

3 Metodologia Experimental

No desenvolvimento deste trabalho amostras da zeólita MCM-22 foram sintetizadas com a mesma razão molar, variando o tempo do tratamento hidrotérmico e a temperatura para o entendimento da influência destes na cristalização desta zeólita. Foram obtidas dezoito amostras, a princípio somente com tratamento hidrotérmico estático e, em seguida, com tratamento hidrotérmico sob agitação.

3.1. Síntese da zeólita MCM-22 usando tratamento hidrotérmico a 150°C

3.1.1. Reagentes utilizados

Como fonte de silício foi utilizado Aerosil 200, da Degussa Brasil Ltda, hidróxido de sódio (P.A., mín. 99%, Micropérolas, VETEC), aluminato de sódio anidro (Riedel-de-Haën, Al_2O_3 50-56%, Fe_2O_3 máx. 0,05%, Na_2O 40-45%), água deionizada e como direcionador orgânico a hexametilenoimina (Aldrich, 99%HMI).

3.1.2. Procedimentos

- (1) 0,60g de hidróxido de sódio (NaOH) foram dissolvidos em 124,2g de água, sob agitação;
- (2) 0,92g de aluminato de sódio (NaAlO_2) foram adicionados à esta solução, sob agitação magnética pelo tempo necessário para dissolução do sal;
- (3) 7,61g de hexametilenoimina (HMI) foi adicionado a esta mistura;
- (4) 9,23g de sílica (Aerosil 200) foi adicionada lentamente à esta solução, agora sob agitação mecânica;
- (5) O gel foi envelhecido à temperatura ambiente por 30 minutos;
- (6) Depois de ter seu pH medido, o gel foi transferido para a autoclave e deixado na estufa, durante 7 dias, a uma temperatura de 150°C.

- (7) Após o tratamento hidrotérmico, separou-se a água-mãe do material e mediu-se o pH. Em seguida, o material foi lavado com água destilada até atingir pH final próximo a 8,0.
- (8) O produto foi transferido para uma placa de Petri e levado à estufa numa temperatura de aproximadamente 60-70°C para secar.
- (9) Depois de seco, o material foi classificado em peneiras de 250mm de abertura, sendo depois guardados em frascos hermeticamente fechados.

Em seguida, o material foi submetido às caracterizações e/ou calcinação. Esta amostra foi nomeada como MCM-22 I. As quantidades usadas representam uma composição molar de 2,7 Na₂O: Al₂O₃: 30 SiO₂ : 1347 H₂O : 15 HMI. Neste trabalho experimental, a composição molar de todas as amostras foi mantida a mesma para verificação da influência da temperatura, do tempo e da agitação.

3.2. Síntese da zeólita MCM-22 usando tratamento hidrotérmico sob agitação a 150°C

3.2.1. Reagentes Utilizados

Foram utilizados os mesmo reagentes da síntese anterior (3.1.1).

3.2.2. Procedimentos

Neste caso, foi utilizado o mesmo procedimento da síntese anterior (3.1.2), com variação do tratamento hidrotérmico, agora realizado sob agitação à 60rpm, numa estufa giratória (Roller Oven Modelo 704ES, Fann Instrument Company) à temperatura de 150°C.

Esta amostra foi nomeada como MCM-22 II.

3.3. Síntese da zeólita MCM-22 usando tratamento hidrotérmico a 215°C

3.3.1. Reagentes Utilizados

Foram utilizados os mesmo reagentes da síntese anterior (3.1.1).

3.3.2. Procedimentos

O mesmo procedimento anterior (3.1.2) foi adotado, porém, para investigar a influência do tempo, as amostras foram sintetizadas com 5, 7, 9, 11 e 14 dias de tratamento hidrotérmico em estático a uma temperatura de 215°C.

As amostras foram nomeadas, respectivamente, como: MCM-22 III, MCM-22 IV, MCM-22 V, MCM-22 VI e MCM-22 VII.

3.4. Síntese da zeólita MCM-22 usando tratamento hidrotérmico sob agitação a 215°C

3.4.1. Reagentes Utilizados

Foram utilizados os mesmos reagentes da síntese anterior (3.1.1).

3.4.2. Procedimentos

O mesmo procedimento anterior (3.1.2) foi adotado. Porém, esta síntese foi realizada sob agitação, 60rpm, com uma duração no tratamento hidrotérmico de quatro dias. A amostra foi nomeada como Amostra VIII.

Para um melhor entendimento, os parâmetros de síntese das amostras deste trabalho podem ser observados na tabela 2.

Tabela 2 – Condições de síntese da zeólita MCM-22.

AMOSTRAS	AGITAÇÃO	TEMPO (dias)	TEMPERATURA (°C)
MCM-22 I	-	7	150
MCM-22 II	60rpm	7	150
MCM-22 III	-	5	215
MCM-22 IV	-	7	215
MCM-22 V	-	9	215
MCM-22 VI	-	11	215
MCM-22 VII	-	14	215
MCM-22 VIII	60rpm	4	215

3.5. Calcinação

A calcinação do precursor laminar dá lugar à formação da zeólita. Para a calcinação da zeólita MCM-22 uma calcinação mais lenta e com patamares é

recomendada, pois ajuda na boa condensação das lâminas além de uma boa e gradual eliminação do direcionador e de águas.

As amostras recém-sintetizadas foram calcinadas num forno vertical, utilizando o programa de temperaturas, como pode ser visto na Figura 13, utilizando ar sintético com uma vazão de 0,83mL/s.

O precursor também poderia ser calcinado a 580°C por apenas 3 horas, porém, a MCM-22 resultante seria menos cristalina.

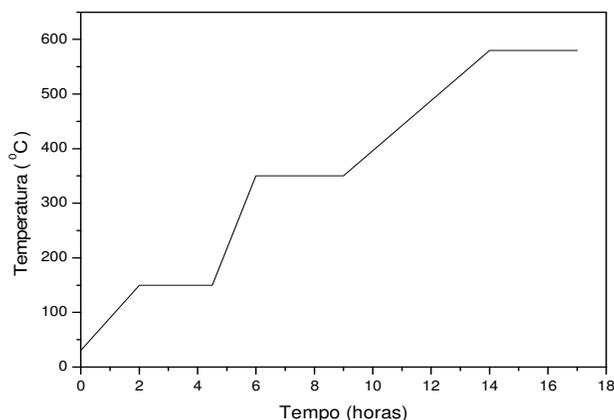


Figura 13 - Programa de temperaturas utilizado para a calcinação do precursor lamelar da MCM-22.

3.6. Caracterizações físico-químicas das amostras

As técnicas analíticas relacionadas a seguir, foram utilizadas para caracterizar as amostras das zeólitas sintetizadas.

3.6.1. Difração de Raio-X

As técnicas de difração de Raio-X são muito utilizadas na identificação de estruturas cristalinas, na determinação de constantes da rede, tamanho médio das partículas, grau e forma de cristalinidade. No caso de materiais laminares, os difratogramas de raios-X permitem determinar a distância interlamelar (d_{001}) e sua variação, devido à troca com moléculas compensadoras de carga.

Neste trabalho, as amostras foram caracterizadas antes e depois de calcinar, para identificar sua estrutura e cristalinidade. O equipamento usado foi um difratômetro SIEMENS, modelo D-5000, com radiação CuK- α na tensão de

40kV e corrente de 30mA; com o ângulo 2θ percorrido de $1,5^\circ$ a 40° , com passo de $0,02^\circ 2\theta/s$.

A análise dos difratogramas foi realizada com o programa TOPAS, empregando o método de Rietveld com parâmetros fundamentais⁵⁵. A qualidade do ajuste foi avaliada pelo índice ponderado do ajuste padrão de difração (R_{wp}) e pelo índice de qualidade do ajuste (gof- *goodness of fit*).

Através do refinamento, o grau de cristalinidade também pôde ser calculado, através da seguinte relação:

$$\% \text{ Cristalinidade} = \frac{\text{Intensidade de todos os picos cristalinos}}{\text{Intensidade de todos os picos (incluindo amorfos)}}$$

3.6.2. Composição Química

Foi determinada a composição química de cada amostra calcinada pelo espectrômetro de absorção atômica por chama da Spectra AA 200. Os elementos medidos foram silício e alumínio.

A metodologia utilizada para a abertura das amostras foi a seguinte: sobre 0,1g da amostra foi adicionada 2,5mL de HF (P.A., 48%, VETEC) e 1,0mL de água régia [HNO_3 (P.A., 65%, VETEC) + HCl (P.A., 36,5-38,0%, ISOFAR)]. Em seguida o recipiente contendo a amostra com os reagentes foi colocado em banho-maria a 80°C , por 60 minutos. Concluída a abertura, o volume foi completado a 50mL.

3.6.3. Área Específica Total (BET)

Medidas de adsorção física de um gás inerte sobre a superfície interna de um sólido podem fornecer informações valiosas sobre a natureza do sistema de poros. Experimentalmente, mede-se a quantidade de gás adsorvido por uma amostra do sólido enquanto se varia a pressão parcial do gás mantendo-se o sistema a temperatura constante. O gráfico obtido é chamado de isoterma. O ponto de equilíbrio da adsorção física é rapidamente alcançado e reversível, sendo possível remover o gás pelo simples abaixamento da pressão. Nas análises de adsorção podem ser empregados diversos adsorbatos, sendo mais utilizados nitrogênio e argônio. Por meio de dados de adsorção/dessorção de N_2 ,

foram determinadas áreas específicas, volume e diâmetros dos poros das amostras calcinadas.

O equipamento utilizado para estas determinações foi um ASAP 2010, da Micromeritics, sendo o gás nitrogênio usado como adsorbato. Foi realizado um pré-tratamento nas amostras a 400°C sob vácuo por aproximadamente 5 horas, tendo em vista eliminar eventuais impurezas adsorvidas. A área específica e o volume de poros foram determinados pelo método BET e a distribuição do volume de poros foi obtida pelo método t-plot.

3.6.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é a técnica mais adequada para o estudo da morfologia e da distribuição de tamanho de partícula nos cristais dos materiais empregados no presente trabalho. O método de preparação das amostras utilizado consiste em pulverizar a amostra sobre uma pequena seção de fita adesiva de dupla face aderida ao porta-amostra. Dessa maneira, assegura-se um fino recobrimento. Como as amostras não são condutoras, metalizou-se a superfície das mesmas para assegurar suficiente condutividade e evitar que se carregue a superfície das amostras, com conseqüente deterioração da qualidade da imagem. A metalização realizou-se mediante a técnica de metalização a vácuo, recobrindo as amostras com uma fina camada de ouro. As fotografias foram realizadas em um microscópio Zeiss, modelo DSM960, e a metalização no equipamento Sputter Coater, modelo SCD 050, fabricante Balzers.

As micrografias foram realizadas nas amostras MCM-22 II, MCM-22 III e MCM-22 VII.

3.6.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para que fosse feita a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), as amostras foram submetidas ao ultrassom usando álcool isopropílico (P.A., mín.99,5%, VETEC) para dispersar as partículas. Depois, as partículas foram gotejadas num porta-amostra de cobre (110mm, #5) e, depois de secas, foram mantidas em frascos hermeticamente fechados para serem analisadas.

Para a análise, foi utilizado o microscópio JEOL, modelo JEM-2010 e voltagem de aceleração de 200KV. A amostra analisada foi a MCM-22 V.

3.6.6. Espectroscopia no Infravermelho

Para a caracterização por espectroscopia de infra-vermelho médio, as amostras foram pastilhadas com KBr (Riedel-de-Haën), usando-se aproximadamente 1% de massa da amostra nessa mistura. As análises foram realizadas num espectrofotômetro da Thermo Electron Corporation, Nicolet Nexus 470FT-IR, com acumulação de 120 varreduras, com resolução de 4cm^{-1} , em todas as amostras.

3.6.7. Ressonância Magnética Nuclear

A ressonância magnética nuclear é um método espectrométrico, não destrutivo, baseado na absorção de energia na região de radiofrequência. A absorção é função de determinados núcleos da molécula. O espectro de RMN constitui-se no registro gráfico das frequências dos picos de absorção contra suas intensidades. Foram feitas análises de RMN ^{27}Al e ^{29}Si no estado sólido com o objetivo de se determinar os tipos de alumínio presentes e a razão Si/Al. As amostras analisadas foram a MCM-22 II e a MCM-22 V. O equipamento utilizado foi o Varian INFINITY-PLUS-400 equipado com sondas VT CP/MAS de 4mm e 7,5mm específicas para amostras sólidas e utilizadas para observação de ^{27}Al e ^{29}Si , respectivamente.

As condições experimentais estão indicadas abaixo:

^{27}Al MAS

Frequência: 104,2MHz

Pulso: 1,0us ($180^\circ/20$)

Intervalo entre pulsos: 0,3s

Número de transientes: 5000

Rotor: 4mm (zircônia)

Velocidade de rotação no MAS: 10000Hz

PROCESSAMENTO:

Linebroadening (LB): 100Hz

Referência: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0ppm)

^{29}Si MAS

Frequência: 79,20MHz

Janela Espectral: 50000Hz

Tempo de Aquisição: 20,4s

Pulso: 90° (5.0 μ s)

Intervalo entre pulsos: 20s

Número de transientes: 500

Velocidade de rotação no MAS: 5000Hz

PROCESSAMENTO:

Linebroadening (LB): 100Hz

Referência: caulim (-91,5ppm)