ou seja, o material amorfo presente em algumas das amostras estudadas não pôde ser eliminado através da calcinação.

#### 4.2.2. Propriedades Texturais

Na tabela XIII estão representadas a área específica BET, área de microporos, área específica externa e o volume de microporos de diversas amostras de ferrierita analisadas.

**Tabela XIII.** Propriedades texturais das amostras de zeólita ferrierita preparadas.

<b>Amostra</b>	<b>Área Específica. BET (<math>\text{m}^2\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>Área de Microporos (<math>\text{m}^2\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>Área Específica Externa (<math>\text{m}^2\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>Volume de Microporos (<math>\text{cm}^3\text{g}^{-1}</math>)</b>
<b>Fer 1</b>	3	1	2	0,001
<b>Fer 2</b>	191	171	20	0,080
<b>Fer 3</b>	329	297	32	0,139
<b>Fer 4</b>	336	297	39	0,138
<b>Fer gel</b>	5	-	5	-
<b>Fer gel2</b>	272	250	22	0,117
<b>Fer Aip</b>	25	1	24	-
<b>Fer Aip2</b>	26	-	26	-
<b>Fer Aip3</b>	37	12	25	0,005
<b>Fer Aip4</b>	26	5	21	0,002
<b>Fer Aip5</b>	23	3	20	0,001
<b>Fer Aip6</b>	108	88	20	0,041
<b>Fer H<sub>2</sub>O Aip</b>	23	11	12	0,005
<b>Fer H<sub>2</sub>O</b>	7	1	6	-
<b>Fer 160</b>	37	31	6	0,014

As amostras fer 1, fer gel, fer Aip, fer Aip2, fer Aip3, fer Aip4, fer Aip5, fer H<sub>2</sub>O, fer H<sub>2</sub>O Aip e fer 160 não apresentaram valores compatíveis com uma zeólita ferrierita com um grau razoável de cristalinidade. A amostra fer Aip6 apresentou área específica BET de  $108 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , valor inferior aos valores geralmente encontrados para este tipo de zeólita,  $190 - 350 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (Peixoto e col., 2003; Khomane e col., 2001; Ahedi e col., 2001), apesar de seu alto tempo de

síntese, 168 h. Esta baixa área obtida é explicada também pela sua baixa cristalinidade, 50 % (tabela XII).

Além disso, o valor de cristalinidade é proporcional aos valores de área específica BET, isto é, quanto maior a cristalinidade, maior a área específica BET, conforme esperado e também encontrado para a zeólita mordenita.

As amostras que apresentaram as maiores áreas específicas BET, fer 4 e fer 3, foram preparadas com sílica sol. e aluminato de sódio. Além disso, a amostra fer gel2, preparada com sílica gel, também apresentou um valor de área específica BET relativo a uma zeólita ferrierita bem ordenada. É interessante notar que a quantidade de fase ferrierita encontrada para a fer gel2 (tabela XII) é superior à da amostra fer 3 uma vez que esta última apresentou outras fases cristalinas além de ferrierita. Apesar disso, a área específica BET da amostra fer 3 é superior ao valor encontrado para a fer gel2. Sendo assim, pode-se supor que as outras fases cristalinas identificadas na fer 3, mordenita e ZSM-5, contribuam para o valor da área específica encontrada por serem fases zeolíticas com maior quantidade de mordenita (18 %) que apresenta valores de áreas específicas BET altos (tabela VI). Além disso, deve-se ressaltar que o tempo de síntese da fer 3 foi 24 horas superior ao tempo utilizado para a amostra fer gel2. Conforme já mencionado anteriormente e, também, pode ser observado comparando-se os valores de área específica BET das amostras fer 2 e fer 3, a variável tempo é extremamente importante no processo de cristalização das zeólitas e portanto influencia muito nos valores de área específica BET obtidos.

### 4.2.3. Composição Química

Na tabela XIV estão apresentados os valores da razão Si/Al encontrados para algumas amostras de zeólita ferrierita analisadas.

**Tabela XIV.** Razão Si/Al das amostras de zeólita ferrierita.

<b>Amostra</b>	<b>Si/Al</b>	<b>Temperatura de síntese (°C)</b>	<b>Tempo de síntese (h)</b>
<b>Fer 1</b>	7,2	180	48
<b>Fer 3</b>	7,0	180	120
<b>Fer gel</b>	7,8	180	72
<b>Fer gel2</b>	8,8	180	96
<b>Fer Aip</b>	10,8	180	72
<b>Fer Aip2</b>	10,8	180	87
<b>Fer Aip3</b>	9,6	180	91
<b>Fer Aip4</b>	7,6	180	94
<b>Fer Aip5</b>	10,8	180	96
<b>Fer H<sub>2</sub>O</b>	6,8	180	120
<b>Fer H<sub>2</sub>O Aip</b>	6,9	180	168

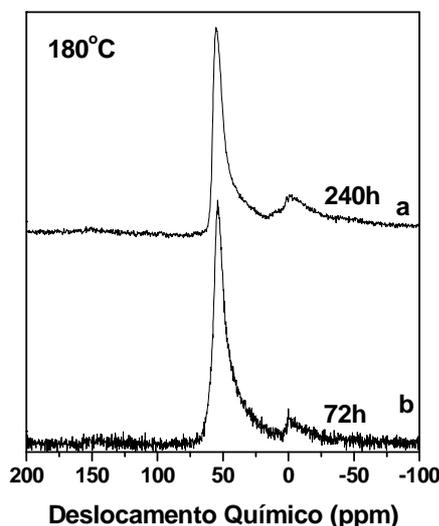
Xu e col. (1995) afirmaram que a zeólita ferrierita sintética possui uma razão Si/Al na faixa de 5 a 30. Já Martucci e col. (1999) observaram que a razão Si/Al está restrita para 5 a 10 para que a zeólita ferrierita funcione como um catalisador seletivo em relação à forma.

As amostras de zeólita ferrierita analisadas apresentaram uma variação entre seus valores de razão Si/Al, porém, excluindo as amostras fer Aip, fer Aip2 e fer Aip5, todas possuíram valores na faixa descrita por Matrucci e col. (1999).

As diferenças entre as séries das fer Aip podem ser explicadas pela não cristalização nessas amostras.

#### 4.2.4. Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido de $^{27}\text{Al}$ e $^{29}\text{Si}$

As análises de RMN foram realizadas para somente duas amostras entre as sintetizadas e os espectros de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$  estão representados nas figuras 53 e 54, respectivamente.



**Figura 53.** Espectros RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  das amostras (a) fer 4 e (b) fer 2.

Nos espectros RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  representados na figura 53, pode-se perceber que a amostra fer 4 apresenta picos mais bem definidos do que a amostra fer 2. Como já discutido anteriormente para a zeólita mordenita, quanto mais organizada a rede da zeólita, mais bem definidos os picos nos espectros de RMN. De fato a amostra fer 4 possui uma rede cristalina mais bem organizada de acordo com os resultados obtidos por DRX e propriedades texturais.

Venkatathri (2004) analisou suas amostras sintetizadas (ferrierita de tamanho micrométrico e de tamanho submicrométrico) através de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  e de  $^{29}\text{Si}$ . Nos espectros de  $^{27}\text{Al}$  das duas amostras, ele observou um único pico simétrico a 52,8 ppm o qual foi atribuído a  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  indicando apenas espécies de alumínio tetraédrico e através desse dado o autor concluiu que suas amostras eram altamente puras.

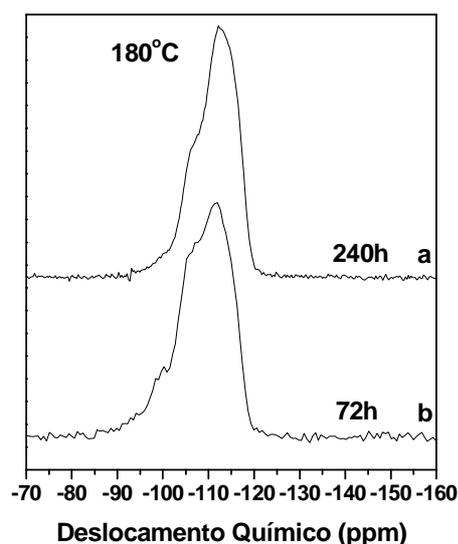
A partir dos espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  obtidos para as amostras fer 4 e fer 2 (figura 53), foram determinados a quantidade de alumínio tetraédricos (dentro da rede) e octaédricos (fora da rede) presentes nas amostras analisadas (Tabela XV).

**Tabela XV.** Tipo e quantidade de espécies de alumínio presentes nas amostras de zeólita ferrierita analisadas.

Amostra	Alumínio tetraédrico		Alumínio octaédrico
	(%)		(%)
<b>Fer 2</b>	68,2	25 (*)	6,8
<b>Fer 4</b>	60,6	28(*)	11,4

(\*) Os espectros destas amostras mostraram picos entre 46 e 20 ppm que é uma região intermediária. Estes sinais podem ser atribuídos a alumínios tetraédricos com alta constante quadrupolar e/ou a alumínios penta-coordenados.

O espectro RMN MAS de  $^{29}\text{Si}$  (figura 54), assim como o de  $^{27}\text{Al}$  (figura 53) apresenta-se concordante com os difratogramas de raios-X das amostras (figura 49 A) e os valores de cristalinidade (tabela XII) já que a amostra fer 2 possui 21 % de material amorfo e, então, apresenta picos mais alargados e menos definidos do que os da amostra fer 4 que é totalmente cristalina.



**Figura 54.** Espectros RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  das amostras (a) fer 4 e (b) fer 2.

Pode-se perceber que o pico encontrado em -112 ppm para ambas as amostras apresenta um ombro em -106 ppm.

O espectro da amostra fer 2 apresenta um pico mais alargado em -112 ppm que o da amostra fer 4 indicando uma menor condensação da sílica. Este pico é referente à formação de espécies  $\text{Si}(\text{OSi})_4$  que é bem menos intenso. Pode-se perceber pela figura 54 que o ombro a -106 ppm ( $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$ ) é mais pronunciado para a amostra fer 2 do que para a amostra fer 4

**Tabela XVI.** Intensidades dos picos referentes aos diferentes grupos silanol e a razão entre os mesmos.

Amostra	Q4	Q3	Q2	Q1	Q4/Q3
<b>Fer 2</b>	1302236	929341	175207	88940	1,4
<b>Fer 4</b>	3095179	997654	205428	-	3,1

As proporções entre os dois picos, Q4/Q3 ( $\text{Si(OSi)}_4 / \text{Si(OSi)}_3\text{OH}$ ) na fer 2 (1,4) e fer 4 (3,1) indicam que há presença de maior quantidade de defeitos na estrutura e grupos silanóis na superfície externa da amostra fer 2 (Tabela XVI) em relação à amostra fer 4.

Venkatathri (2004) encontrou nos espectros de RMN MAS de  $^{29}\text{Si}$  da ferrierita micrométrica picos em -107 e -112 ppm que foram atribuídos ao Si presente na forma de  $\text{Si}:[3\text{Si}:\text{Al}]$  e  $\text{Si}:[4\text{Si}]$ , respectivamente. No caso deste autor, na ferrierita submicrométrica foi observado apenas um pico a -112 ppm, relacionado à forma  $\text{Si}:4\text{Si}$ . Além disso, pequenos ombros foram observados a -124 ppm e -134 ppm relacionados a diferentes espécies de  $\text{Si}:4\text{Si}$ .

Estes resultados de RMN MAS de  $^{29}\text{Si}$  permitiram ainda calcular a razão Si/Al na rede e os valores são apresentados na tabela XVII.

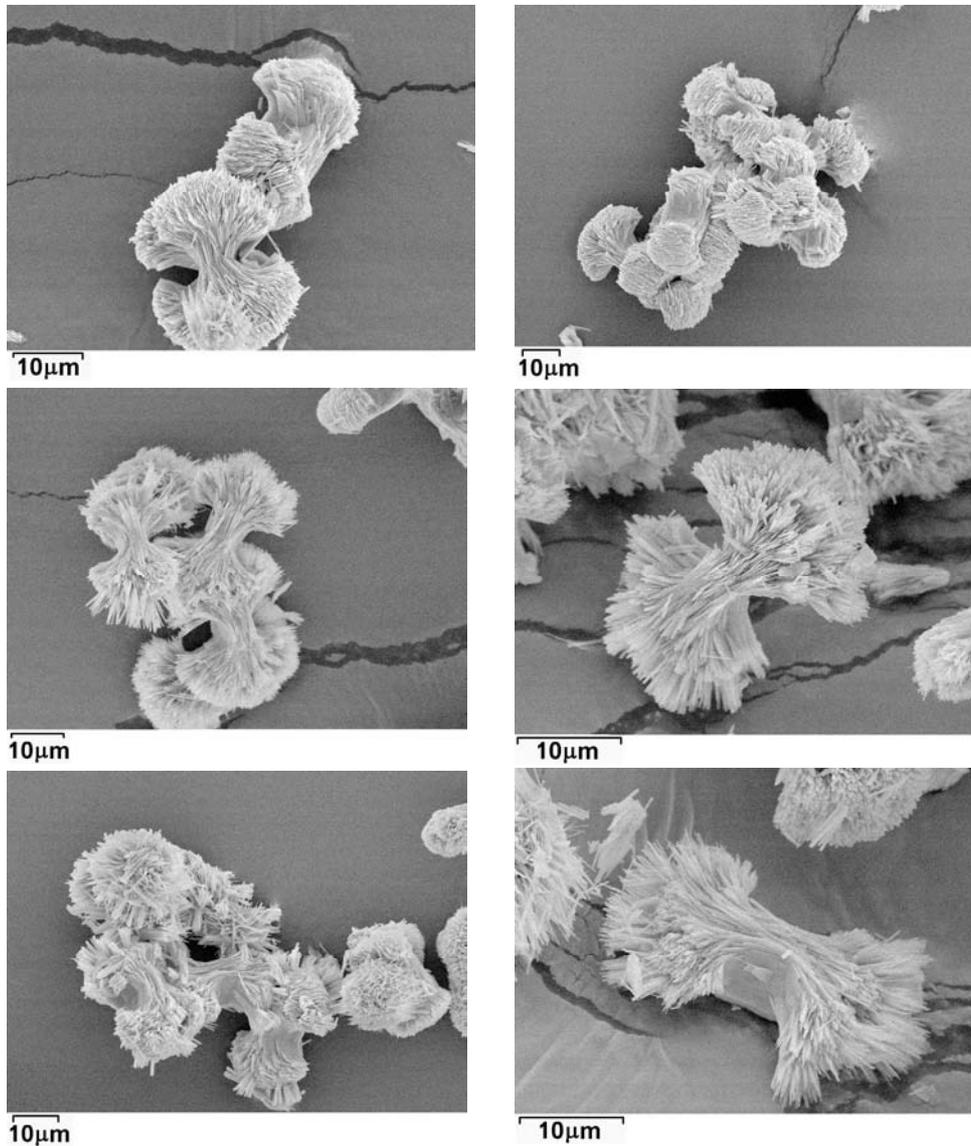
**Tabela XVII.** Razão Si/Al na rede das amostras de zeólita ferrierita obtidas pelo espectro RMN MAS de  $^{29}\text{Si}$ .

Amostra	Si/Al
<b>Fer 2</b>	6,5
<b>Fer 4</b>	12,2

É interessante notar, através dos dados da tabela XVII, que a amostra que possui maior cristalinidade, fer 4, 100 % (tabela XII) apresenta um valor de razão de Si/Al na rede quase duas vezes maior do que o valor encontrado para amostra menos cristalina, fer 2, 70 %. Este resultado está de acordo com o encontrado para as amostras de zeólita mordenita analisadas por RMN (item 4.1.4 do capítulo Resultados e Discussão). Estas amostras não tiveram sua razão total Si/Al determinadas pela análise química.

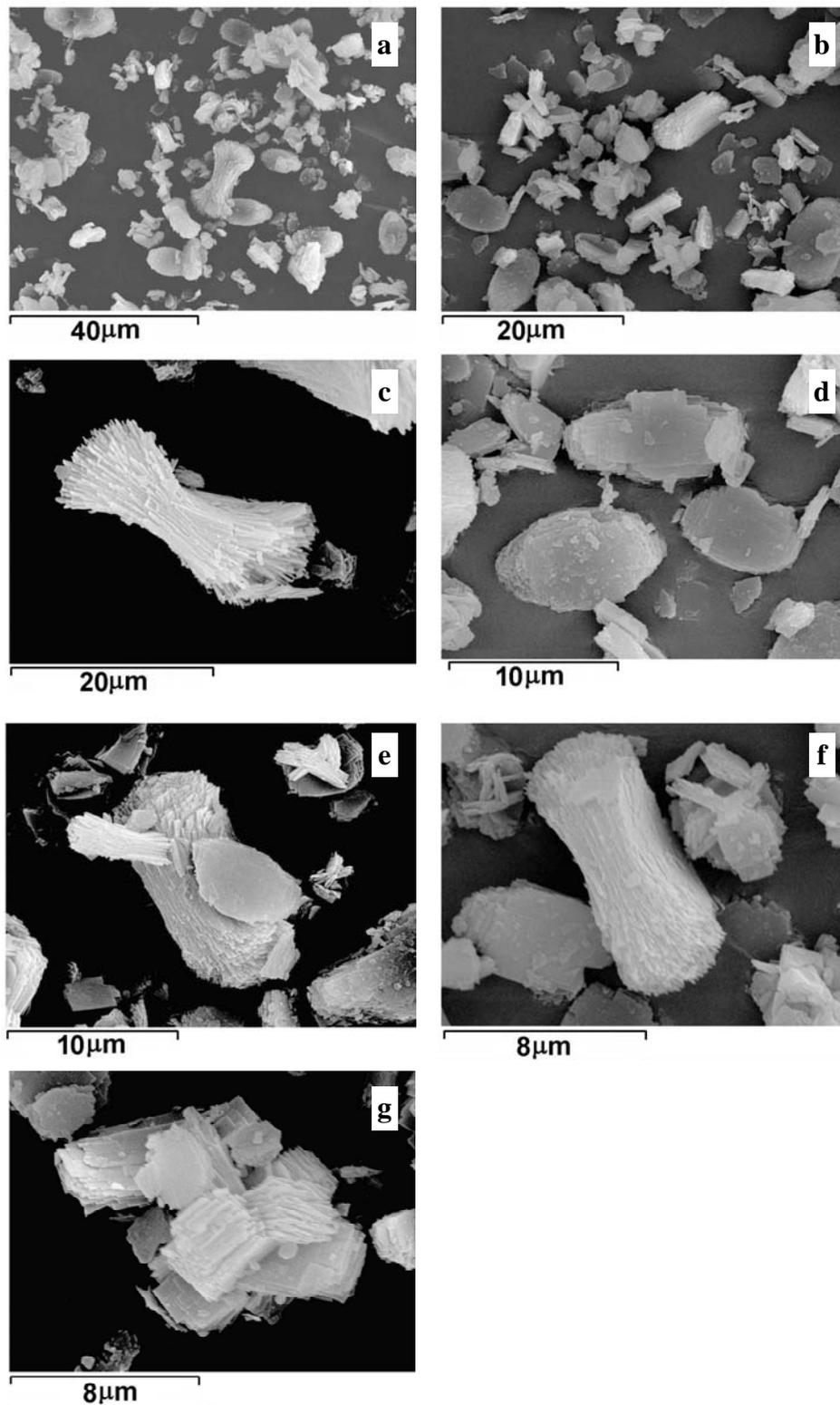
#### 4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas figuras 55 a 58 estão representadas imagens de algumas amostras de zeólita ferrierita que foram analisadas no MEV.



**Figura 55.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra fer 3.

As imagens de MEV da amostra fer 3 (figura 55) apresentam uma morfologia laminar. As lâminas se agregam de tal forma que não permanecem retilíneas e sim curvas.



**Figura 56.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra fer 4.

Já as partículas encontradas para a amostra fer 4 (figura 56) apresentam uma morfologia um pouco distinta da encontrada para a fer 3 (figura 55); também são lâminas, porém, não possuem a tendência de se curvarem ao haver a sua agregação. Pela figura 57 c percebe-se que há, em algumas poucas partículas, esse

dobramento, porém não é tão pronunciado como no caso das partículas da amostra fer 3 acordando com os dados de DRX que mostram que a fer 4 é praticamente 100 % cristalina e de RMN que mostram a maior ordenação de sua estrutura.

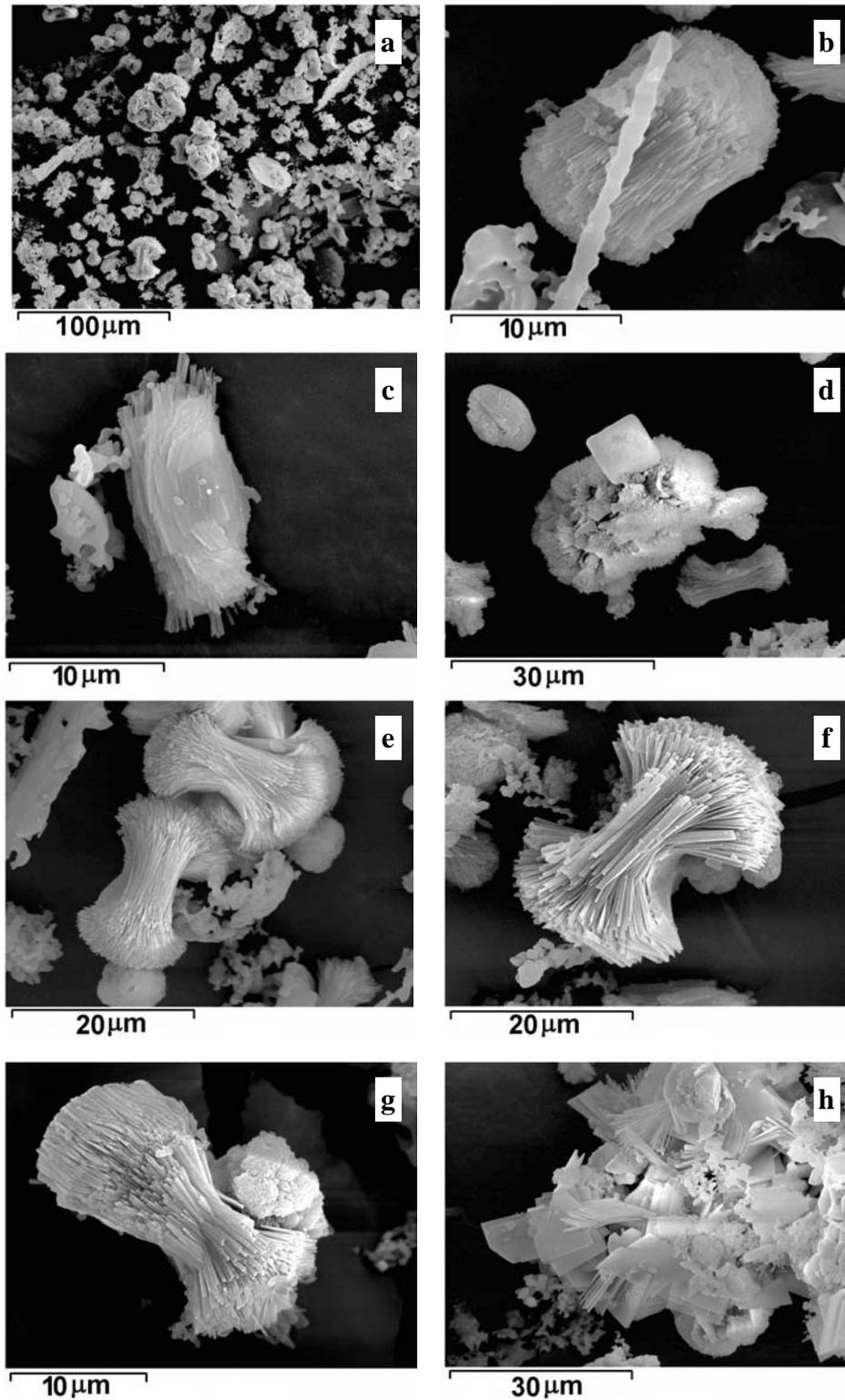
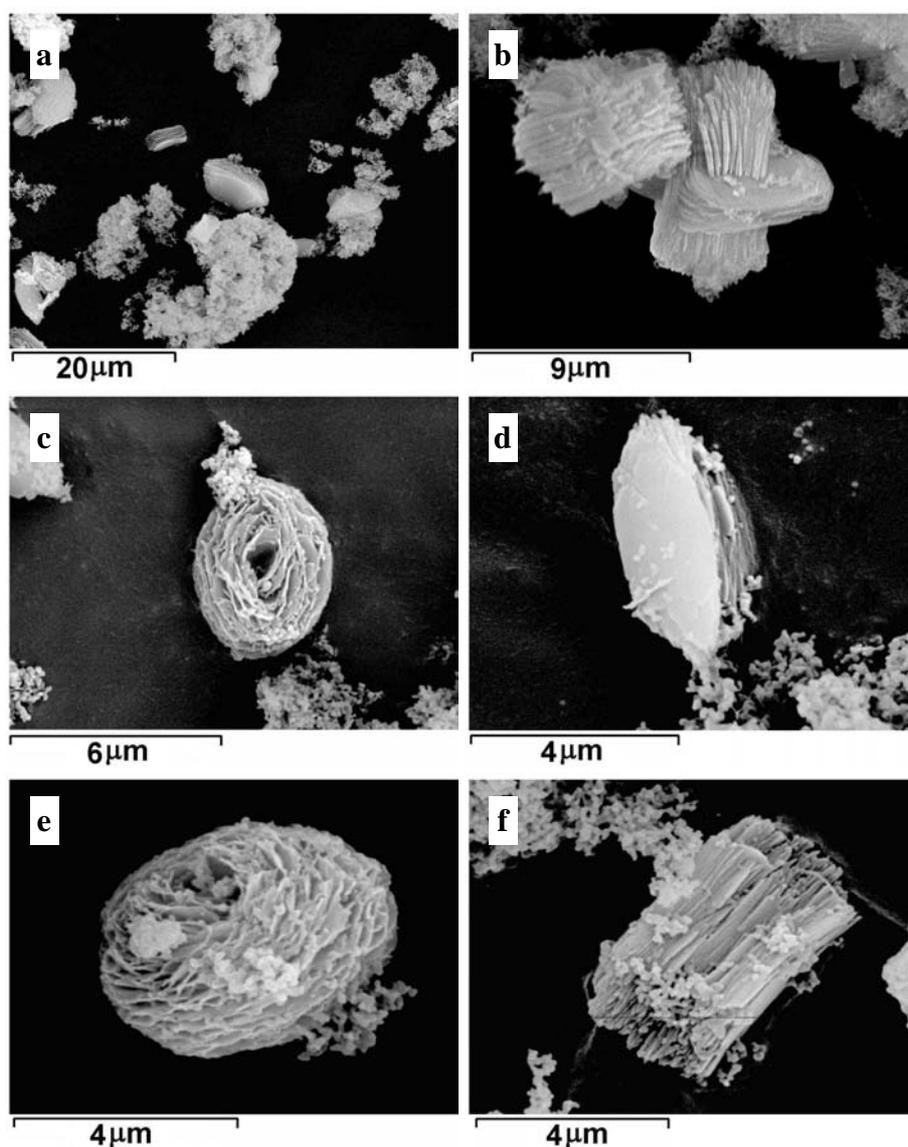


Figura 57. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra fer 2.

Analisando as imagens da amostra fer 2 (figura 57), percebe-se uma grande variedade de morfologias o que pode ser atribuído à presença de material amorfo e conseqüentemente a cristalização incompleta das partículas que podem ser encontradas em diversos estágios de cristalização. Além disso, segundo os resultados de refinamento de Rietveld (Tabela XII), há também a presença de ZSM-5 como fase cristalina (8 %). Nesta amostra, a observação de cubos (figura 57 d e h) indicaria a presença de ZSM-5, já que seus cristalitos podem possuir este formato (Ismail e col., 2006).



**Figura 58.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra fer Aip6.

No caso da amostra fer Aip6, também foram encontradas diversas morfologias constituídas de lâminas. Nas imagens das figuras 58 c e 58e percebe-

se que as lâminas se dobraram por completo formando “elipsóides”. Já na figura 58 f seriam como agulhas e na figura 58 d como lâminas em forma de placas alargadas, porém afinadas nas extremidades. Deve-se ressaltar que segundo a análise de refinamento de Rietveld, a amostra possui 50 % de material amorfo.

Assim como no caso das amostras de mordenita, observam-se partículas ao invés de cristais na microscopia eletrônica de varredura (item 4.1.5 do capítulo Resultados e Discussão).

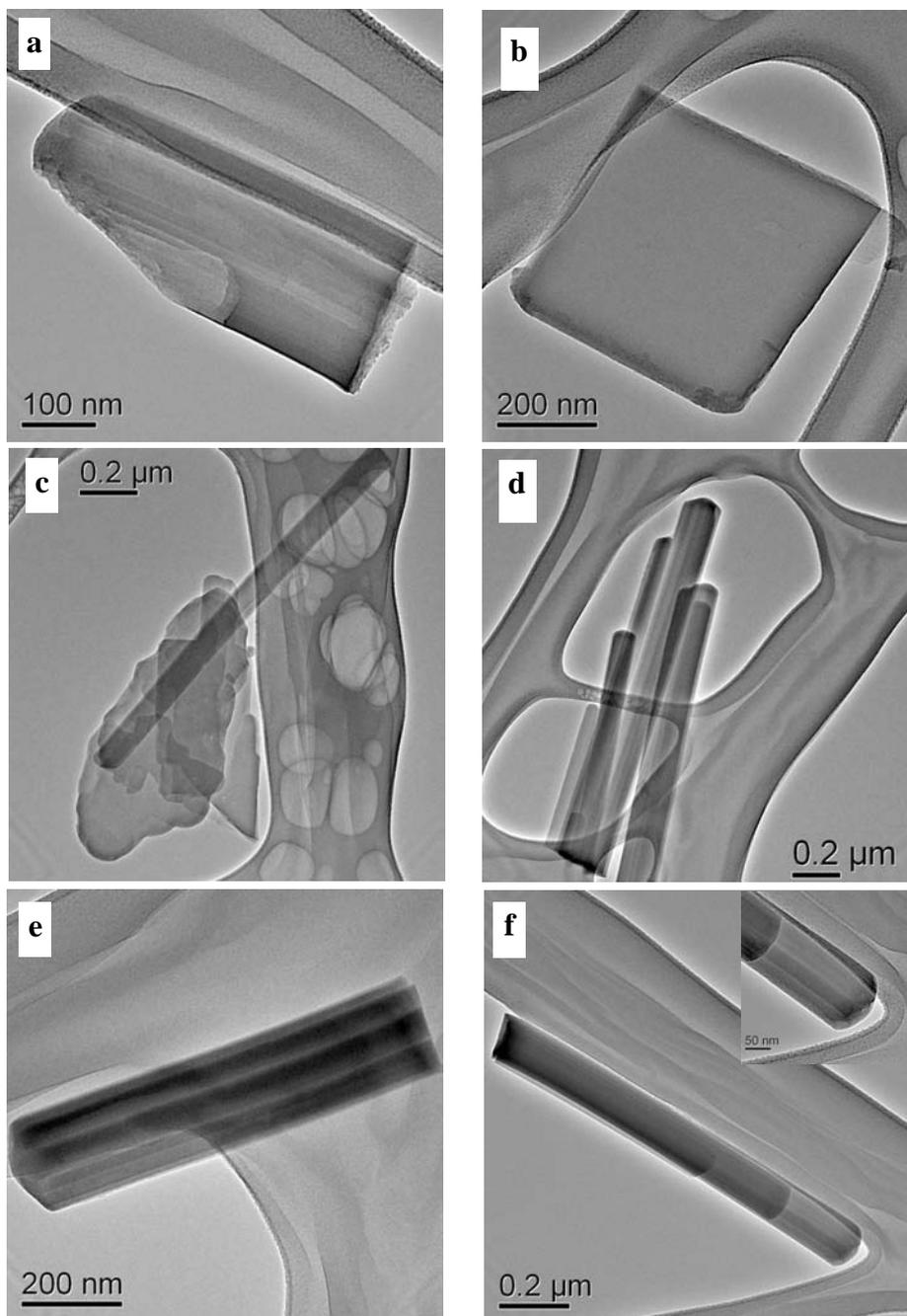
**Tabela XVIII.** Teores de alumínio e silício obtidos por EDX e razão Si/Al da amostra fer Aip6.

<b>Partícula</b>	<b>Al (%)</b>	<b>Si (%)</b>	<b>Si/Al</b>
<b>1</b>	3,5	48,9	13,6
<b>2</b>	3,3	40,0	11,8
<b>3</b>	3,1	36,2	11,2
<b>4</b>	3,0	36,1	11,5
<b>5</b>	3,0	35,4	11,5
<b>6</b>	3,1	36,6	11,5
<b>7</b>	2,4	30,7	12,1
<b>8</b>	2,3	26,3	11,2
<b>9</b>	2,7	33,8	12,1
<b>10</b>	2,6	31,4	11,6
<b>Média</b>	2,9	35,5	11,8
<b>Desvio Padrão</b>	0,4	6,0	0,7
<b>Máximo</b>	3,5	48,9	13,6
<b>Mínimo</b>	2,3	26,3	11,2

Pela tabela XVIII percebe-se que apesar de haver entre as diversas partículas analisadas uma variação dos teores de Si e Al, os valores das razões Si/Al sofreram pouca variação.

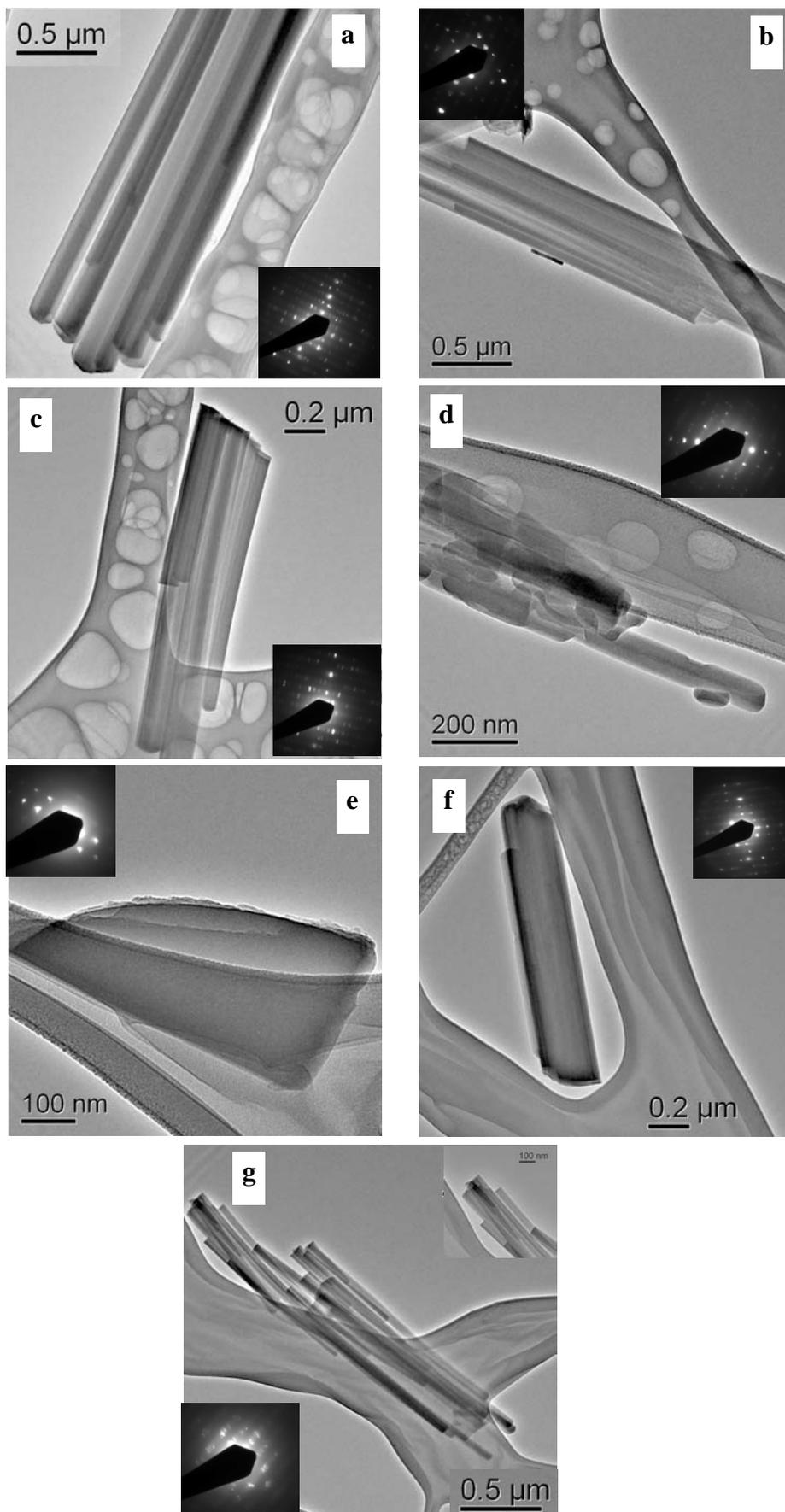
#### 4.2.6. Microscopia de Eletrônica de Transmissão

Nas figuras 59, 60, 61 e 62 estão representadas imagens de MET de duas amostras de ferrierita sintetizadas, fer 3 e fer Aip6.



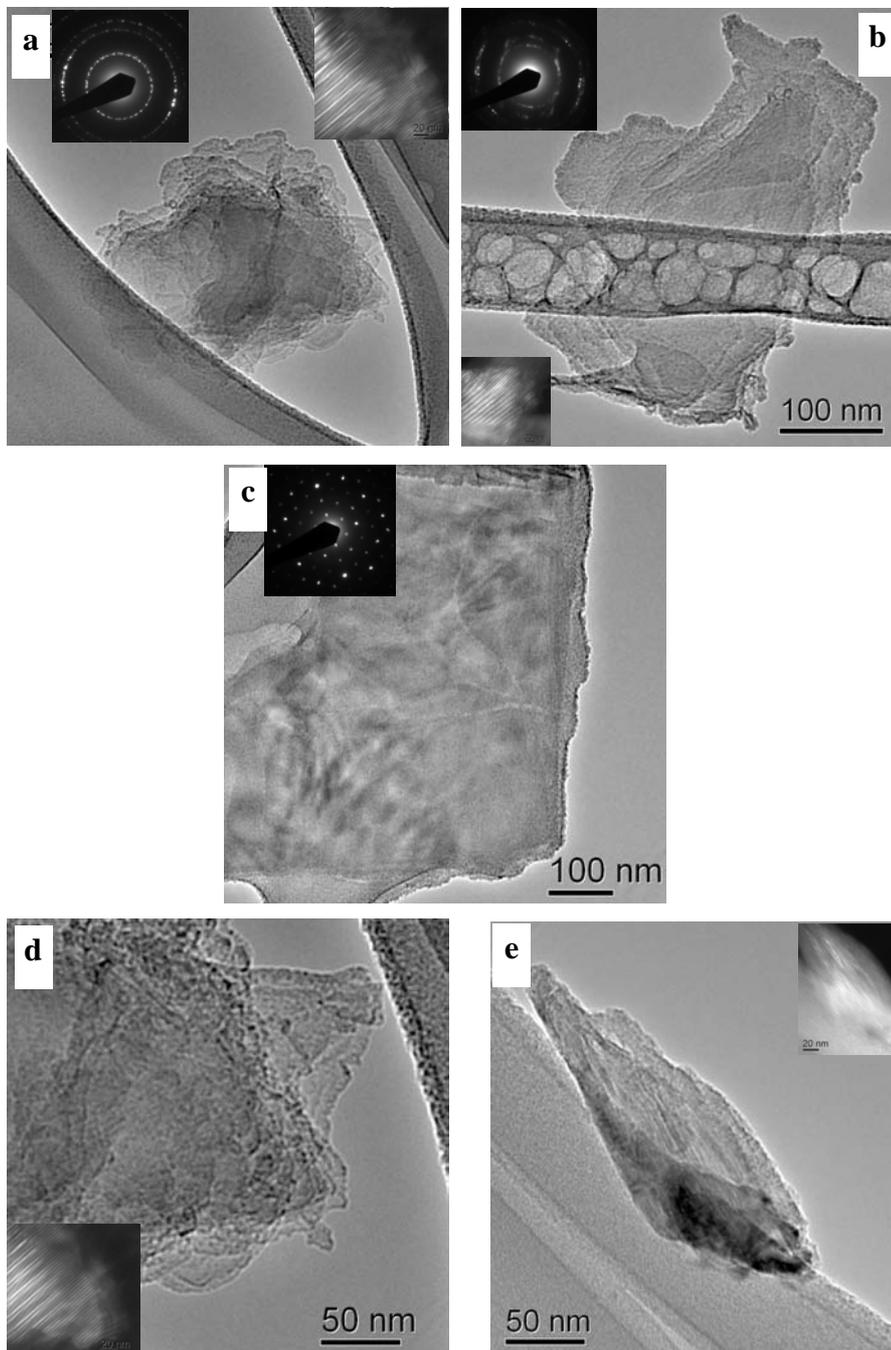
**Figura 59.** Imagens de MET de cristais da amostra fer 3.

Pode-se observar através das imagens representadas na figura 59 que, em geral, os cristais da amostra fer 3 apresentam uma morfologia de um retângulo alongado com as pontas arredondadas (figuras 59 c, 59 d, 59 e e 59 f).



**Figura 60.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de cristais da amostra fer 3 e seus respectivos padrões de difração de elétrons.

Os padrões de difração de elétrons obtidos (figura 60) são constituídos por pontos e, portanto, indicam que os cristais representados nestas imagens da amostra fer 3 são monocristais.

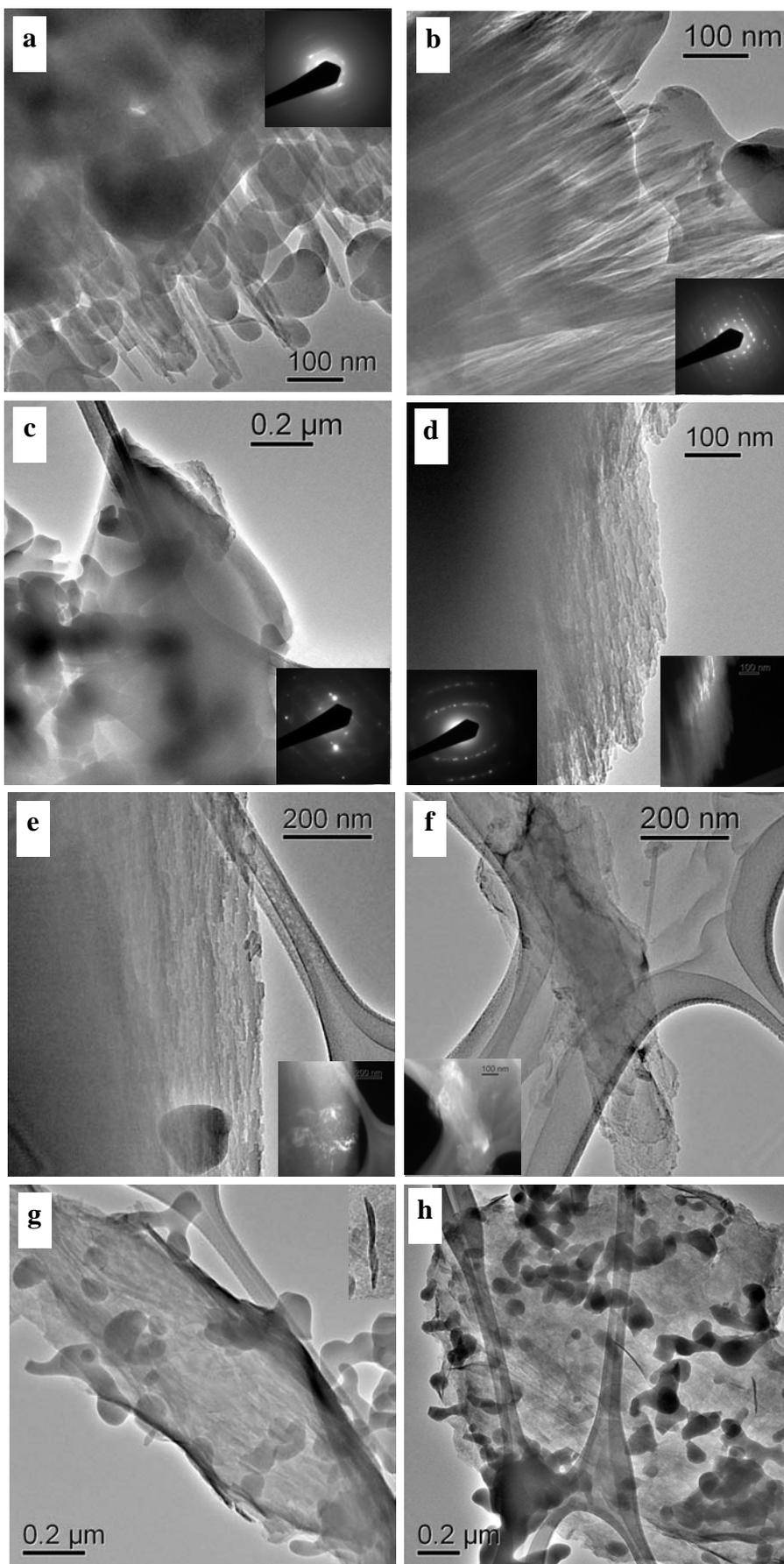


**Figura 61.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e em campo escuro da amostra fer 3.

Na figura 61 podem-se observar diversas morfologias para a amostra fer 3. Além disso, nas imagens obtidas em campo escuro se observam alguns cristais.

As imagens apresentadas na figura 61 representam padrões de difração de elétrons referentes a policristais (61 a e b) e ao lado dos mesmos, as imagens em campo claro e/ou escuro de regiões escolhidas. Pode-se observar que a forma desses cristais representados é bem diferente das apresentadas nas figuras 59 e 60. Percebe-se então uma heterogeneidade de forma e tamanho de partículas que se encontram ora como monocristais ora como policristais, o que estaria de acordo com os resultados de raios-X que indicam a presença de outras fases cristalinas (ZSM-5, mordenita, etc.) além da ferrierita.

Já a amostra fer Aip6 (figura 62) apresenta partículas com morfologias bem diferentes, com bordas não definidas e, além disso, grande quantidade de material amorfo ao redor e em cima dos cristais impedindo que se obtivessem fotos mais nítidas dos cristais. Apesar disso, observaram-se cristais em forma de agulhas bem finas e também lâminas. Os poucos padrões de difração de elétrons obtidos sinalizam a presença de monocristais e policristais. Por outro lado, um dos padrões (figura 62 d), assim como obtido para as amostras de mordenita, indica a presença de uma textura (orientação preferencial) associada à amostra.



**Figura 62.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra fer Aip6.

#### 4.2.7. Influência da Fonte de Alumínio

Para estudar a influência da fonte de alumínio nas propriedades finais da zeólita ferrierita foram utilizadas duas fontes de alumínio, aluminato de sódio e isopropóxido de alumínio, assim como na síntese da zeólita mordenita. A utilização do aluminato de sódio permitiu a cristalização em menor tempo do que quando o isopropóxido de alumínio foi utilizado (figura 50). Foi necessário mais do que o dobro do tempo de síntese utilizado para o aluminato de sódio (72 h) para obter uma amostra de zeólita ferrierita preparada com isopropóxido de alumínio, 168 h (figura 49). Adicionalmente, observa-se uma maior intensidade dos picos das amostras preparadas com aluminato de sódio em relação às preparadas com isopropóxido de alumínio (figuras 49 e 50). Além disso, enquanto a amostra fer Aip6 (168 h), preparada com isopropóxido de alumínio, apresenta apenas 50 % de fase ferrierita, a amostra fer 3 (120 h) preparada com aluminato de sódio possui 76 % mesmo tendo sido preparada em 48 h a menos que a fer Aip 6 (tabela XII).

Ainda, as amostras que apresentaram as maiores áreas específicas BET, fer 4 e fer 3, foram preparadas com o aluminato de sódio (tabela XIII).

#### 4.2.8. Influência da Fonte de Silício

Para analisar os efeitos causados pela fonte de silício nas propriedades finais da zeólita ferrierita, foram utilizadas as fontes de silício, sílica sol. (Ludox) e sílica gel.

Quando a sílica sol. foi utilizada, a cristalização iniciou num tempo menor do que quando se usou a sílica gel. Conforme se observa na figura 50 **B**, depois de 72 h de síntese já se obteve a fase ferrierita utilizando sílica sol. como fonte de silício, o que não ocorreu quando a sílica gel foi utilizada. Foram necessárias 96 h para a obtenção de ferrierita cristalina quando a sílica gel foi utilizada (figura 49 **B**).

Por outro lado, a amostra fer gel2, preparada com sílica gel, também apresentou um valor de área específica BET relativo a uma zeólita ferrierita bem ordenada,  $272 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . A quantidade de fase ferrierita encontrada para esta amostra

fer gel2 (tabela XII) é superior à da amostra fer 3 uma vez que esta última apresentou outras fases cristalinas além de ferrierita. Apesar disso, o valor de área específica BET da amostra fer 3 é superior ao valor encontrado para a fer gel2. Sendo assim, pode-se supor que as outras fases cristalinas identificadas contribuam para o valor da área específica encontrada uma vez que são fases zeolíticas e a maior parte é constituída de mordenita (18 %), zeólita essa que apresenta valores de áreas específicas BET altos (tabela XIII). Deve-se ressaltar que o tempo de síntese da fer 3 foi 24 horas superior ao tempo utilizado para a amostra fer gel2.

#### **4.1.9. Influência da Temperatura de Síntese**

Foram comparadas apenas duas temperaturas, 160 °C e 180 °C para que se obtivesse a influência da temperatura nas propriedades da zeólita ferrierita final.

Segundo as condições estudadas, 160 °C não é uma temperatura suficiente para a cristalização da zeólita ferrierita em 120 h (tabela XII e figura 52). Na outra temperatura analisada, 180 °C, em apenas 72 h já foi possível obter uma zeólita ferrierita com 76 % de cristalinidade. O aumento da temperatura favorece a cinética de cristalização e, apesar dos poucos dados disponíveis, parece que a temperatura deve ser superior a 160 °C para esta síntese. Isso confirma dados da literatura em que a ferrierita é sintetizada em temperaturas na faixa de 180 °C a 220 °C. Ou seja, o crescimento de cristalinidade é lento, indicando ser a etapa de cristalização lenta. Assim, seria necessário o uso de temperatura mais elevada para diminuir o tempo de síntese. Este fato verificado teria que ser melhor explorado, pois pode indicar que a nucleação seria mais rápida e a cristalização mais lenta, o que permitiria um maior controle do tamanho do cristal o que foi constatado pelos valores determinados por Rietveld, todos na faixa nanométrica mesmo para a ferrierita 100 % cristalina.

#### **4.1.10. Influência do Tempo de Síntese**

Foram utilizados diversos tempos de sínteses (48 a 240 h) com a finalidade de avaliar o efeito nas propriedades finais da zeólita ferrierita obtida. A relação

encontrada neste caso foi que quanto maior o tempo de síntese, mais cristalinas as amostras de zeólita ferrierita obtidas, independente dos reagentes utilizados.

Utilizando-se aluminato de sódio e sílica sol. a 180 °C, somente depois de 240 h (fer 4) foi possível a obtenção de uma zeólita ferrierita 100 % cristalina. Ao contrário da zeólita mordenita, muitas horas foram necessárias para alterar o valor de cristalinidade entre as amostras preparadas como a fer 4. Em 72 h de síntese, obteve-se uma amostra com 70 % de fase ferrierita, fer 2. Em 120 h de síntese, ou seja, 48 horas depois, obteve-se uma amostra com 76 % de fase ferrierita.

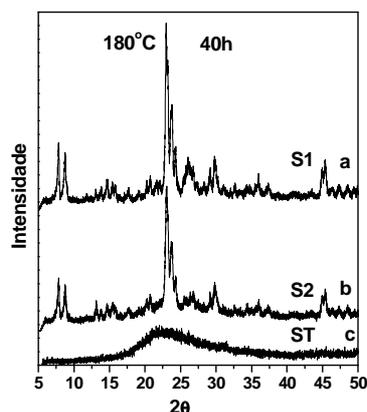
#### **4.2.11. Influência da Quantidade de Água**

A adição de uma quantidade maior de água teve efeito negativo na cristalização das amostras de zeólita ferrierita, independente da fonte de alumínio utilizada. Este mesmo fato ocorreu em relação à zeólita mordenita (Capítulo Resultados e Discussão item 4.1)

### 4.3. ZSM-5

#### 4.3.1. Difração de raios-X

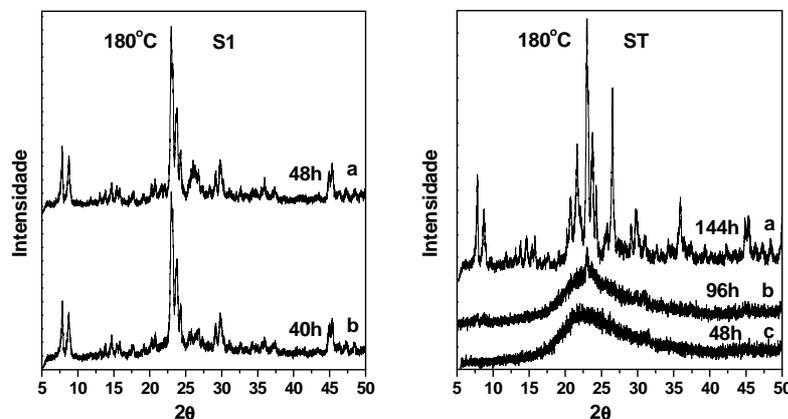
Os difratogramas de raios-X representados na figura 63 evidenciam a influência da semente utilizada na cristalização da zeólita ZSM-5 obtida.



**Figura 63.** Difratogramas de raios-X das amostras (a) Z\_2S1, (b) Z\_S2, (c) Z\_ST1.

Pode-se observar que a semente utilizada (Tabelas III e IV) causa um efeito bem pronunciado na cristalização da ZSM-5. A amostra que utilizou a semente preparada com TEOH gerou um material amorfo (figura 63 c), enquanto que as amostras que utilizaram as sementes S1 e S2, preparadas com TPAOH, se apresentaram cristalinas (figura 23 a e b). Sendo assim, pode-se concluir que o processo de cristalização é mais eficiente com a utilização das sementes S1 e S2 do que com a utilização da semente ST.

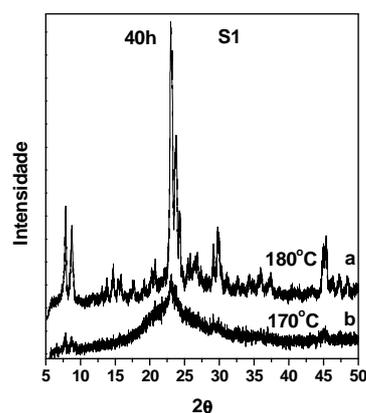
Os difratogramas representados na figura 64 demonstram a influência do tempo de síntese na cristalização das zeólitas ZSM-5.



**Figura 64.** Difratogramas de raios-X das amostras **A** (a) Z\_S1 e (b) Z\_2S1 **B** (a) Z\_ST3, (b) Z\_ST2 e (c) Z\_ST1.

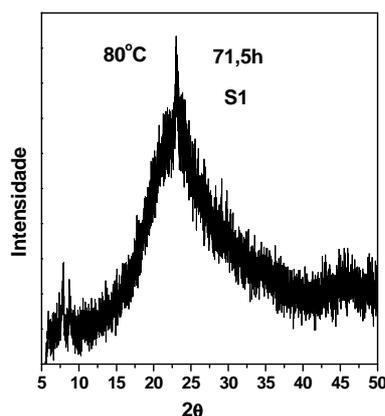
Conforme discutido anteriormente para as zeólitas mordenita e ferrierita, quanto maior o tempo de síntese, mais cristalina a amostra de ZSM-5 obtida (figura 64 **A** e **B**). Além disso, observa-se um efeito mais pronunciado nas amostras Z\_ST3, Z\_ST2 e Z\_ST1 (figura 64 **B**), conforme esperado, já que a diferença de tempo de síntese entre este conjunto de amostras é bem maior do que a diferença de tempo entre as amostras Z\_S1 e Z\_2S1 (tabela IV).

Os difratogramas de raios-X representados na figura 65 evidenciam a influência da temperatura de síntese utilizada na cristalização da ZSM-5 obtida.



**Figura 65.** Difratogramas de raios-X das amostras (a) Z\_2S1 e (b) Z\_170°C.

Na figura 66 está representado o difratograma de raios-X da amostra Z\_80°C que foi preparada com a semente S1 a 80 °C por 71,5 h.



**Figura 66.** Difratograma de raios-X da amostra Z\_80°C.

Constata-se através da figura 65 que à temperatura de 170°C não foi possível obter uma fase cristalina e, a 180°C, utilizando-se as demais condições constantes, observou-se cristalização. Já a partir das figuras 64 **A** e **B** percebe-se que o tempo de síntese também exerce uma grande influência na zeólita final

obtida. Sendo assim, conforme observado para as zeólitas mordenita e ferrierita nos subcapítulos anteriores (4.1 e 4.2), faz-se necessário um equilíbrio entre tempo e temperatura de síntese para a obtenção de amostras cristalinas. Além disso, através da figura 63, observa-se a grande influência que o tipo de semente utilizado exerce na cristalização da zeólita.

Os valores encontrados para os tamanhos médios de cristalito e também para os parâmetros de rede, calculados através do método de Rietveld, estão apresentados na tabela XIX.

**Tabela XIX.** Cristalinidade, tamanho médio dos cristalitos e parâmetros de rede das amostras Z\_S2 e Z\_2S1.

Amostra	Cristalinidade (%)	Tamanho do cristalito (nm)	Parâmetros de rede (Å)
Z_S2	100	46	a = 20,12 b = 19,91 c = 13,45
Z_2S1	100	58	a = 20,11 b = 19,93 c = 13,43

Através da análise de refinamento pelo método de Rietveld, encontrou-se que as amostras Z\_S2 e Z\_2S1 não possuíam material amorfo e eram 100 % cristalinas. Além disso, não houve identificação de outra fase cristalina além da ZSM-5.

Observando, ainda, a tabela XIX percebe-se que houve pouca variação entre os tamanhos de cristalito encontrados para as duas amostras analisadas por Rietveld, ambas na faixa nanométrica.

Apesar de não ter sido feito refinamento de Rietveld para a amostra Z\_ST3, ao se comparar os picos obtidos no seu difratograma com os picos dos demais difratogramas das amostras cristalinas (Z\_S1, Z\_2S1 e Z\_S2) percebe-se que há claramente a presença de outra(s) fase(s) cristalinas que não foram identificadas. Pode-se supor que uma das fases seja a ferrierita, uma vez que no subcapítulo anterior (4.2) observou-se que a fase ZSM-5 se apresentou concorrente à fase ferrierita nas amostras de zeólita ferrierita sintetizadas.

Morales-Pacheco e col. (2007) prepararam uma zeólita ZSM-5 nanocristalina (10 a 50 nm) com razão sílica/alumina 120 à temperatura de 80°C e diferentes tempos de síntese (1, 2, 4 e 9 dias). Os autores verificaram que após 48 h de cristalização, apareceram os picos correspondentes à estrutura MFI. Além disso, observaram que no intervalo de 48 a 96 h, os cristalitos cresceram mais rapidamente e após 216 h foi identificada uma fase completamente cristalina. Através da análise de Rietveld da amostra cristalizada por 4 dias, os autores encontraram tamanho médio ao longo das direções [020] e [200] de 20 e 46 nm, respectivamente. Os parâmetros da cela unitária ortorrômbica encontrados pelos autores foram *a*) 20,02 Å; *b*) 19,89 Å; e *c*) 13,38 Å, valores esses muito próximos dos dados descritos por Bäerlocher e col. (2001) e Olson e col.(1981): *a*) 20,07 Å, *b*) 19,92 Å, e *c*) 13,42 Å. Os valores dos parâmetros de rede encontrados para as amostras preparadas representados na tabela XIX são bem semelhantes aos citados pelos autores.

Nas condições utilizadas neste trabalho, pode-se observar que utilizando a semente S1, já é possível obter a zeólita ZSM-5 cristalina em apenas 40 h (figura 63), porém, ao utilizar a ST foram necessárias mais de 96 h para que o mesmo acontecesse. Sendo assim, o TPAOH se mostrou o agente direcionador adequado para a preparação da zeólita ZSM-5.

### 4.3.2. Propriedades Texturais

Na tabela XX estão representados os valores de área específica BET, área de microporos, área específica externa e o volume de microporos de diversas amostras de ZSM-5 analisadas.

**Tabela XX.** Propriedades texturais das amostras de zeólitas ZSM-5 preparadas.

Amostra	Área Específica BET ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Área de Microporos ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Área Específica Externa ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Volume de Microporos ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )
Z_80°C	63	17	46	0,008
Z_170°C	69	44	24	0,020
Z_2S1	208	157	51	0,073
Z_S1	257	217	40	0,101
Z_S2	204	175	29	0,082
Z_ST1	31	16	15	0,007
Z_ST2	25	13	12	0,006
Z_ST3	159	125	34	0,058

As amostras Z\_ST1, Z\_ST2, Z\_80°C e Z\_170°C não apresentaram propriedades texturais características de uma ZSM-5 com a rede estruturada, fato este coerente com os resultados obtidos por difração de raios-X (figuras 63, 65 e 64 B).

A amostra que apresentou a maior área específica BET foi a Z\_S1 seguida pela Z\_2S1 e Z\_S2 sendo que apesar das áreas específicas dessas duas últimas amostras serem praticamente iguais (204 e 208  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ), a amostra Z\_S2 possui uma área de microporos maior, contribuindo para um volume de microporos maior, conseqüentemente (Tabela XX). Além disso, os tamanhos médios de cristalito da Z\_S2 e Z\_2S1 encontrados foram 46 e 58 nm, respectivamente que são comparáveis a amostra de ZSM-5 que Ismail e col. (2006) obtiveram utilizando aluminato de sódio que, segundo dados de DRX, possuía 97,3 % de cristalinidade e tamanho médio de cristalito de 55,8, porém esta amostra

apresentou uma área BET de  $358 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , valor bem superior ao encontrado neste presente estudo.

#### 4.3.3. Composição Química

Na tabela XXI estão apresentados os valores da razão Si/Al encontrados para algumas amostras de zeólita ZSM-5 analisadas.

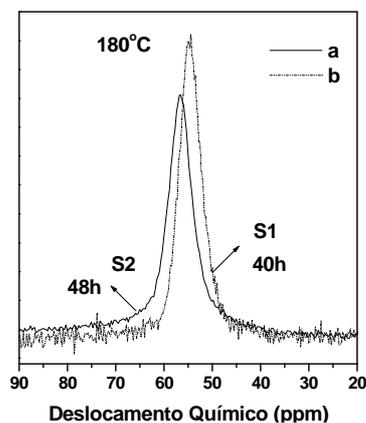
**Tabela XXI.** Razão Si/Al das amostras preparadas.

<b>Amostra</b>	<b>Si/Al</b>
<b>Z_2S1</b>	36,4
<b>Z_80°C</b>	35,5

Os valores de razão Si/Al das amostras de ZSM-5 analisadas são superiores aos encontrados para as amostras de mordenita e ferrierita analisadas. Apesar das sementes utilizadas na síntese das zeólitas ZSM-5 não possuírem alumínio em sua composição que poderia levar a valores altos de razão Si/Al, as razões Si/Al teóricas para esta síntese são aproximadamente metade deste valor, indicando assim, que pode ter havido algum problema na análise química destas duas amostras.

#### 4.3.4. Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido de $^{27}\text{Al}$ e $^{29}\text{Si}$

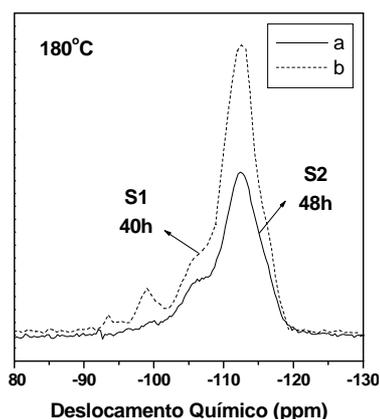
Na figura 67 e 68 estão representados espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  e de  $^{29}\text{Si}$  das amostras Z\_S2 e Z\_2S1.



**Figura 67.** Espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  das amostras (a) Z\_S2 e (b) Z\_2S1.

As espécies de alumínio presentes encontravam-se apenas como alumínio tetraédrico, indicando a sua incorporação total à rede. Entre amostras analisadas, houve um deslocamento do pico além de uma diferença na intensidade. O pico da amostra Z\_S2 (56,7 ppm) é menos intenso do que o da Z\_2S1 (54,4 ppm).

Morales-Pacheco e col. (2007) prepararam diversas amostras de ZSM-5 alterando o tempo de síntese, conforme já descrito anteriormente, e concluíram que houve uma integração progressiva do Al de coordenação tetraédrica na rede da zeólita durante o processo de cristalização. Após 48 h, os autores encontraram um pico largo a 53,83 ppm. Para as amostras preparadas com maior tempo (96 e 214 h), este pico apresentou-se mais bem definido indicando uma inserção do Al na rede da zeólita.



**Figura 68.** Espectros de RMN MAS de  $^{29}\text{Si}$  das amostras (a) Z\_S2 e (b) Z\_2S1.

A amostra Z\_2S1 apresentou um pico mais intenso em -112,7 ppm ( $\text{Si}(\text{OSi})_4$ ) e outros em -93,5 ppm ( $\text{Si}(\text{OSi})(\text{OH})_3$ ) e -99,2 ppm ( $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$ ) além de um ombro em -106 ppm ( $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$ ). Já a Z\_S2 apresentou um pico em -112 ppm bem definido e um ombro em -106 ppm. Já os outros picos são menos definidos. Para as zeólitas mordenita e ferrierita analisadas (itens 4.1.4 e 4.2.4), não se encontraram picos definidos referentes à sílica nas formas  $\text{Si}(\text{OSi})(\text{OH})_3$  e  $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$ , ou seja, de todas as amostras analisadas por RMN MAS de  $^{29}\text{Si}$  apenas a amostra Z\_2S1 apresentou os picos referidos.

Na tabela XXII estão apresentadas as diversas formas que a sílica pode se apresentar e suas respectivas quantidades nas duas amostras estudadas.

**Tabela XXII.** Intensidades dos picos referentes aos diferentes grupos silanol e a razão entre os mesmos.

Amostra	Q4	Q3	Q2	Q1	Q4/Q3
Z_S2	2967017	791599	117922	-	3,7
Z_2S1	2316290	523925	166719	13186	4,4

Deve-se lembrar que as unidades Q4 são referentes à sílica completamente condensada enquanto que à medida que o n ( $Q_n$ ) diminui, aumenta-se o número de defeitos na estrutura, portanto, menos definida é a rede. As proporções entre os dois picos, Q4/Q3 ( $\text{Si}(\text{OSi})_4 / \text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$ ) na Z\_S2 (3,7) e Z\_2S1 (4,4) indicam que a Z\_2S1 possui a rede mais ordenada que a Z\_S2. Além disso, deve-se ressaltar que os valores desta razão Q4/Q3 obtidos para a zeólita ZSM-5 foram

maiores que os obtidos para as zeólitas mordenita e ferrierita indicando uma melhor condensação na síntese desta zeólita na faixa nanométrica.

**Tabela XXIII.** Razão Si/Al na rede das zeólitas obtida pelo espectro RMN MAS de  $^{29}\text{Si}$ .

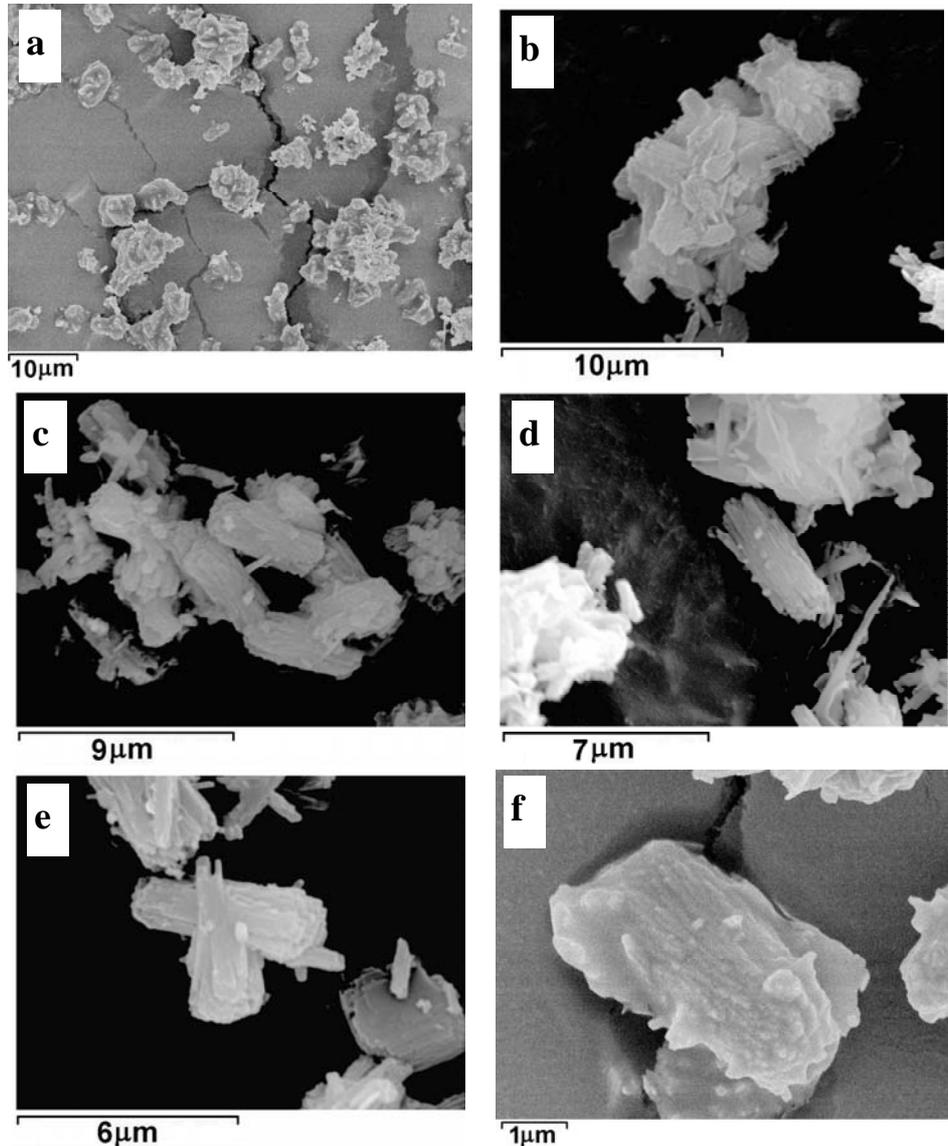
<b>Amostra</b>	<b>Si/Al</b>
<b>Z_2S1</b>	13,5
<b>Z_S2</b>	15

Os valores da razão Si/Al na rede encontrados para as amostras Z\_2S1 e Z\_S2 são semelhantes o que é coerente já que ambas amostras apresentaram 100 % de cristalinidade (tabela XIX) e propriedades texturais similares. A amostra Z\_S2 apresentou um maior volume de microporos (tabela XX) o que poderia estar relacionado aos defeitos na estrutura já que, ao contrário do esperado, a amostra Z\_S2 possui uma razão Q4/Q3 maior do que a amostra Z\_2S1.

A razão Si/Al na rede para a amostra Z\_2S1 foi bem inferior ao resultado da composição química (tabela XIX) que fornece a razão Si/Al total na amostra. Já a amostra Z\_S2 não foi analisada por composição química Conforme citado no item 4.3.3, os valores de análise química estão cerca do dobro do valor teórico, ou seja, aproximadamente o valor encontrado através da técnica de RMN, indicando, mais uma vez, a presença de uma rede bem estruturada de zeólita ZSM-5 nas amostras Z\_2S1 e Z\_S2.

#### 4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

Na figura 69 estão representadas imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z\_2S1

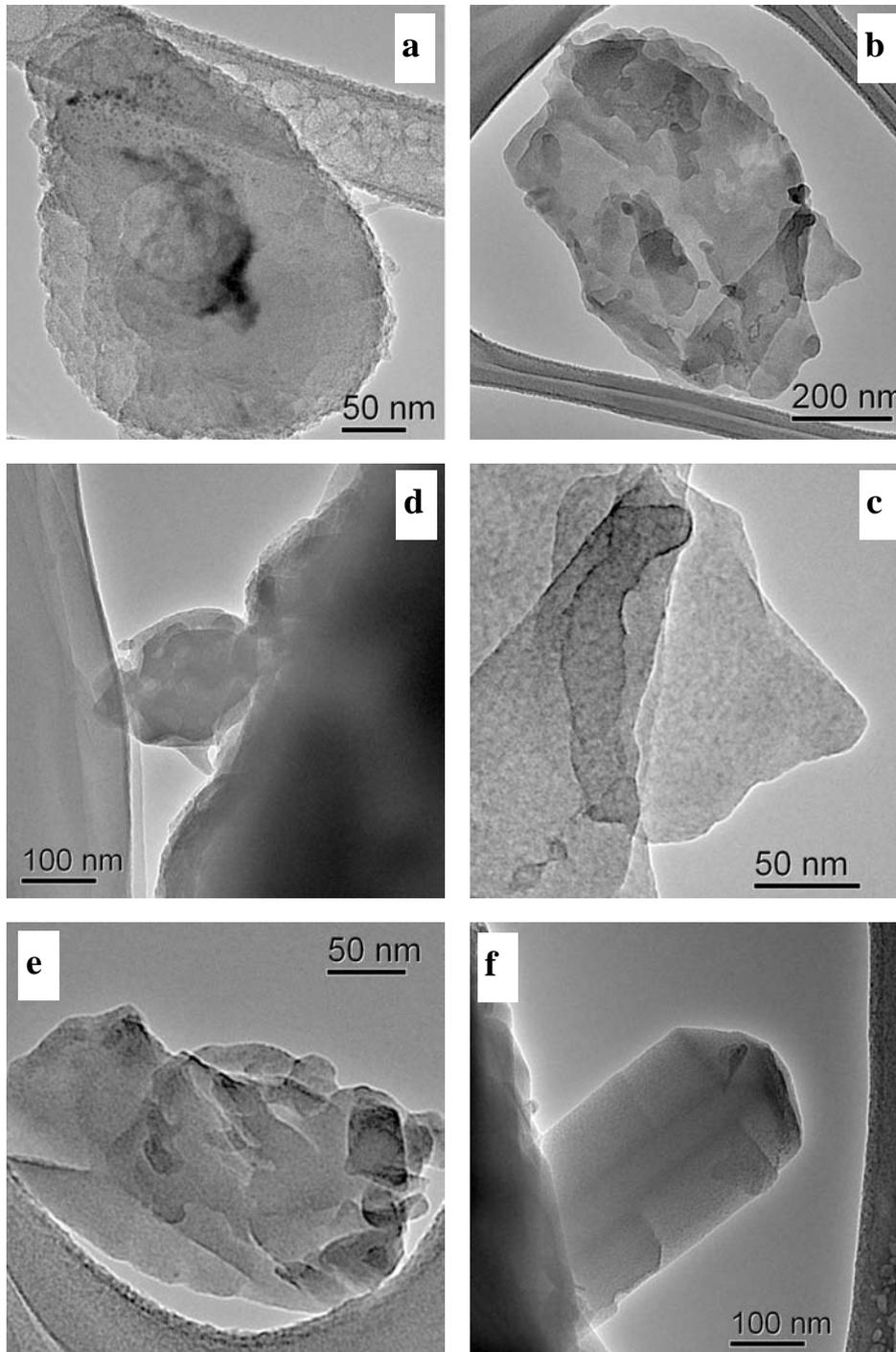


**Figura 69.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z\_2S1.

Pode-se observar que a amostra Z\_2S1 possui partículas, em sua maioria, alongadas e formadas por lâminas. Além disso, há uma heterogeneidade grande de tamanho. A amostra 69 e apresenta uma partícula com formato próximo a um cubo, parecido com o encontrado na amostra fer 2 (figura 57 h) que foi, de fato, relacionado à fase ZSM-5 presente como impureza nesta amostra de ferrierita.

#### 4.3.6. Microscopia de Eletrônica de Transmissão

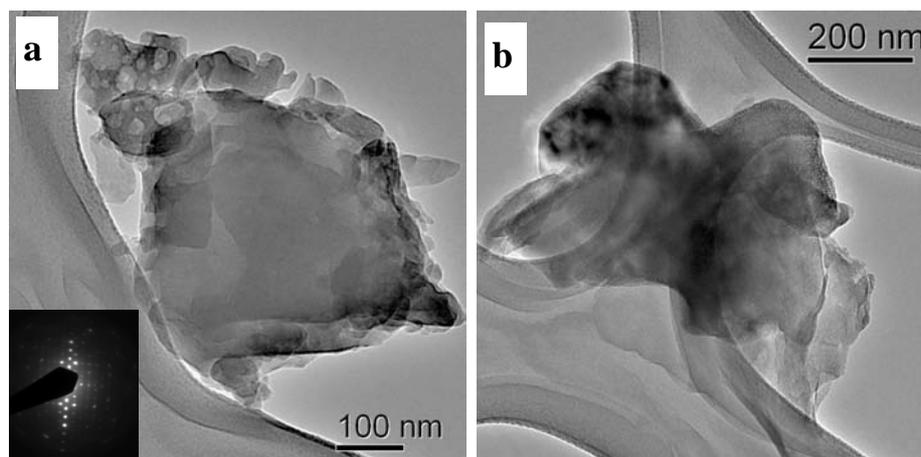
Nas figuras 70 a 75 estão representadas imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras Z\_2S1 e Z\_S1.



**Figura 70.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra Z\_2S1 evidenciando a morfologia das partículas.

Através das imagens representadas na figura 70, com exceção da figura 70 f, as partículas apresentam bordas pouco definidas. Já a partícula representada na figura 70 f, apresenta a morfologia típica de uma zeólita ZSM-5 (Van Grieken e col., 2000).

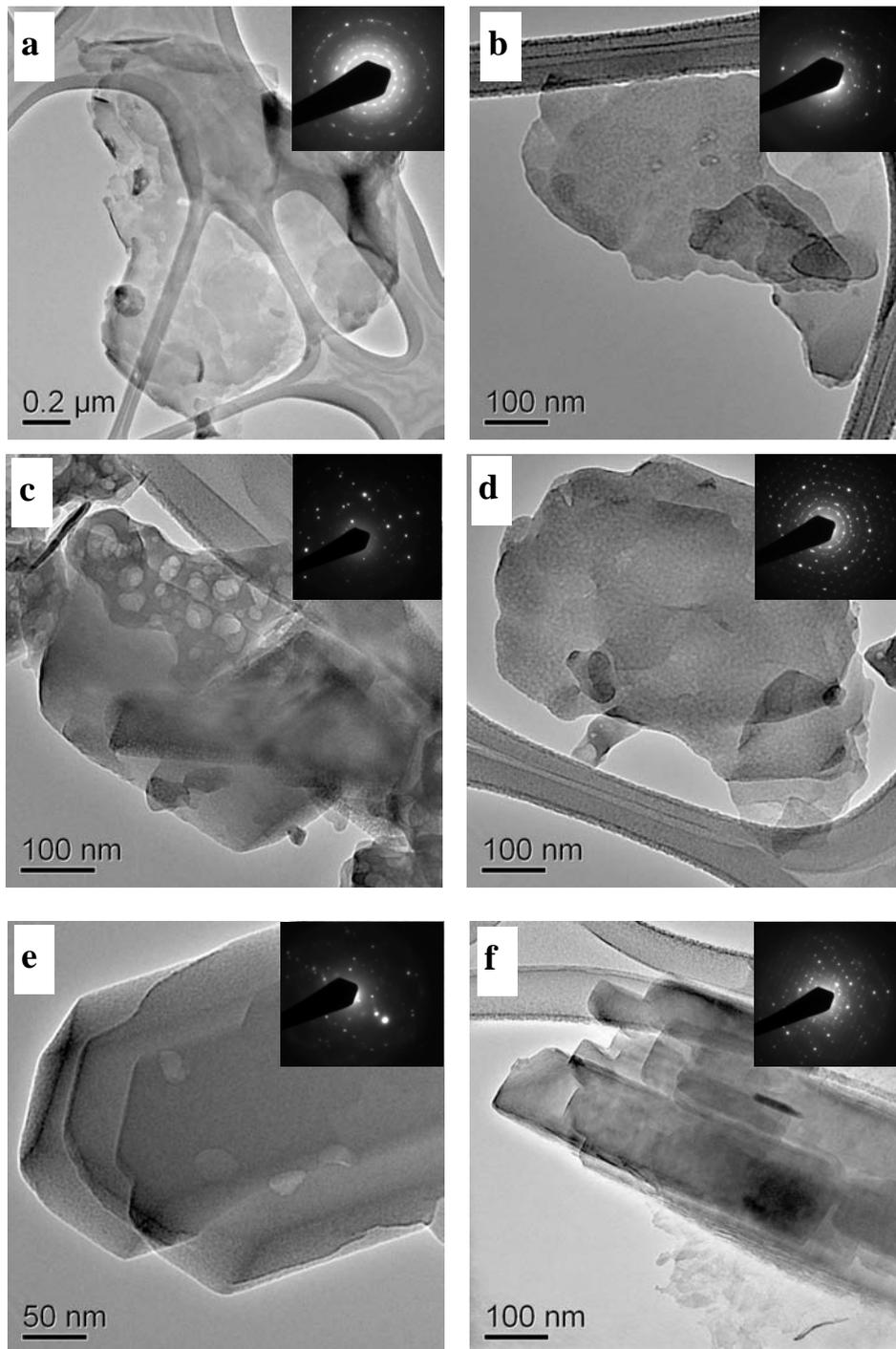
Na figura 71 estão representadas partículas da amostra Z\_2S1.



**Figura 71.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e em campo escuro da amostra Z\_2S1.

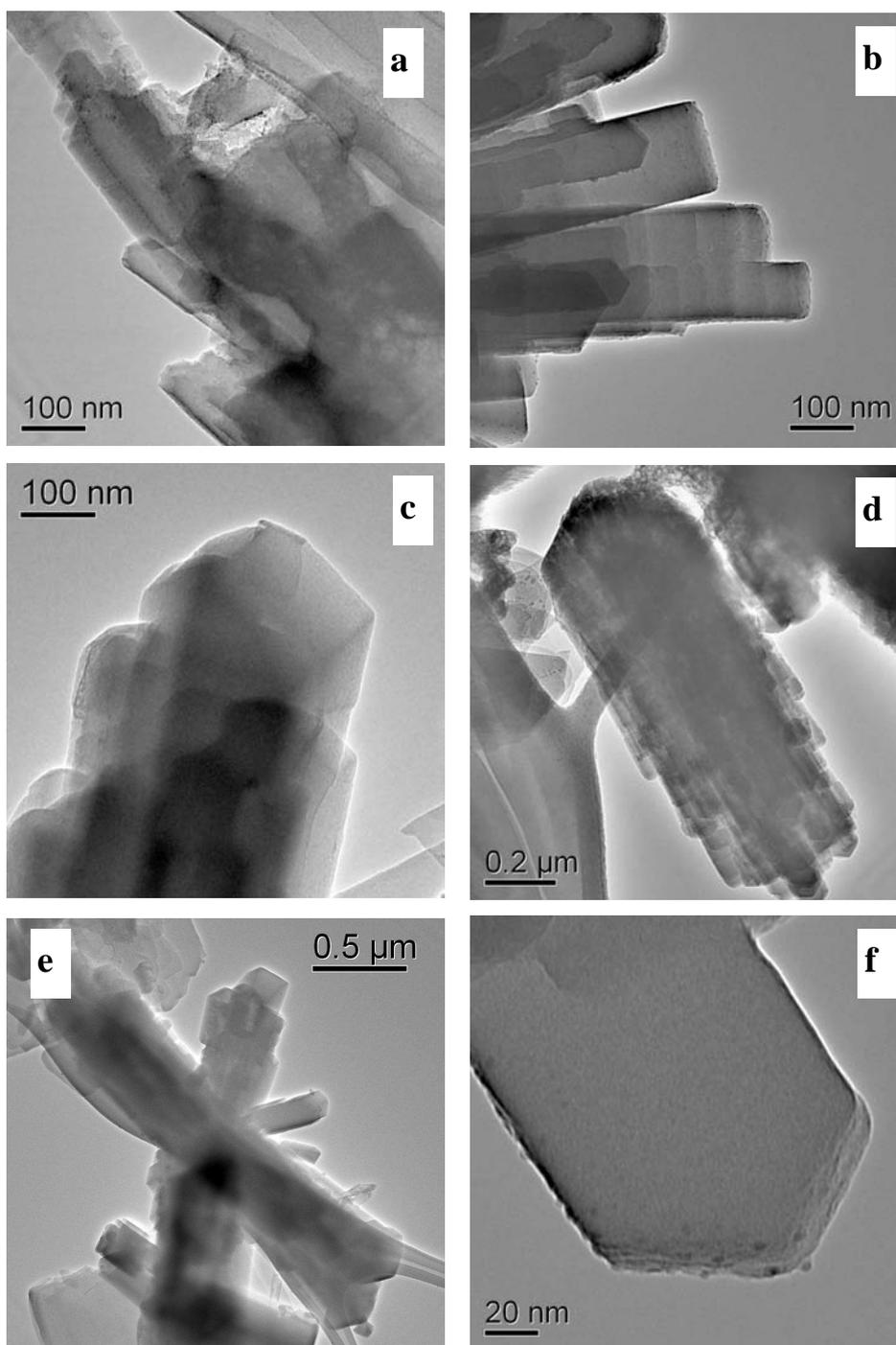
Assim como na maioria das imagens representadas na figura 70, as partículas representadas na figura 71 a e b também não apresentam bordas definidas.

Através das imagens representadas na figura 72, pode-se perceber que as partículas com morfologia com bordas menos definidas, apresentam padrões de difração de elétrons típicos de polícristais. Já as imagens com borda definida, apresentam padrões de difração de elétrons típicos de amostras compostas por monocristais (figura 72 c, 72 e e 72 f). Observa-se ainda a morfologia característica da ZSM-5 nessas fotos em que se identificaram monocristais.



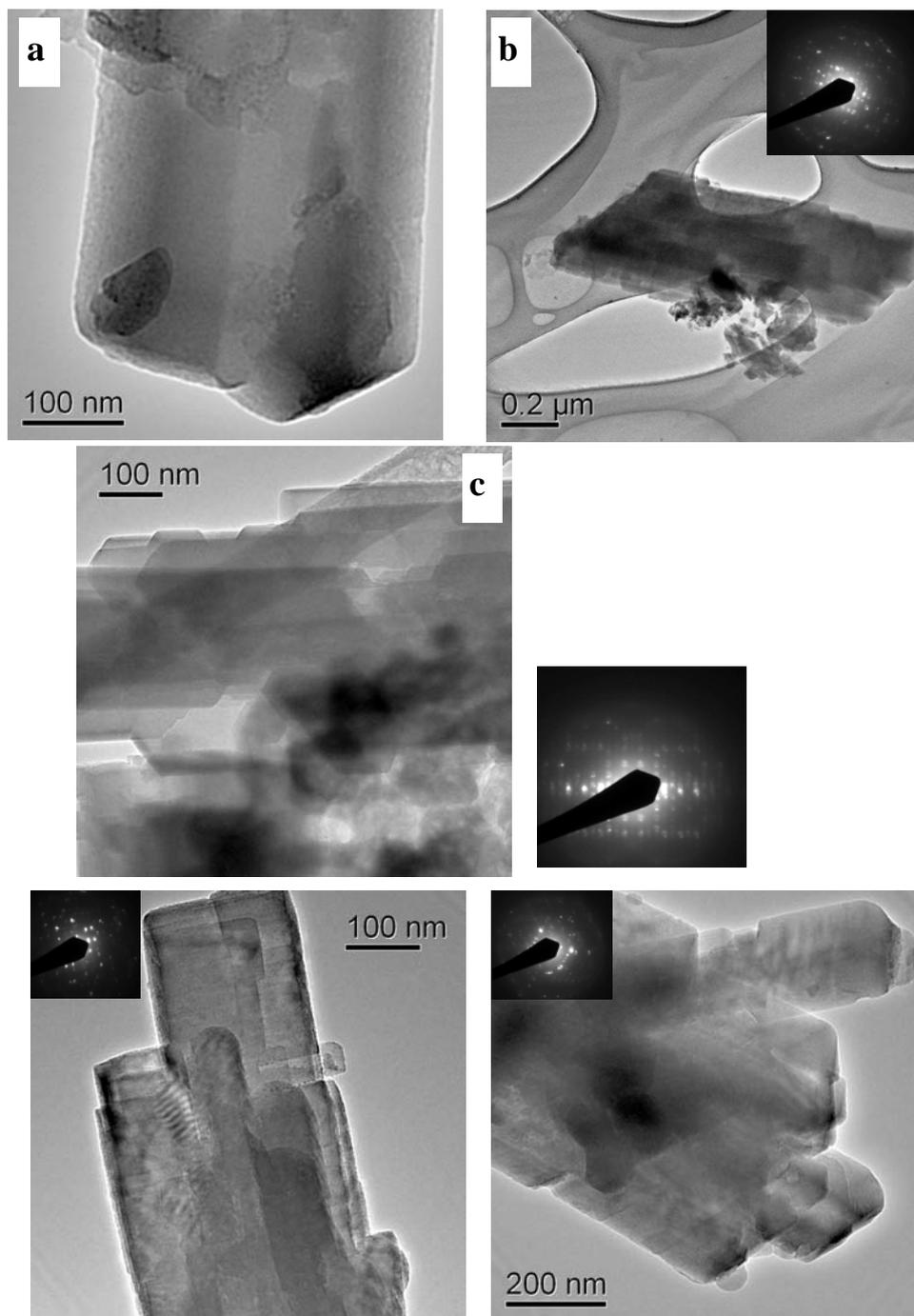
**Figura 72.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de partículas da amostra Z\_2S1 e seus respectivos padrões de difração de elétrons.

Na figura 73 estão representadas imagens referentes à amostra Z\_S1.



**Figura 73.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra Z\_S1.

Pode-se observar que as partículas representadas na figura 73 são de partículas com bordas bem definidas e com morfologia típica da zeólita ZSM-5 conforme citado anteriormente, indicando cristais com alto grau de cristalização.

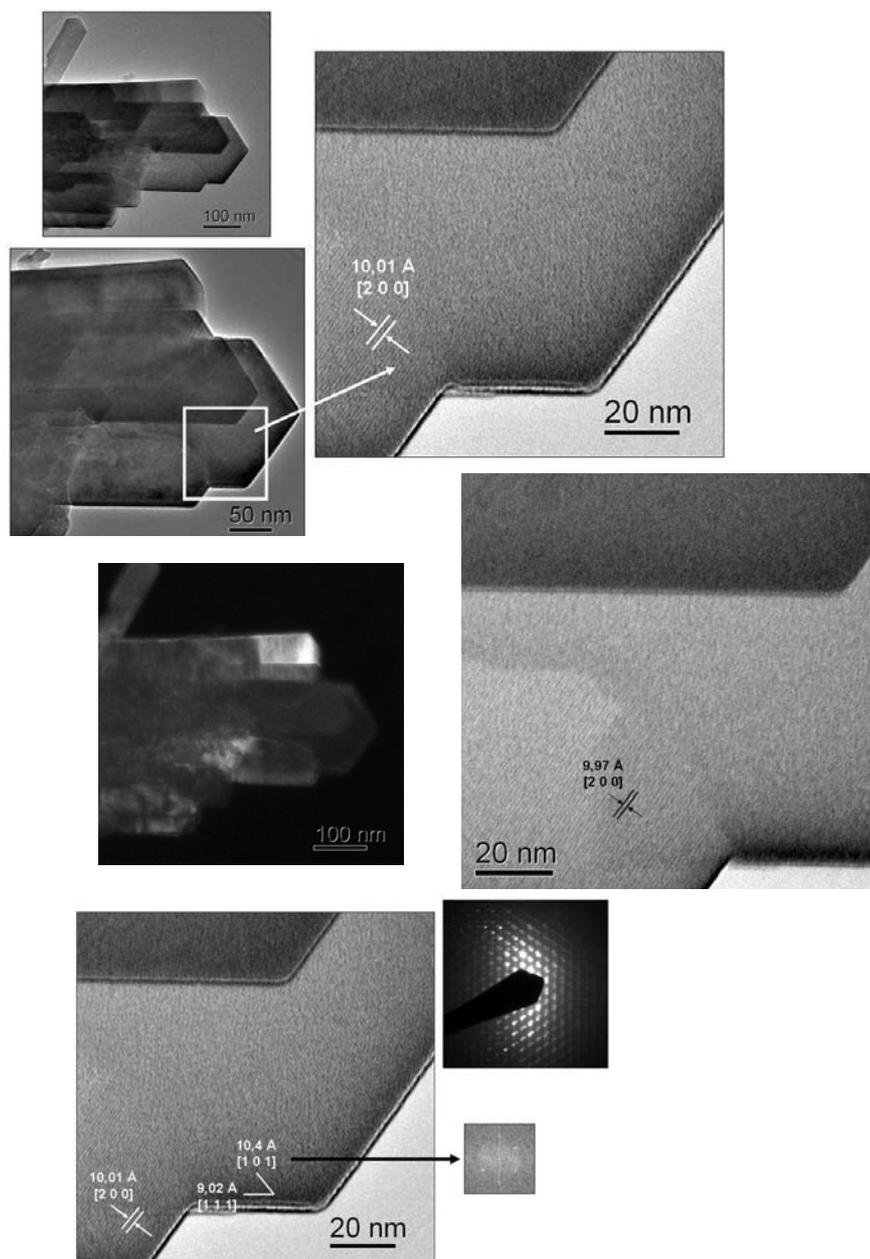


**Figura 74.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de partículas da amostra Z\_S1 e seus respectivos padrões de difração de elétrons.

As partículas representadas na figura 74 possuem a mesma morfologia das partículas representadas na figura 73. Aqui se observam cristais bem formados característicos da zeólita ZSM-5.

Apesar das zeólitas se amorfizarem muito rapidamente em contato com o feixe de elétrons do MET, em uma imagem da amostra Z\_S1 foi possível observar linhas referentes a planos cristalinos. A partir da transformada de Fourier inversa da imagem analisada, através do programa Gatan, foi possível calcular a distância interplanar e, portanto, identificar os planos cristalinos observados.

Na figura 75 estão representadas diversas imagens da partícula analisada.



**Figura 75.** Imagens de alta resolução de um cristal da amostra Z\_S1.

Foram observados os planos [2 0 0], [1 0 1] e [1 1 1] referentes à zeólita ZSM-5. Os valores das distâncias interplanares observadas estão coerentes com a ficha catalográfica da zeólita ZSM-5 da *International Zeolite Association*.

Morales-Pacheco e col. (2007) realizaram a mesma análise em amostras de ZSM-5 preparadas e obtiveram valores semelhantes.

No capítulo Revisão Bibliográfica (item 2.6) está relatado o mecanismo de cristalização proposto por Van Grieken e col. (2000). Assim como esses autores descreveram, as amostras de zeólita ZSM-5 estudadas parecem possuir um mecanismo de cristalização semelhante ao descrito para a zeólita mordenita. Primeiro formam-se partículas com bordas pouco definidas e morfologia próxima a uma esfera. Em uma etapa posterior, após um maior tempo de síntese, há uma transformação em fase sólida e as partículas passam a ter morfologia retangular bem definida. Deve-se ressaltar que a diferença na síntese das duas amostras analisadas foi somente o tempo de síntese. A amostra Z\_2S1 foi preparada em 40 h, enquanto que a amostra Z\_S1 foi preparada em 48 h. Os resultados mostraram a influência dessa variação no tempo, obtendo-se após 48 h uma amostra com cristais bem definidos e com morfologia típica da ZSM-5.