

4 Resultados e Discussão

4.1. Difração de Raios-X com refinamento de Rietveld

A seguir são apresentados os resultados de difração de raios-X das amostras preparadas. A partir deste, foi feito o refinamento de Rietveld para identificar as fases cristalinas presentes.

4.1.1. Amostra MCM-22 I

Esta amostra foi realizada sob tratamento hidrotérmico sem agitação a uma temperatura de 150°C durante 7 dias.

Ela não apresentou cristalinidade (Figura 14), mesmo após o processo de calcinação (Figura 15). Isto foi atribuído ao fato da síntese ter sido realizada sob condição estática, uma vez que os parâmetros de síntese, tais como composição molar do gel de síntese, temperatura e duração do tratamento hidrotérmico, foram exatamente os mesmos para a amostra MCM-22 II, a qual apresentou cristalinidade.

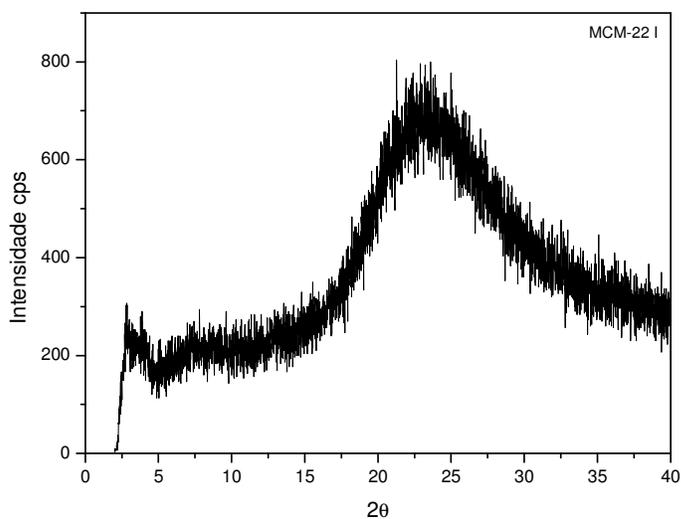


Figura 14 - Difratograma de raios-X da amostra MCM-22 I recém-preparada.

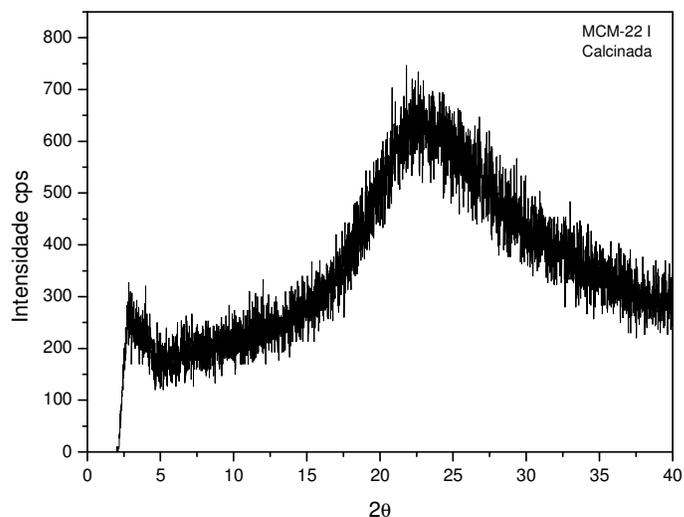


Figura 15 - Difratoograma de raios-X da amostra MCM-22 I calcinada.

4.1.2. Amostra MCM-22 II

Esta amostra foi sintetizada nas mesmas condições de síntese anterior. Porém, agora o tratamento hidrotérmico foi realizado sob agitação.

Diferentemente do primeiro resultado, esta amostra apresenta cristalinidade.

Verifica-se que a reflexão característica na direção (002) da MCM-22 precursora (Figura 16), na distância interplanar de $13,3\text{\AA}$ ($2\theta \sim 6,6^\circ$, Cu $K\alpha$), desapareceu depois da calcinação (Figura 17). De acordo com a literatura ⁴¹ acredita-se que o pico correspondente ao plano (002) se tornaria pontiagudo e se sobreporia ao plano (100), $2\theta \sim 7,2^\circ$, após a calcinação. O deslocamento do plano (002) para 2θ maior e seu afinamento indica a ordem das lâminas ao longo do eixo c ⁴⁰.

Uma análise de caráter quantitativo foi feita através do refinamento da difração de raios-X da amostra calcinada (Figura 18).

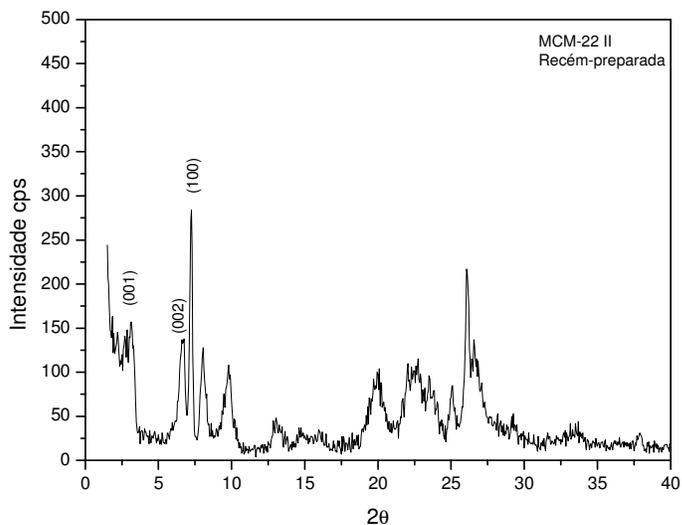


Figura 16 - Difratoograma de raios-X da amostra MCM-22 II recém-preparada.

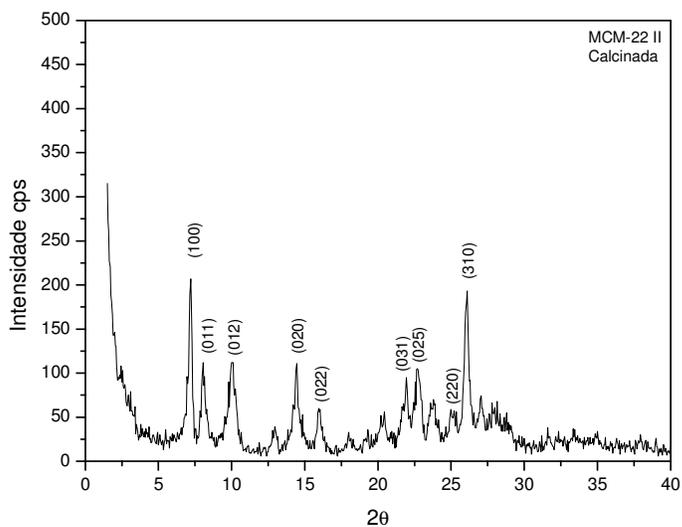


Figura 17 - Difratoograma de raios-X da amostra MCM-22 II calcinada.

Para um resultado confiável, o índice de qualidade do ajuste (*goodness of fit*) deve estar entre 1,5 e 2,5. Para esta amostra o índice foi de 1,96. Nesta análise, foram identificadas três fases: MCM-22, Ferrierita-Immm (ortorrômbica de corpo centrado) e quartzo com as seguintes porcentagens 72, 17 e 11%, respectivamente.

Os parâmetros de rede calculados para a fase da MCM-22 estão de acordo com a literatura¹⁷ sendo determinados como $a = 14,27\text{Å}$ e $c = 24,92\text{Å}$.

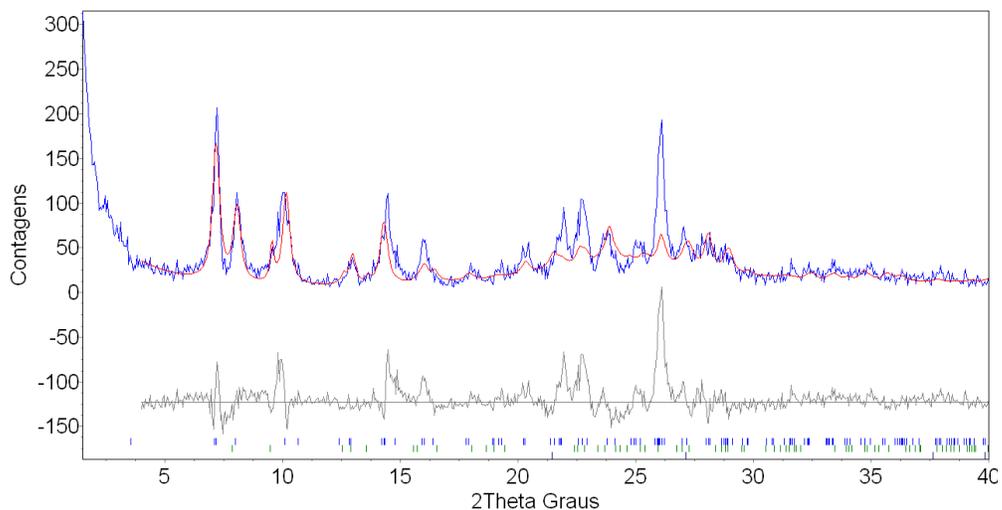


Figura 18 - Refinamento do difratograma de raios-X da amostra MCM-22 II calcinada.

O tamanho do cristalito, calculado através do refinamento para a fase MCM-22 foi de 26,5nm.

4.1.3. Amostra MCM-22 III

A amostra MCM-22 III foi sintetizada sob tratamento hidrotérmico estático a 215°C, durante 5 dias. Esta amostra apresenta uma difração de raios-X com parte cristalina e parte amorfa presentes.

Após o processo de calcinação, a amostra ainda apresentou características de um material amorfo. Pode-se concluir que a síntese ainda estava no início, com pequenos cristais.

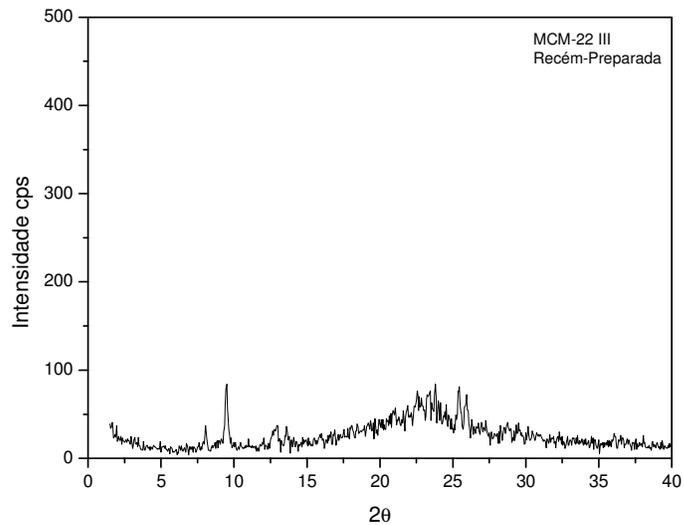


Figura 19 - Difratoograma de raios-X da amostra MCM-22 III recém-preparada.

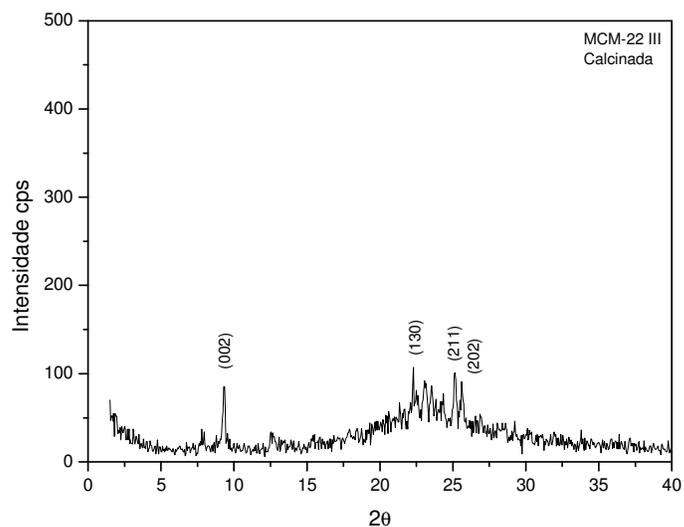


Figura 20 - Difratoograma de raios-X da amostra MCM-22 III calcinada.

Através do refinamento de Rietveld, mesmo a síntese estando na sua fase inicial nenhum traço da zeólita MCM-22 foi encontrado (Figura 21).

O grau de cristalinidade foi aproximadamente 13%, ou seja, pode ser considerada uma amostra quase amorfa, devido ao pouco tempo para que se formassem as fases cristalinas em maior quantidade.

O índice de qualidade do ajuste foi de 1,18. As fases cristalinas encontradas para esta amostra foram ferrierita e ZSM-5, com porcentagens de 92 e 8%, respectivamente. O tamanho do cristalito da fase ferrierita foi de 87,7nm. A maior porcentagem de ferrierita se deve ao tratamento hidrotérmico estático que favorece a cristalização desta zeólita.

A presença da zeólita ZSM-5 ocorreu em função da perda de água ocorrida durante a síntese, devido a problemas de vedação das autoclaves, levando a uma composição de gel provavelmente diferente.

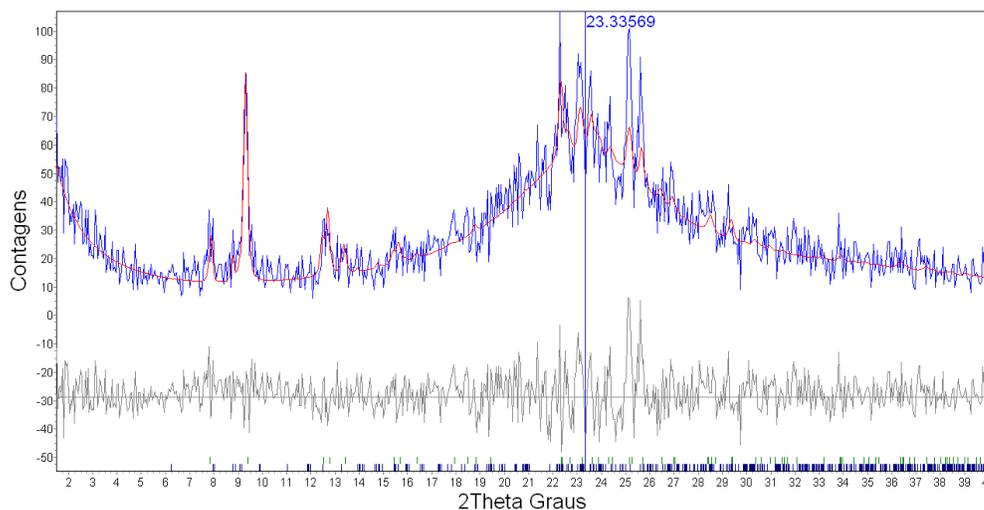


Figura 21 - Refinamento do difratograma de raios-X da amostra MCM-22 III calcinada.

4.1.4. Amostra MCM-22 IV

A duração do tratamento hidrotérmico foi de 7 dias a temperatura de 215°C. De um modo geral, todas as amostras sintetizadas sob tratamento hidrotérmico estático apresentam ferrierita e ZSM-5 em sua composição, além de algumas outras, em porcentagens menos significativas.

Pode-se observar na Figura 22 o pico presente em $2\theta \sim 6,6^\circ$. Porém, após o processo de calcinação, o pico continua (Figura 23), confirmando que o material, mesmo que cristalino e com picos em posições parecidas, não seria uma zeólita MCM-22.

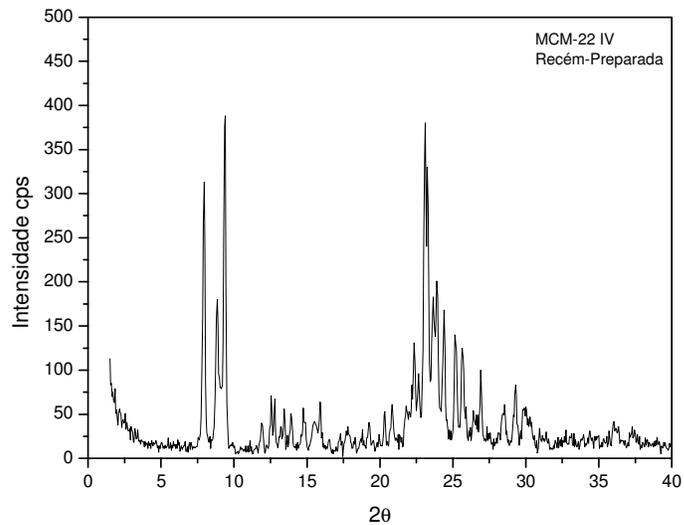


Figura 22 - Difratoograma de raios-X da amostra MCM-22 IV recém-preparada.

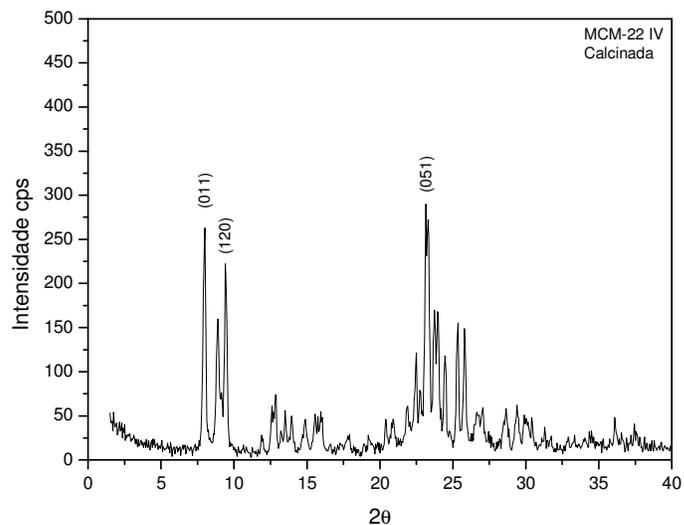


Figura 23 - Difratoograma de raios-X da amostra MCM-22 IV calcinada.

Como descrito anteriormente, as fases presentes nesta amostra foram as zeólitas ferrierita e ZSM-5 numa percentagem de 43 e 57%, respectivamente (Figura 24). O índice de qualidade do ajuste de Rietveld foi de 1,81.

Nesta amostra é provável que a autoclave não tenha sido fechada completamente, perdendo muita água durante o tratamento hidrotérmico, favorecendo uma maior percentagem da fase da zeólita ZSM-5, já que Corma⁴⁴

mostrou que a ZSM-5 é favorecida em condições de baixa porcentagem de água a partir da composição de gel e condições de síntese utilizadas neste trabalho.

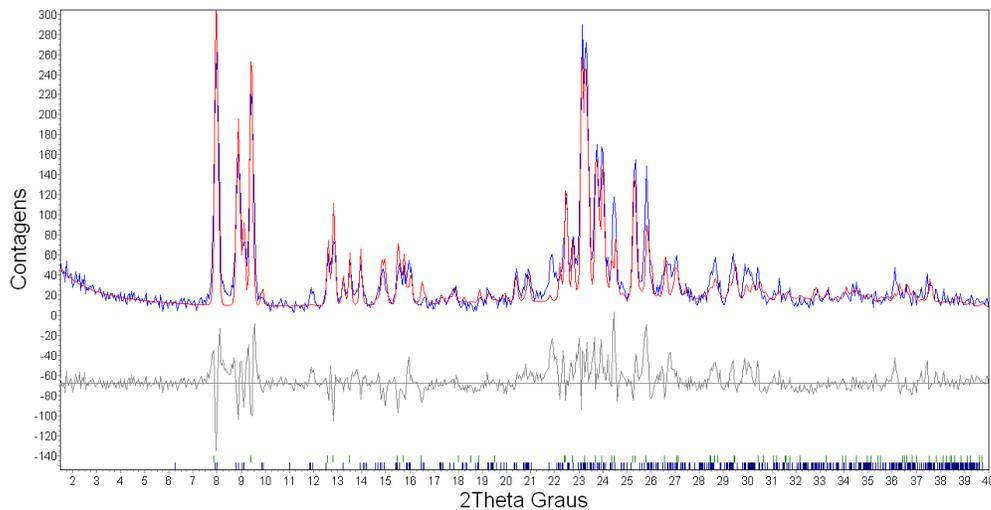


Figura 24 - Refinamento do difratograma de raios-X da amostra MCM-22 IV calcinada.

4.1.5. Amostra MCM-22 V

Esta amostra foi obtida com 9 dias de síntese, sob tratamento hidrotérmico estático a temperatura de 215°C. Assim como a amostra anterior, esta também apresenta o pico em $2\theta \sim 6,6^\circ$ antes de calcinar, como pode ser visto na Figura 25. Porém, após a calcinação o pico ainda continua presente no difratograma (Figura 26), evidenciando um material cristalino, que não seria a MCM-22.

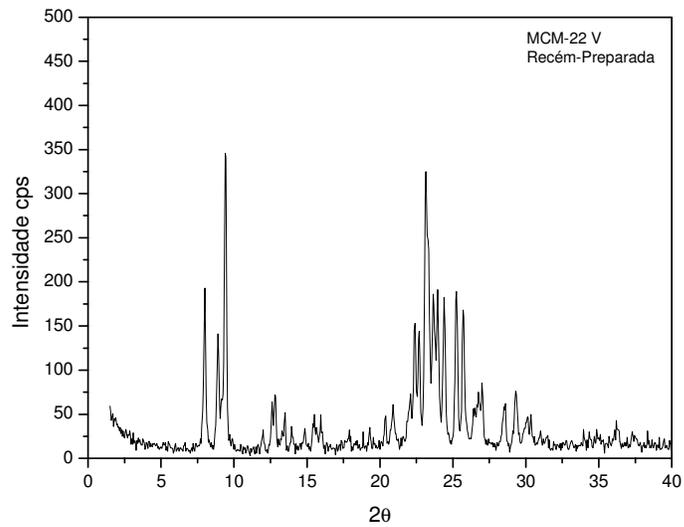


Figura 25 - Difratoograma de raios-X da amostra MCM-22 V recém-preparada.

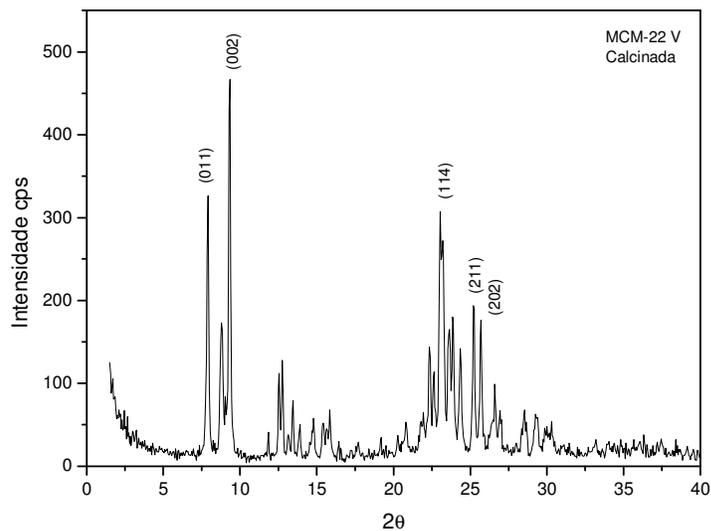


Figura 26 - Difratoograma de raios-X da amostra MCM-22 V calcinada.

Para o resultado do refinamento de Rietveld, um índice de 1,87 foi encontrado. Novamente as duas fases identificadas foram as zeólitas ferrierita e ZSM-5 (Figura 27), sendo que desta vez a predominante foi a ferrierita com 68%.

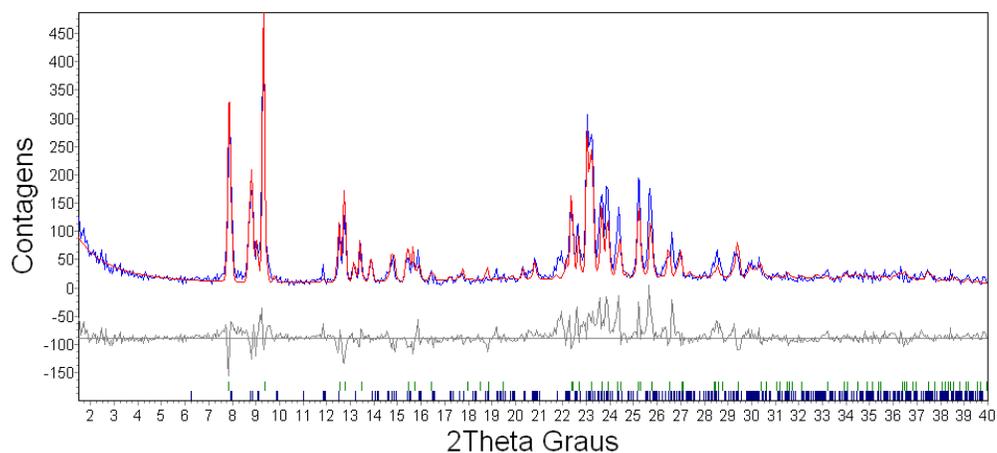


Figura 27 - Refinamento do difratograma de raios-X da amostra MCM-22 V calcinada.

4.1.6. Amostra MCM-22 VI

Esta amostra foi obtida com 11 dias de síntese, sob tratamento hidrotérmico estático a temperatura de 215°C. A amostra apresenta fase cristalina antes (Figura 28) e após calcinação (Figura 29), como as duas anteriores.

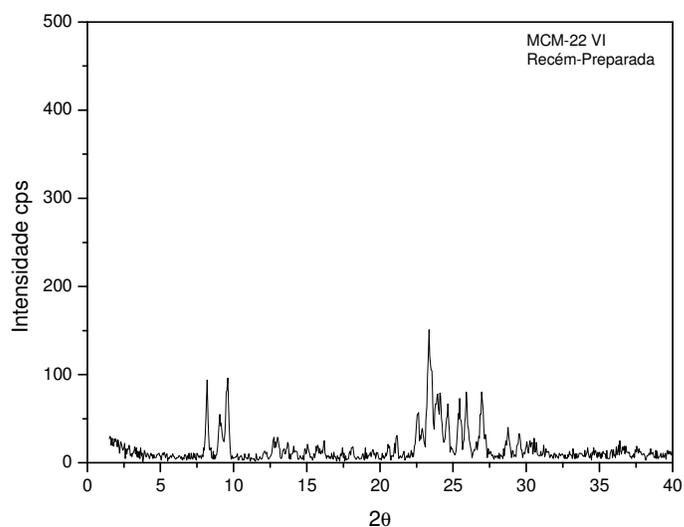


Figura 28 - Difratograma de raios-X da amostra MCM-22 VI recém-preparada.

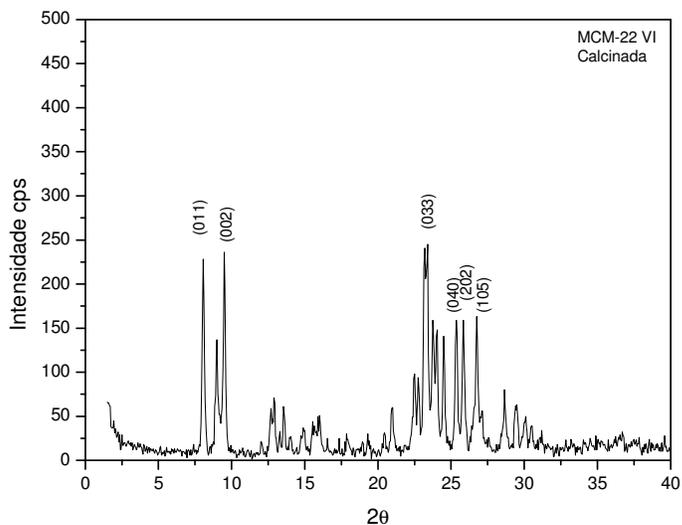


Figura 29 - Difratoograma de raios-X da amostra MCM-22 VI calcinada.

O índice de qualidade do ajuste de Rietveld foi de 2,05. As fases encontradas (Figura 31) para esta amostra foram as zeólitas ferrierita e a ZSM-5, com porcentagens de 96% e 4%, respectivamente. A maior porcentagem de ferrierita se deve ao longo tratamento hidrotérmico estático que favorece a cristalização desta zeólita, já que o seu percentual de ferrierita foi crescendo com o tempo de síntese, como pode ser observado na Figura 30. Exceto a amostra MCM-22 VII, porém, isto está de acordo com a literatura⁴⁴ que relata que a zeólita MCM-22 pode ser obtida como fase pura com 28 dias de tratamento hidrotérmico estático.

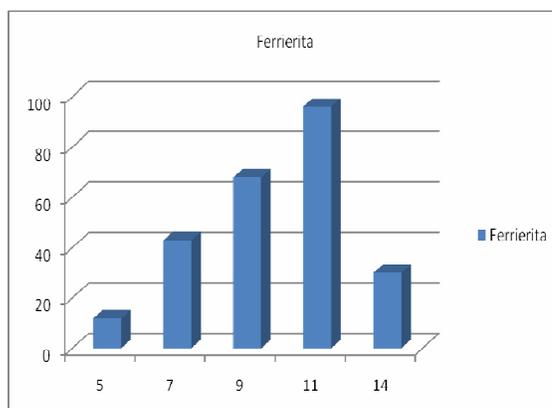


Figura 30- Cristalização da zeólita ferrierita em relação ao tempo de tratamento hidrotérmico utilizado para as sínteses.

Como a zeólita ZSM-5 apareceu num percentual pouco significativo parece que praticamente não houve perda de água durante a síntese.

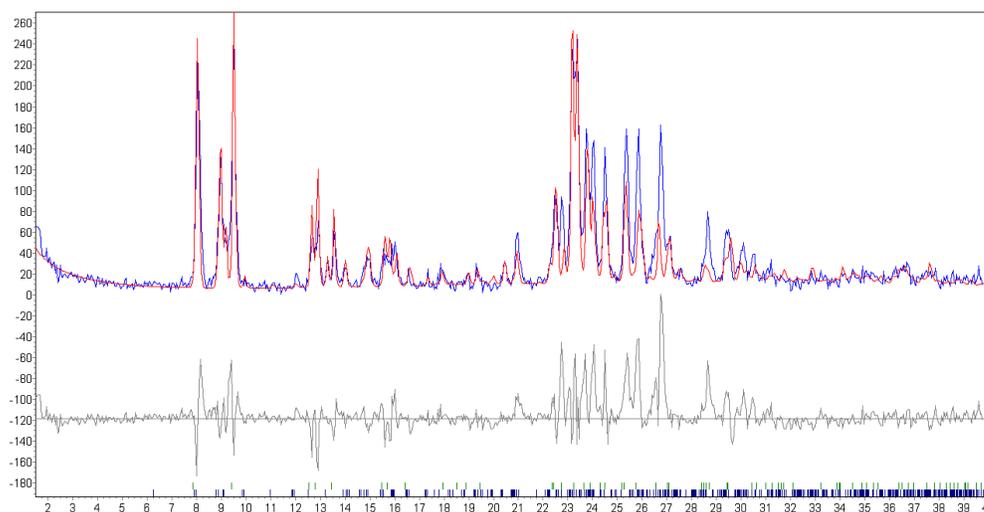


Figura 31 - Refinamento do Difratoograma da Amostra MCM-22 VI calcinada.

4.1.7. Amostra MCM-22 VII

Esta amostra foi obtida com 14 dias de síntese, sob tratamento hidrotérmico estático a temperatura de 215°C. A amostra também apresentou fases cristalinas antes (Figura 32) e após calcinação (Figura 33).

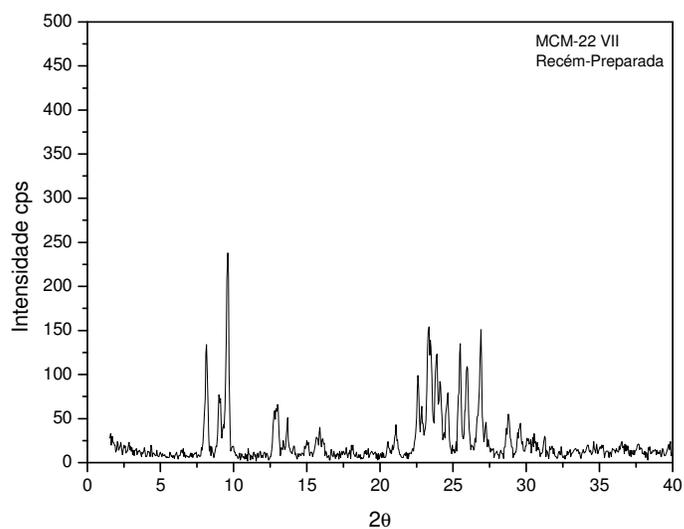


Figura 32 - Difratoograma da amostra MCM-22 VII recém-preparada.

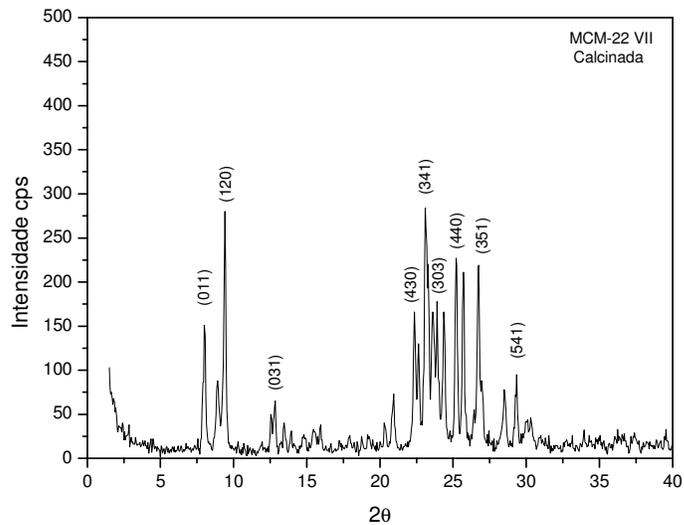


Figura 33 - Difratograma da amostra MCM-22 VII calcinada.

O índice de qualidade do ajuste de Rietveld foi de 2,55. As fases encontradas para esta amostra foram ferrierita-Immm (ferrierita de corpo centrado), ZSM-5, ferrierita-Pnmm (ortorrômbica primitiva) e quartzo com porcentagens de 29, 47, 6 e 18%, respectivamente (Figura 34). A alta porcentagem de ZSM-5 evidencia uma forte perda de água do gel de síntese desta amostra, entretanto, desta vez houve também a cristalização da fase quartzo que não havia sido obtida nas amostras com menores tempos de síntese. O longo tempo de síntese aliado a alta temperatura parece fazer com que a sílica, presente no líquido sobrenadante, se transforme em quartzo.

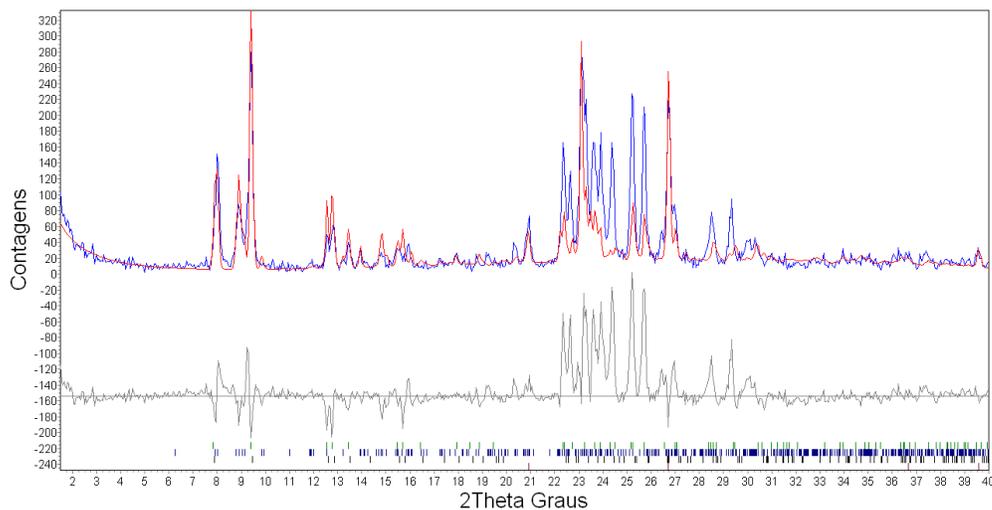


Figura 34 - Refinamento do difratograma da amostra MCM-22 VII calcinada.

4.1.8. Amostra MCM-22 VIII

Esta amostra foi sintetizada com tratamento hidrotérmico sob agitação com apenas quatro dias de síntese. Apesar de estar no início da síntese, esta amostra apresenta material mais cristalino (Figura 35 e Figura 36) do que a sintetizada com cinco dias sob tratamento hidrotérmico estático na mesma temperatura.

Isto deixa evidente a influência da agitação sobre a síntese da zeólita MCM-22.

O índice de qualidade do ajuste de Rietveld foi de 5,09, o que estaria acima da faixa considerada para ter um bom ajuste. Acredita-se que deve haver alguma outra fase além da identificadas. As fases encontradas para esta amostra foram ferrierita-Immm, ZSM-5 e quartzo com porcentagens de 62, 19 e 19%, respectivamente (Figura 37), ou seja, não houve a formação da zeólita MCM-22, mostrando a necessidade de um tempo maior para ela se formar. O tamanho do cristalito encontrado para a fase ferrierita foi de 36,2nm enquanto que para a ZSM-5 o tamanho foi de 50nm.

Com estes resultados pode-se concluir que as zeólitas ferrierita e ZSM-5 são mais facilmente obtidas, enquanto a MCM-22 parece levar um tempo maior para ser formada nas condições de composição química e temperatura usadas neste trabalho.

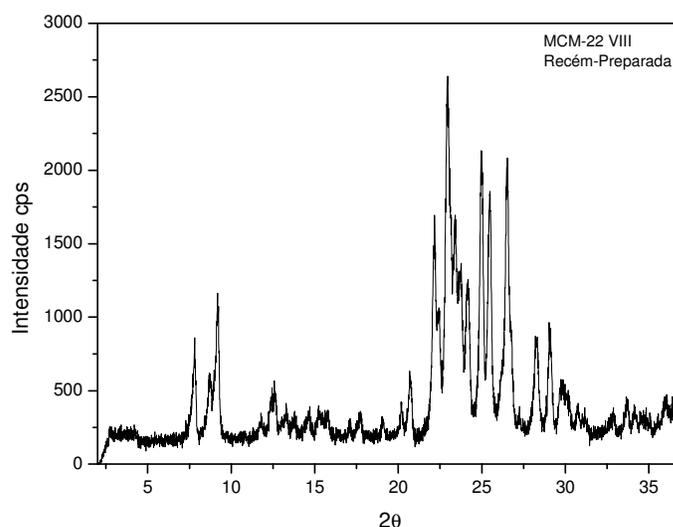


Figura 35 - Difratograma da amostra MCM-22 VIII recém-preparada.

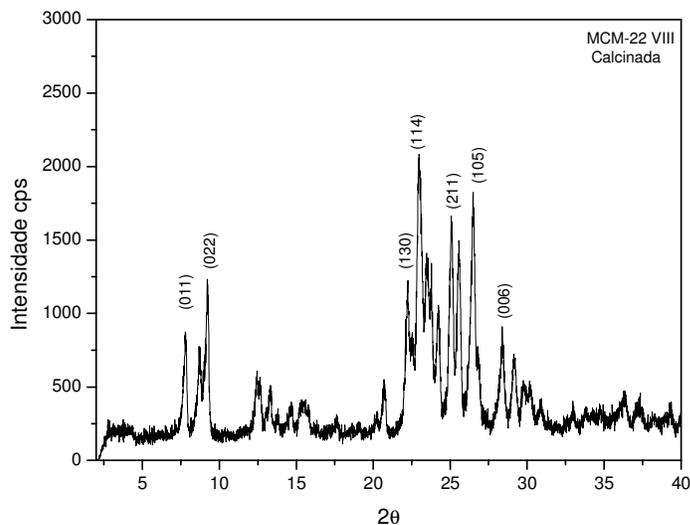


Figura 36 - Difratoograma da amostra MCM-22 VIII calcinada.

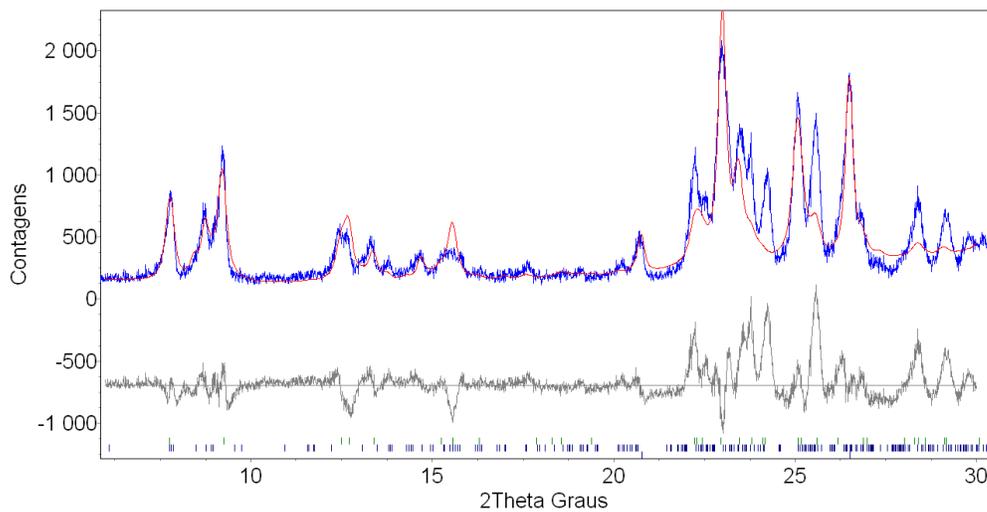


Figura 37 - Refinamento do difratograma da amostra MCM-22 VIII calcinada.

4.2. Composição Química

As quantidades dos reagentes utilizados na síntese representam uma composição molar de 2,7 Na₂O : Al₂O₃ : 30 SiO₂ : 1347 H₂O : 15 HMI.

Os resultados das análises químicas por absorção atômica, mostrados na tabela 3, foram obtidos das amostras sintetizadas relacionadas do item 3.1 ao 3.4. Os valores indicam as composições percentuais mássicas e a razão atômica de Si/Al.

Todas as amostras apresentam uma porcentagem de alumínio superior a esperada (1,5%), como pode ser visto na tabela 3, com exceção da amostra VIII.

Assim como todas as amostras também apresentam uma menor quantidade de silício (42,8%) em relação ao teórico. Isso, provavelmente está ligado ao pH da síntese que mantém a sílica dissolvida na água-mãe. Como no final do tratamento hidrotérmico o pH ainda é muito alto, uma parte da sílica continua dissolvida e é eliminada na filtração do tratamento pós-síntese.

Pode-se observar também pela tabela 3 que houve pouca variação da composição das amostras entre si, mostrando que a preparação apresenta uma boa reprodutibilidade.

Tabela 3 - Composição química das amostras e razão atômica Si/Al.

Amostras	%Si	%Al	Si/Al
MCM-22 I	-	-	-
MCM-22 II	35	2,0	18
MCM-22 III	38	1,8	19
MCM-22 IV	38	1,9	19
MCM-22 V	37	1,8	19
MCM-22 VI	37	1,9	19
MCM-22 VII	38	1,8	19
MCM-22 VIII	38	1,6	22

- amostra amorfa

4.3. Área Específica Total

Todas as amostras foram submetidas a análises para determinação da área específica total, da área externa e do volume de poros presentes na estrutura (tabela 4).

Através do método t-plot, o volume e a área de microporos foram calculados. O volume de mesoporos foi calculado pelo Método Barret-Joyner-Halenda (BJH) e a área específica total foi calculada pelo método BET.

As isotermas, das amostras calcinadas, estão representadas desde a Figura 38 até a Figura 44. De acordo com a classificação IUPAC, as isotermas seriam do tipo IV, que apresentam histereses, apesar de alguma delas se aproximarem muito do tipo I, representativo dos materiais microporosos.

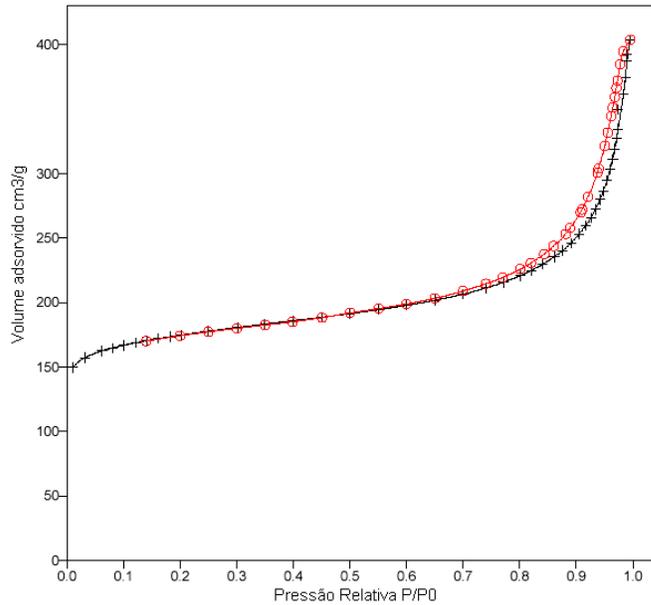


Figura 38 – Isotherma relativa à amostra MCM-22 II.

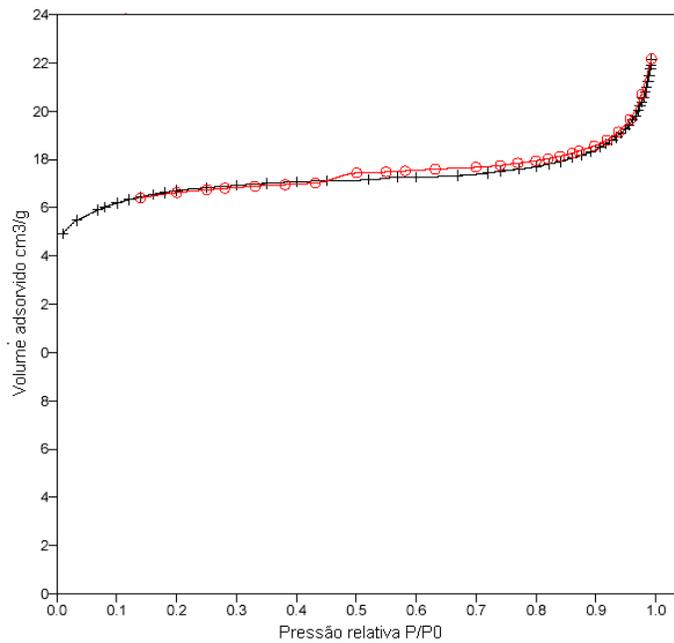


Figura 39 - Isotherma relativa à amostra MCM-22 III.

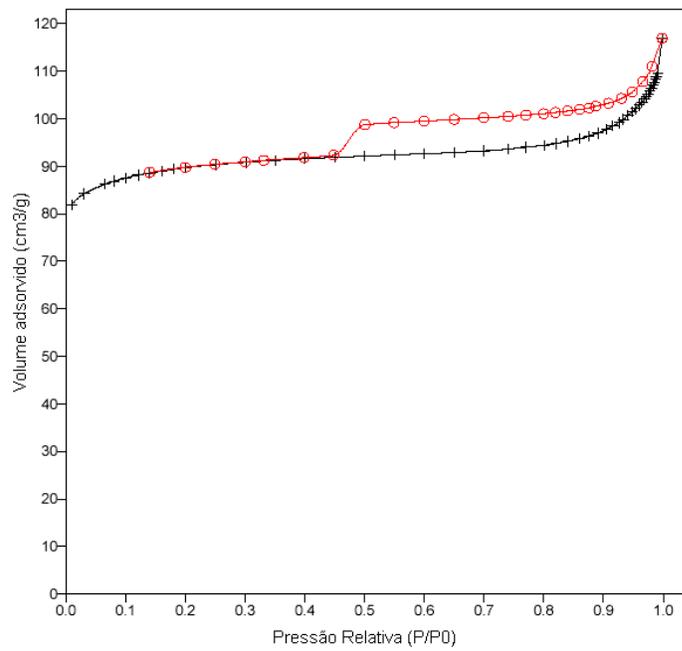


Figura 40 - Isotherma relativa à amostra MCM-22 IV.

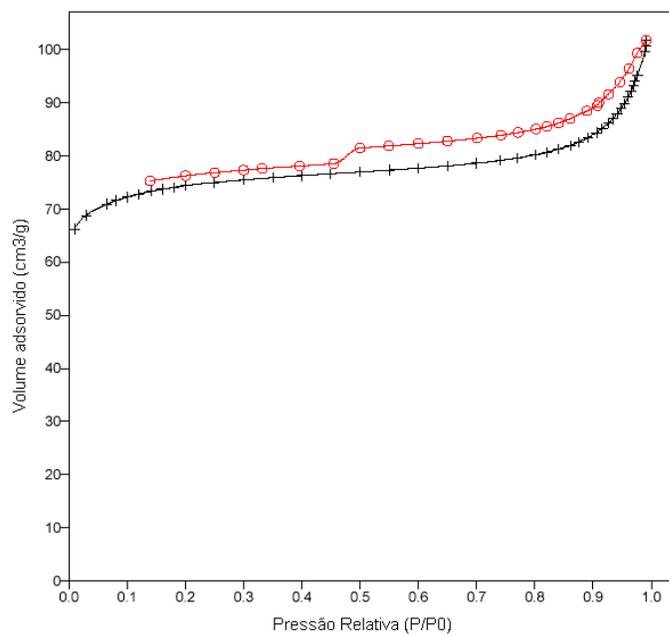


Figura 41 - Isotherma relativa à amostra MCM-22 V.

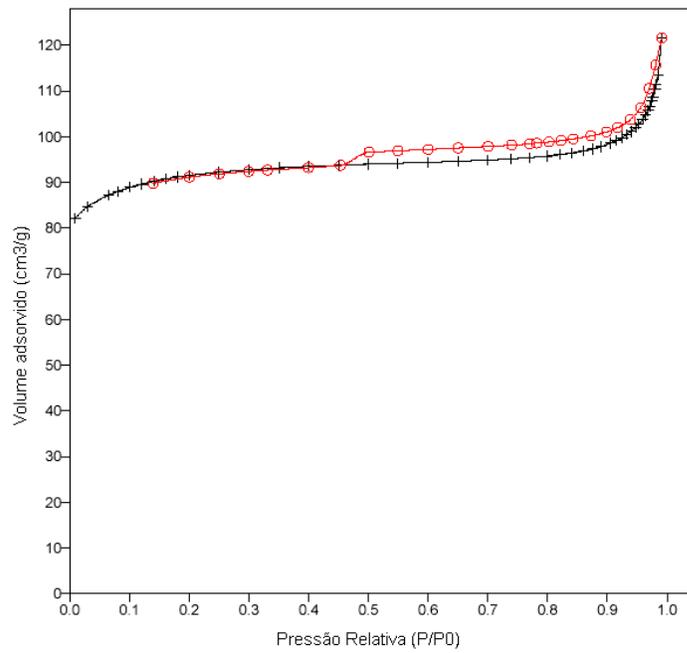


Figura 42 - Isotherma relativa à amostra MCM-22 VI.

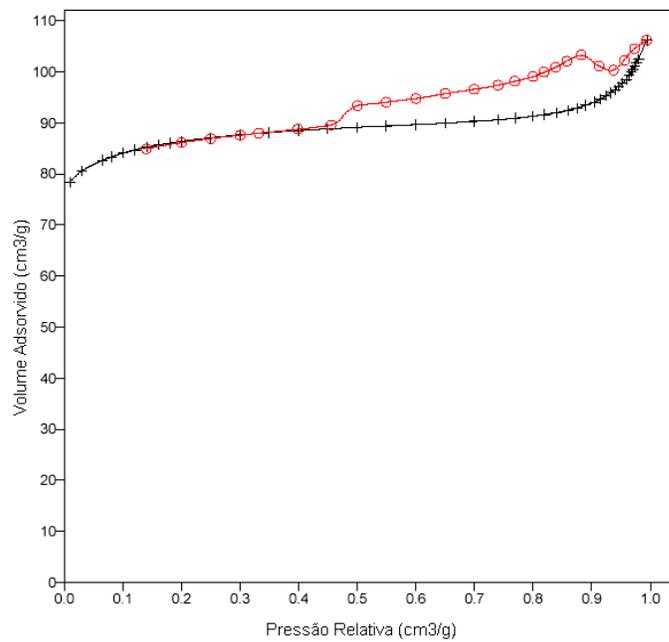


Figura 43 - Isotherma relativa à amostra MCM-22 VII.

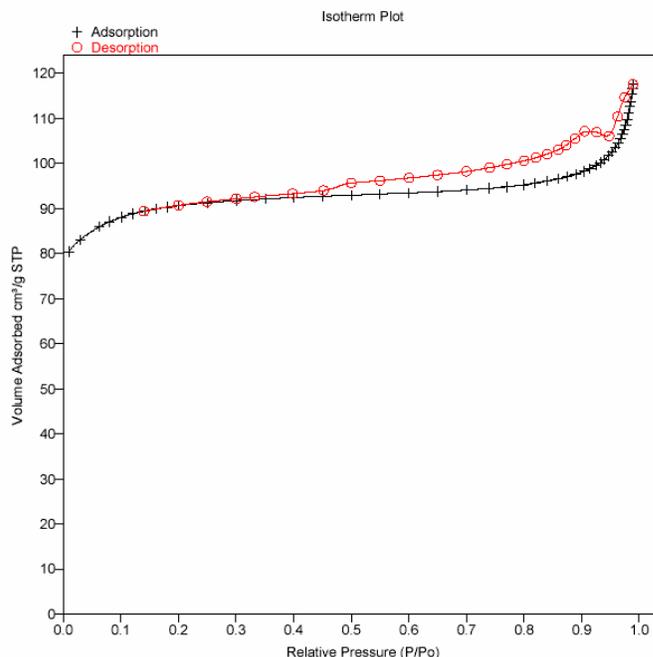


Figura 44 - Isotherma relativa à amostra MCM-22 VIII.

A amostra MCM-22 II (com 72,5% da zeólita MCM-22) apresentou maior área externa. Tal fato pode estar associado à forma de suas partículas (Figura 45 e Figura 46), que parecem soltas. Esta disposição das lâminas aumenta a área externa, uma vez que impede a sobreposição das mesmas. Nas outras amostras o valor da área externa é bem menor, característico de zeólitas ferrierita e ZSM-5 (Tabela 4). A zeólita MCM-22 possui poros maiores do que as zeólitas ZSM-5 e ferrierita, pela forma como se arranjam as lâminas formando mesoporos entre elas¹⁵. Isto explicaria a alta área externa e o valor mais elevado de diâmetro de poro para a amostra que continha MCM-22 predominantemente.

Observou-se pelos dados da tabela 4 que a amostra MCM-22 III apresenta o menor volume de poros assim como a menor área. Isto está de acordo com a difração de raios-X, onde os cristais desta amostra são menores, refletindo a influência de fase amorfa presente nesta amostra, confirmada através do refinamento de Rietveld.

Outra importante consideração a ser feita é a respeito da amostra MCM-22 VIII, a qual recebeu tratamento hidrotérmico, sob agitação, durante 4 dias a 215°C. Apesar de ser a amostra com o menor tempo de síntese, ela apresenta volume e área maior ou aproximadamente igual às amostras obtidas sob tratamento hidrotérmico estático com 7 e 9 dias (Amostras IV e V),

respectivamente. Isto pode estar relacionado à agitação durante o tratamento hidrotérmico da amostra, no qual os cristais sofrem uma maior interação, levando conseqüentemente a uma taxa de cristalização mais rápida.

De acordo com os valores das amostras apresentadas na tabela 4, pode-se perceber que a maior área específica, apresentada pela amostra MCM-22 II, não está relacionada a um tratamento hidrotérmico mais longo ou a uma temperatura mais alta, uma vez que estes parâmetros favorecem a presença de outras fases, mas sim à influência da agitação que facilitou a formação da zeólita MCM-22.

Os valores de área e volume de poros intermediários podem estar relacionados com as fases presentes (ferrierita, ZSM-5 e quartzo).

Tabela 4 – Propriedades texturais das amostras MCM-22.

Amostras	Volume		Área			Diâmetro dos Poros (Å)	
	Microporos (cm ³ /g) ^a	Mesoporos (cm ³ /g) ^b	Microporos (m ² /g) ^a	Externa (m ² /g)	BET (m ² /g) ^c	Langmuir (m ² /g)	(4V/A) ^d
MCM-22 I	-	-	-	-	-	-	-
MCM-22 II	0.58	0.042	419	173	592	788	29,4
MCM-22 III	0.033	0.033	45	10	56	75	17,6
MCM-22 IV	0.17	0.054	254	46	301	399	16,7
MCM-22 V	0.15	0.055	204	45	250	332	18,6
MCM-22 VI	0.17	0.059	251	56	308	409	17,2
MCM-22 VII	0.16	0.043	240	49	290	384	17,1
MCM-22 VIII	0.17	0.054	250	55	306	405	17,2

^a Método t-plot

^b Método Barret-Joyner-Halenda (BJH), adsorção

^c Área Específica medida pelo método Brunauer-Emmet-Teller (BET)

^d Diâmetro calculado pela área específica Langmuir

De acordo com Ali e colaboradores⁵⁶, para uma amostra de ZSM-5 de razão molar de Si/Al igual a 20, a área específica BET é de 394m²g⁻¹ e a área de microporos é 282m²g⁻¹. Nas amostras onde se verificou uma maior presença desta fase, amostras IV e VII, com 57 e 47%, respectivamente, os valores de área de microporos foram pouco inferiores. Isto se deve a segunda fase presente: ferrierita em quantidades significativas de 43 e 30%, respectivamente. Valores encontrados por Peixoto e colaboradores⁵⁷ para uma amostra de ferrierita comercial foram de 191m²/g para área específica BET, 0,08cm³/g para

volume de microporos, 19,4Å para diâmetro médio dos poros, 8m²/g para área externa e 177m²/g para área de microporos.

As amostras III, V, VI e VIII que possuem a zeólita ferrierita como fase cristalina em maior porcentagem (92, 68, 96 e 62%, respectivamente) apresentam valores de área de microporos mais próximos ao valor da ferrierita comercial encontrado por Peixoto e colaboradores⁵⁷, em torno de 177m²/g (com exceção da amostra III, que teve apenas 5 dias de tratamento hidrotérmico estático, conseqüentemente, com cristais menores em possível formação) do que em relação a zeólita ZSM-5. Em relação à área BET, os valores se encontram bem mais próximos nas amostras que possuem maior concentração de ferrierita do que ZSM-5, evidenciando a influência desta zeólita nos valores finais de área e volume de poros.

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Realizou-se análises de microscopia eletrônica de varredura para algumas amostras tanto na amostra com maior teor de MCM-22 como em amostras que continham misturas de outras fases zeolíticas. Os resultados se encontram nas figuras 45- 50.

A amostra MCM-22 II, sintetizada com tratamento hidrotérmico sob agitação, apresenta cristais em forma de lâminas.

Esta amostra de MCM-22 se encontra contaminada com ferrierita e quartzo, e apesar disso, não apresentou diferenças em sua morfologia, apresentando uma razoável homogeneidade. Também não foi possível através da microscopia eletrônica de varredura, a identificação das outras fases além da MCM-22. Este resultado está de acordo com o refinamento do difratograma de raios-X, no qual pode-se ver que a contaminação destas fases foi muito pequena, aproximadamente 17 e 11% de ferrierita e quartzo, respectivamente (Figura 45).

A agitação durante o tratamento hidrotérmico não permitiu o empilhamento das lâminas (Figura 46).

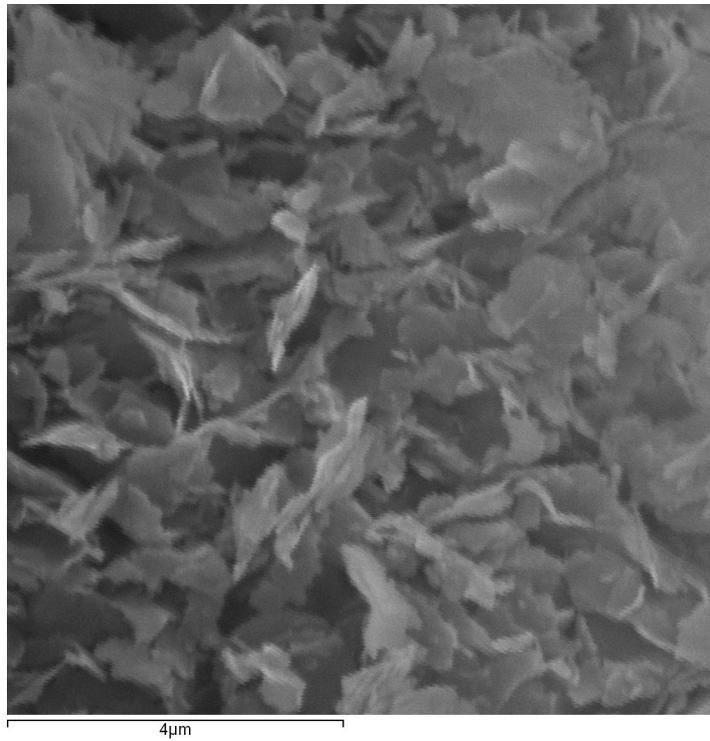


Figura 45 – Fotografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra MCM-22 II calcinada, com aumento de 10.000vezes.

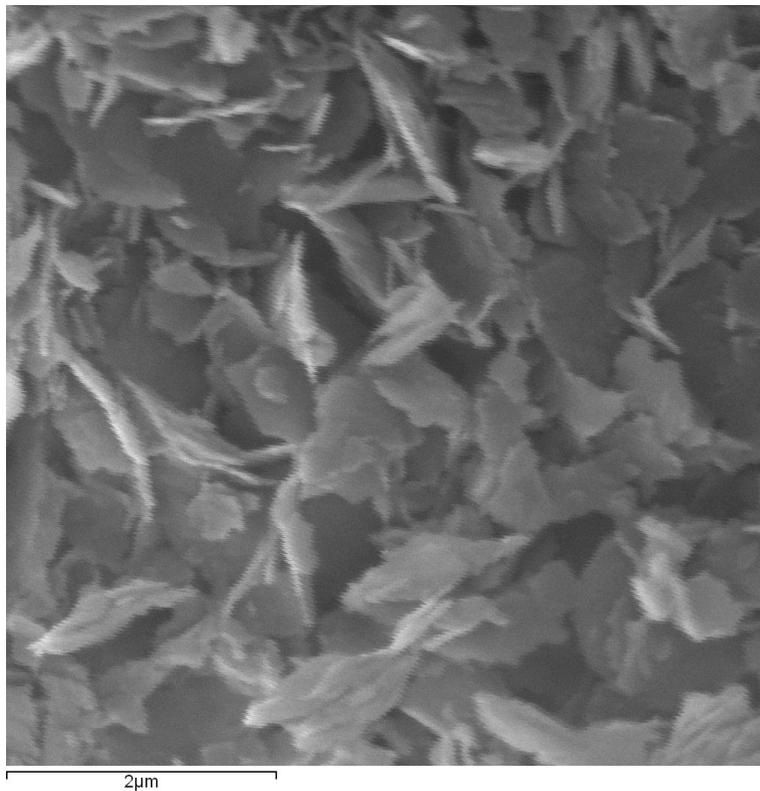


Figura 46 - Fotografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra MCM-22 II calcinada, com aumento de 15.000vezes.

Para a amostra nomeada como MCM-22 III, sintetizada sob tratamento hidrotérmico estático, a uma temperatura de 215°C, temos duas fases cristalinas presentes, as zeólitas ferrierita e ZSM-5, com uma porcentagem de 92 e 8%, respectivamente. Mesmo a ferrierita sendo a fase cristalina predominante, os cristais não apresentam uniformidade, como pode ser observado na Figura 47, porque tem uma grande quantidade de material amorfo (~87%) em relação às fases cristalinas.

Na Figura 48, pode-se observar algumas folhas lamelares, aglomerados além de partículas pequenas. Isto pode estar relacionado ao pouco tempo de tratamento hidrotérmico, no caso, apenas cinco dias. Além disso, as partículas se encontram aglomeradas, sobrepostas, devido ao tratamento hidrotérmico estático. Experimentos realizados por Corma e colaboradores⁴⁵ constataram que o tratamento hidrotérmico estático, a 150°C, leva a cristalização da ferrierita após 4 semanas tanto como fase pura ou misturada com MCM-22. De acordo com Lewis e colaboradores⁵⁸, após 24 horas de tratamento hidrotérmico, a ferrierita já possui uma estrutura ortorrômbica visível com dimensões de comprimento, largura e espessura igual a 120 x 110 x 10 µm. Após seis dias este valor aumenta para 580 x 480 x 20 µm, respectivamente, aumentando a cristalinidade da zeólita em aproximadamente 95%. Mesmo levando em consideração estes dados, não foi possível, através desta micrografia, observar tal estrutura ortorrômbica, o que evidencia a influência da presença de grande quantidade de material amorfo nesta amostra MCM-22 III.

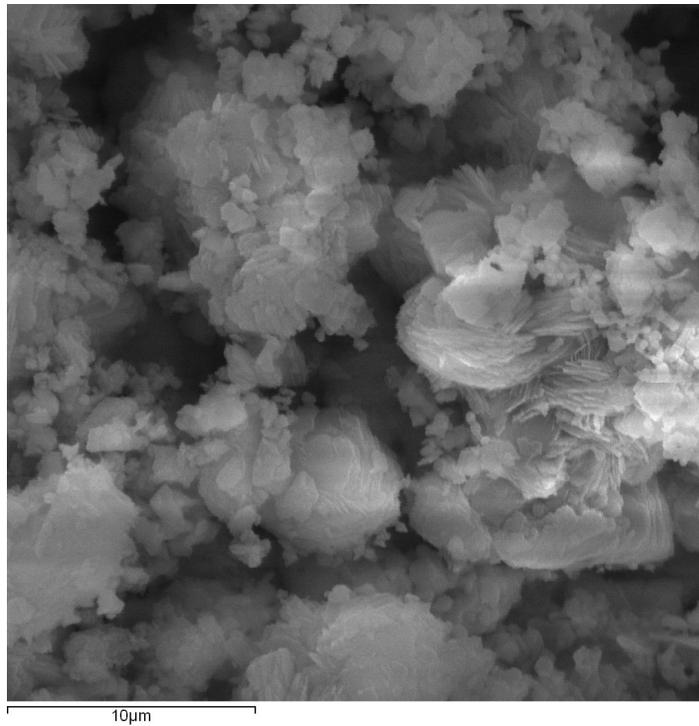


Figura 47 - Fotografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra MCM-22 III calcinada, com aumento de 3.000vezes.

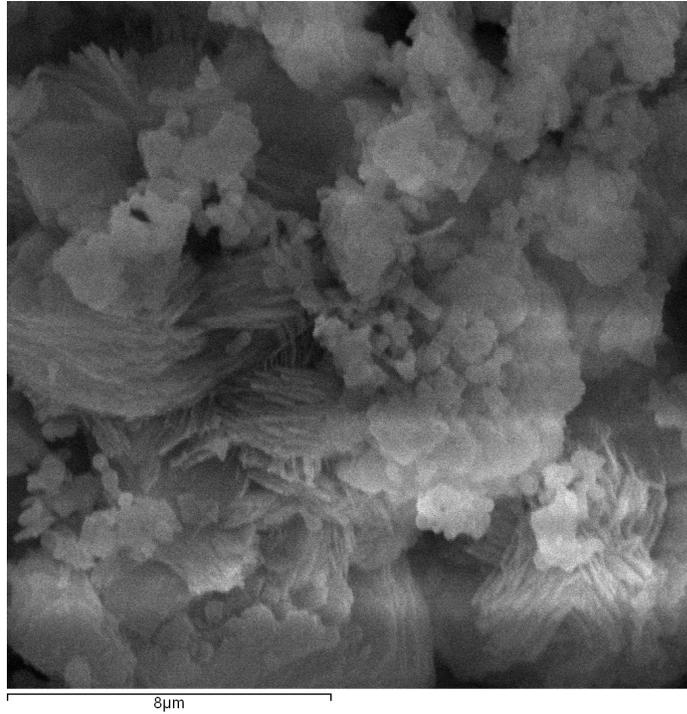


Figura 48 - Fotografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra MCM-22 III calcinada, com aumento de 5.000vezes.

A amostra MCM-22 VII apresenta quatro fases cristalinas: Ferrierita Immm, Ferrierita Pnmm, Quartzo e ZSM-5 nas seguintes proporções: 29%, 6%, 18% e 47%, respectivamente. Corma e colaboradores⁴⁵ verificaram que através de um aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ resulta na cocristalização da ZSM-5. Ao diminuir a quantidade de água do gel de síntese, a zeólita é direcionada ao mesmo resultado, podendo obter cristais puros de ZSM-5, após 12 dias de síntese⁴⁴.

Neste trabalho com o objetivo de verificar a influência do tempo, da temperatura e da agitação, as amostras foram sintetizadas com a mesma composição química. Então, este aumento na porcentagem da fase ZSM-5, nesta amostra, está de acordo com Corma⁴⁵, uma vez que a mesma esteve em tratamento hidrotérmico estático por 14 dias, a uma temperatura aproximada de 215°C. Além disso, com uma pressão interna maior na autoclave devido à fase vapor dos reagentes presentes uma perda de material devido a vazamentos pode ter ocorrido.

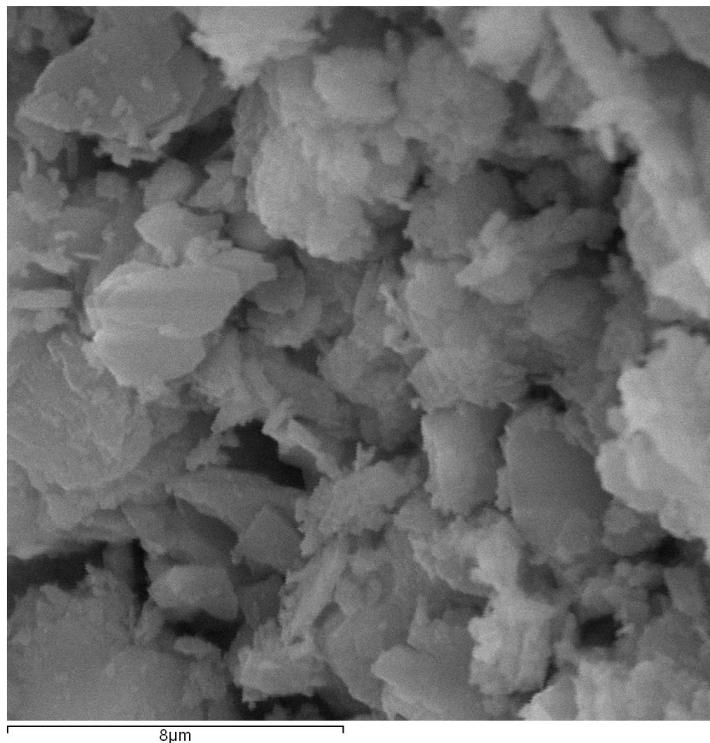


Figura 49 - Fotografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra MCM-22 VII calcinada, com aumento de 5.000vezes.

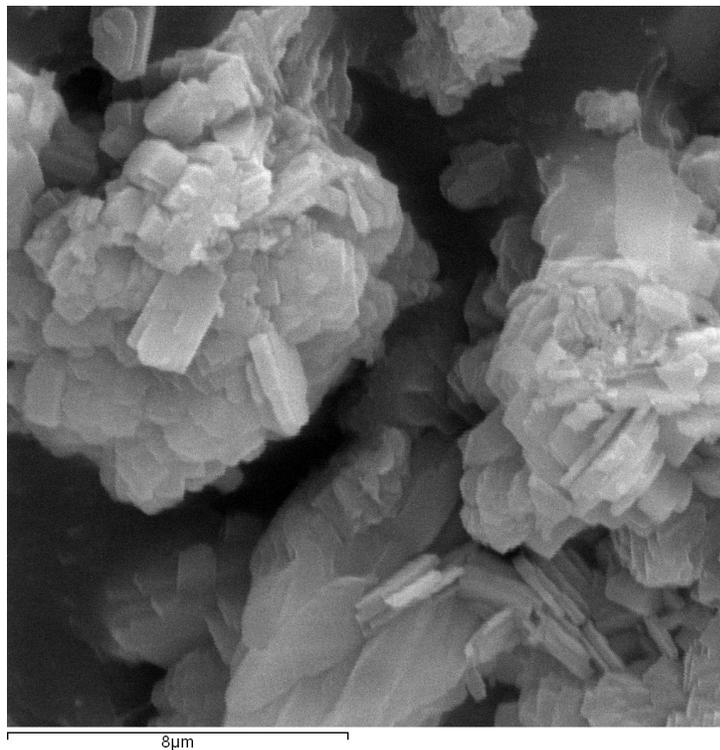


Figura 50 - Fotografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra MCM-22 VII calcinada, com aumento de 5.000vezes.

Apesar desta amostra possuir a fase cristalina ZSM-5 em maior percentual (Figura 49 e Figura 50), as micrografias não estão totalmente de acordo com os resultados apresentados por Ali e colaboradores⁵⁶, onde esta zeólita se cristaliza sob forma esférica chegando a cristais cúbicos. Nas fotos se vêem alguns cristalitos bem definidos de forma cúbica com cerca de $0,8\mu\text{m}$, mas também se vêem outras formas provenientes provavelmente das fases ferrierita, cristais alongados com $2,4\mu\text{m}$ e quartzo, encontradas pela difração de raios-X.

4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada apenas em uma amostra da MCM-22. O resultado apresentado é da amostra MCM-22 V. Esta

síntese foi realizada sob tratamento hidrotérmico estático durante nove dias, a uma temperatura de 215°C.

O mecanismo de síntese estrutural da MCM-22 não é conhecido, porém é muito provável que o crescimento ocorra camada por camada. Díaz e colaboradores³³ pesquisaram, recentemente, sobre esta questão. Para o estudo, amostras de MCM-22 foram deslaminadas e camadas isoladas foram utilizadas como sementes para verificação da taxa de cristalização. Neste processo, a microscopia eletrônica de transmissão foi fundamental para o entendimento do crescimento dos cristais.

Neste trabalho, o padrão de difração de raios-X foi obtido para verificação de estruturas cristalinas, antes que as amostras fossem amorfizadas pelo feixe de alta potência utilizado no microscópio.

A amostra nomeada como MCM-22 V apresentou duas fases: ferrierita e ZSM-5, com porcentagens de 67,5% e 32,5 %, respectivamente, como verificado pela difração de raios-X. Mesmo a mistura exibindo a zeólita ferrierita em maior porcentagem, os cristais se encontram de formas e tamanhos diferentes, como pode ser visto nas Figura 51 a 54. Nas figuras 51 e 53 se podem ver cristalitos de forma alongada com comprimentos superiores a 100nm (provavelmente representativos da zeólita ferrierita, como já visto pela microscopia eletrônica de varredura) e outras partículas menores de formato próximo a esferas, provavelmente cristais da zeólita ZSM-5.

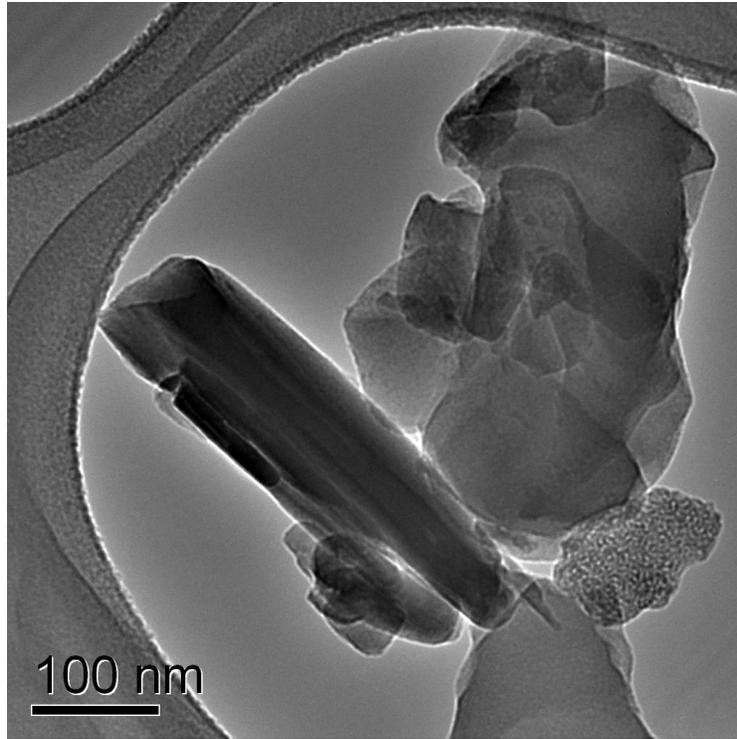


Figura 51 – Micrografia (MET) da amostra MCM-22 V.

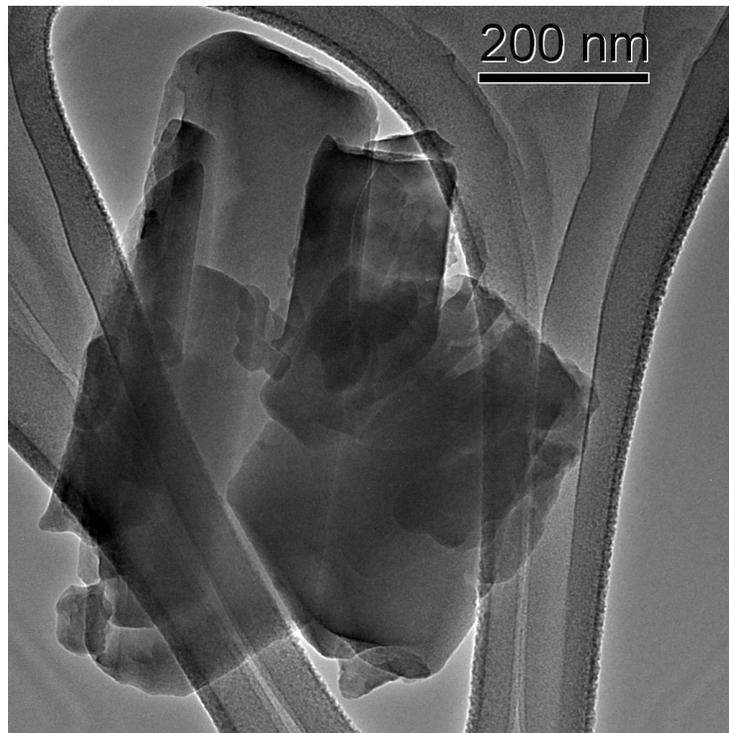


Figura 52 - Micrografia (MET) da amostra MCM-22 V.

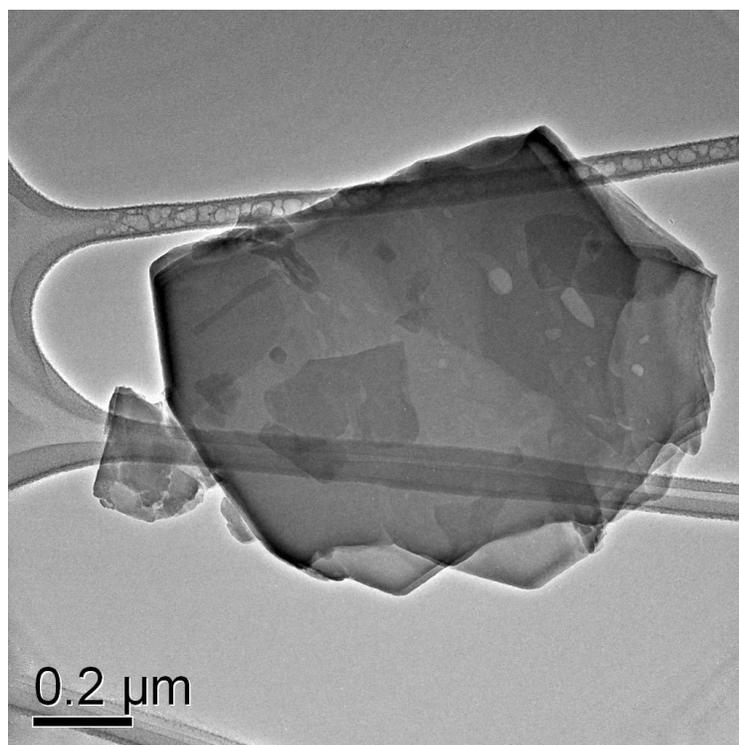


Figura 53 - Micrografia (MET) da amostra MCM-22 V.

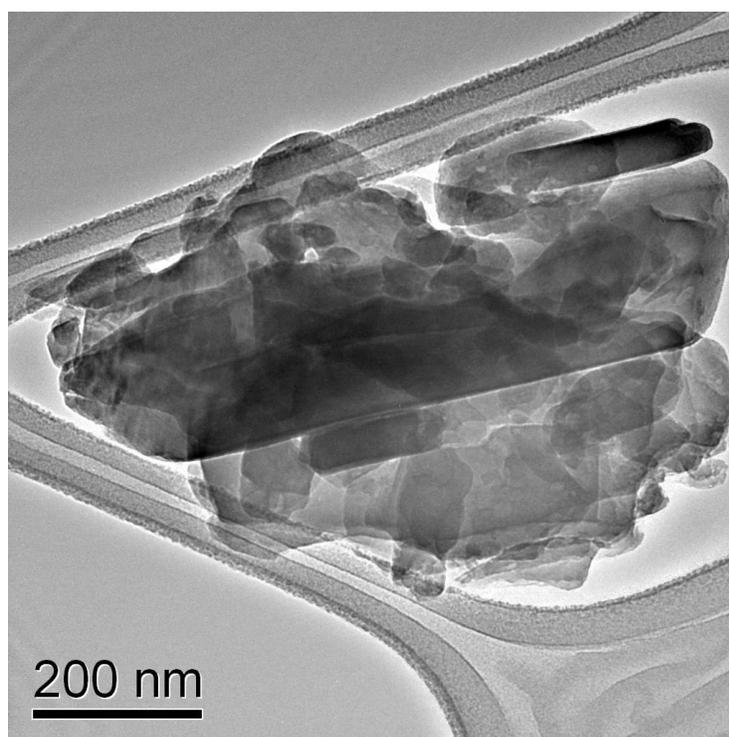


Figura 54 - Micrografia (MET) da amostra MCM-22 V.

4.6. Espectroscopia no Infravermelho

O espectro na região do infravermelho da zeólita MCM-22 apresenta as bandas listadas na Tabela 5 de acordo com a literatura⁴⁵.

As vibrações intrínsecas dos tetraedros TO_4 não são sensíveis a modificações na estrutura, e fornecem as chamadas bandas internas, ou bandas intratetraedros, em 1100, 800 e 450 cm^{-1} . No entanto, os tetraedros adjacentes na estrutura excitam-se mutuamente com frequências específicas, dependendo da topologia estrutural, fornecendo as bandas externas, ou bandas intertetraedros que, por sua vez, são úteis no estudo das estruturas.

Tabela 5 – Bandas de infravermelho atribuídas à estrutura da MCM-22⁴⁵.

Amostras	Estiramento Assimétrico		Estiramento Simétrico		Anel Duplo	Ligações T - O
	Externo	Interno	Externo	Interno		
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$						
30	1245	1092	790/810	740	658/595/550/500	450

As bandas em 650-550 cm^{-1} são atribuídas à presença de anéis duplos de tetraedros na estrutura. Mais especificamente, a presença de bandas no infravermelho em 1220 e 550 cm^{-1} tem sido atribuída a existência de cadeia de 5 membros⁵⁹, típico da zeólita ZSM-5.

Uma importante observação é que a MCM-22 apresenta duas bandas abaixo de 400 cm^{-1} . Flanigen e colaboradores⁶⁰ atribuem a existência dessas bandas à presença de grandes vazios na estrutura da zeólita. Estes resultados deveriam indicar também que a estrutura dos poros desta zeólita deveria ser muito próxima a da ZSM-5, mas de alguma forma a MCM-22 deveria apresentar grandes espaços vazios, os quais correspondem aos canais de 10 membros, em concordância com a estrutura relatada¹⁶.

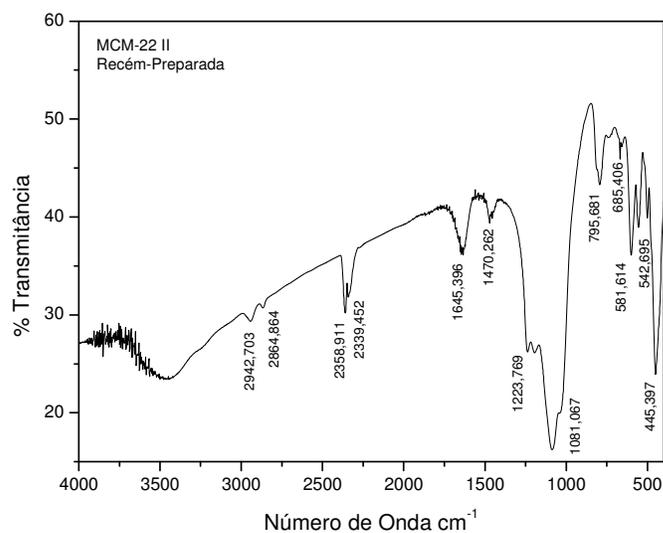
Para a amostra MCM-22 II, na qual se conseguiu obter a zeólita MCM-22, figura 51(a) e (b), é possível verificar as bandas relativas aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações T - O em aproximadamente em 795 cm^{-1} , 1224 cm^{-1} e 1081 cm^{-1} , respectivamente. A banda relativa ao estiramento simétrico das ligações T - O referentes aos tetraedros internos (740 cm^{-1}) parece estar sobreposta pela banda em aproximadamente 795 cm^{-1} . Também está

visível nestes espectros a banda relativa à deformação interna das ligações T – O (450 cm^{-1}), aproximadamente em 445 cm^{-1} ⁴⁵.

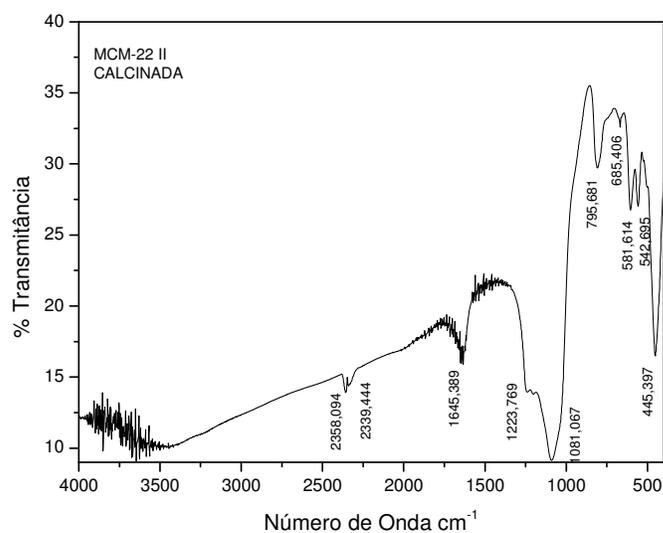
Observam-se também nesses espectros as bandas relativas às ligações presentes nas moléculas de hexametilenoimina. Na região de $3200\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ são visíveis ombros relativos aos estiramentos NH. Em 2943 cm^{-1} e em aproximadamente 1470 cm^{-1} se encontram as bandas relativas as vibrações CH_2 . Em 2339 cm^{-1} uma banda é atribuída a ligação CO_2 . Em aproximadamente 1645 cm^{-1} uma banda é atribuída à deformação da ligação da água. Após a calcinação apenas a banda em aproximadamente 1645 cm^{-1} continuou com muita intensidade no espectro da amostra calcinada relativa a presença de água ⁴⁵.

Em 581 e 542 cm^{-1} se encontram bandas referentes aos anéis duplos presentes na MCM-22, presentes na amostra calcinada e não calcinada ⁴⁵.

Nos espectros das amostras calcinadas (figuras 51- 57, itens b) é possível observar a perda dos picos entre $3700\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ relativo ao direcionador orgânico, após o processo de calcinação. Portanto, a completa perda do direcionador fica claramente evidente através dos espectros das amostras calcinadas ⁶¹, com exceção da amostra V. A natureza hidrofílica da zeólita MCM-22 também é evidente devido aos ombros presentes nos comprimentos de onda maiores ⁶¹.



(a)

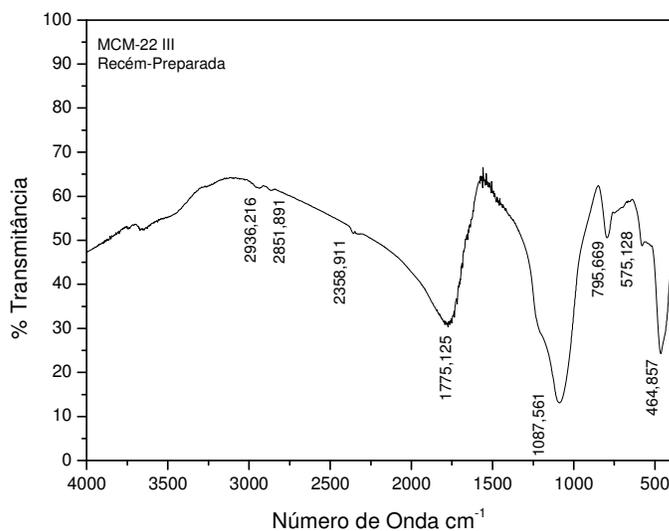


(b)

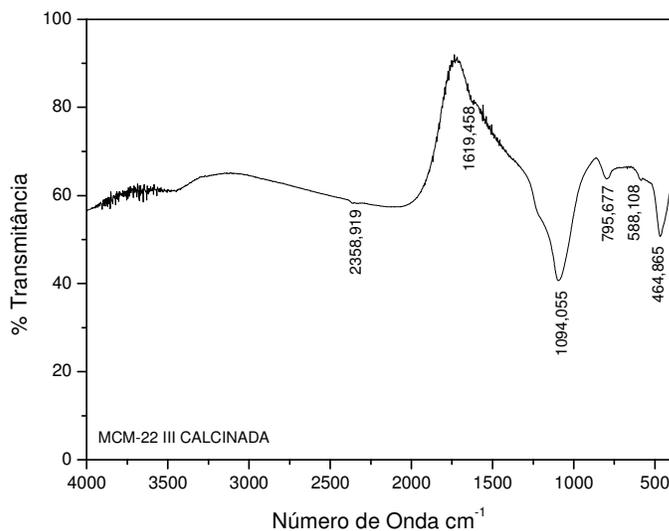
Figura 55 - Espectros de infravermelho da amostra MCM-22 II recém-preparada (a) e calcinada (b).

As outras amostras obtidas durante a realização deste trabalho são constituídas por fases cristalinas tais como ferrierita, ZSM-5 e quartzo. O percentual de cada fase varia de acordo com os parâmetros reacionais. Em função disso, os espectros destas amostras não representam a fase MCM-22 e

devem ser comparados com os espectros da zeólita predominante em cada uma dessas amostras. Mas pode-se perceber que os espectros são todos muito parecidos, o que é explicado pela proximidade entre as estruturas das zeólitas MCM-22, ZSM-5 e ferrierita.

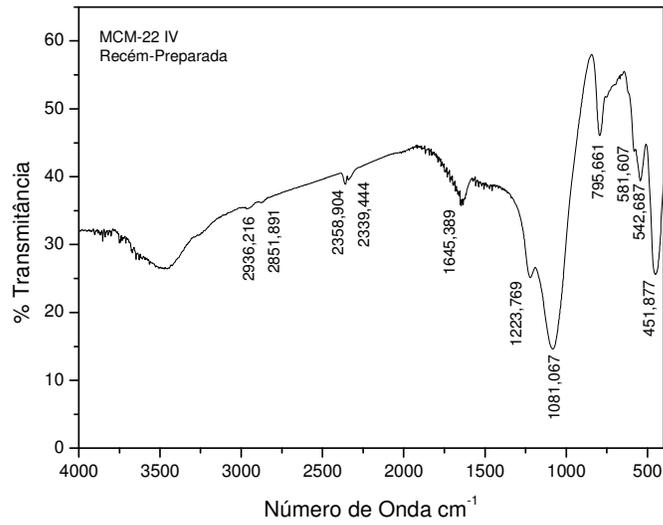


(a)

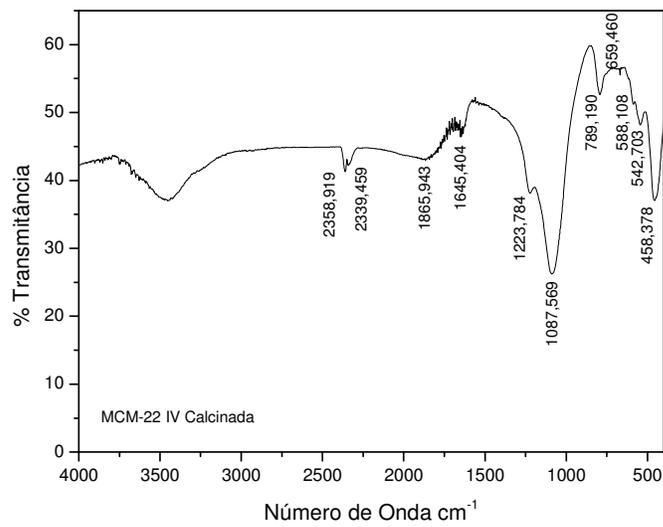


(b)

Figura 56 – Espectros de infravermelho da amostra MCM-22 III recém-preparada (a) e calcinada (b).

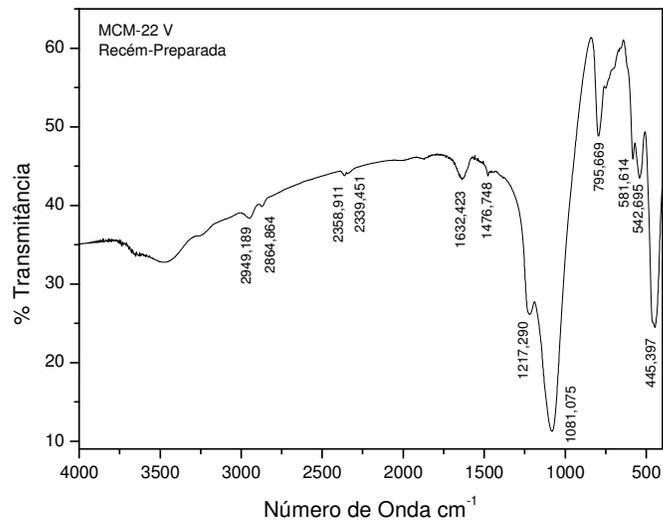


(a)

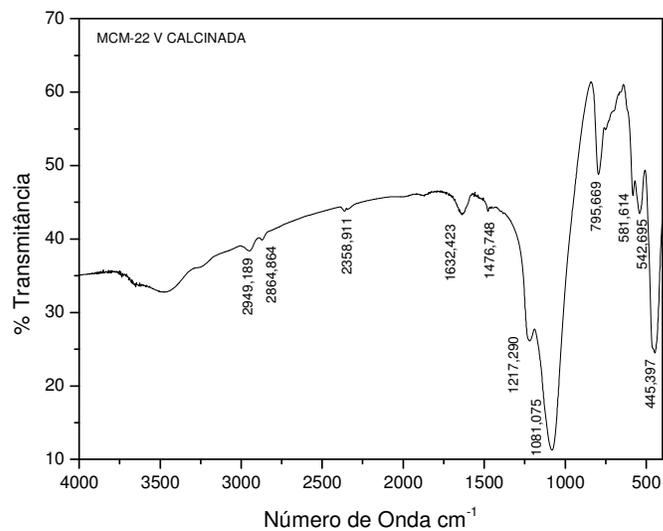


(b)

Figura 57 - Espectros de infravermelho da amostra MCM-22 IV recém-preparada (a) e calcinada (b).

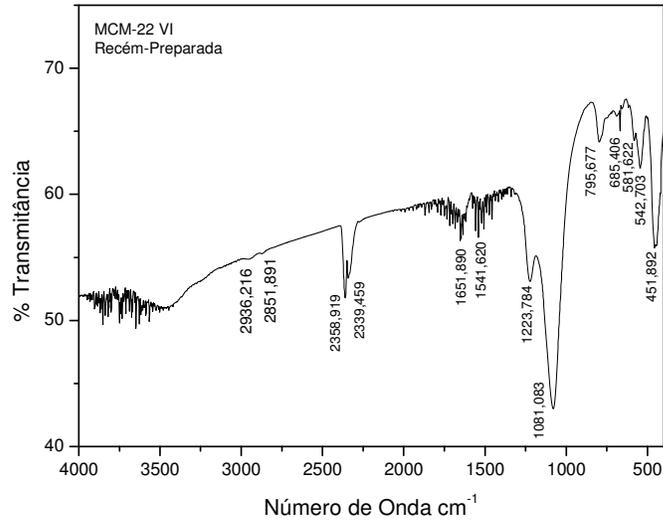


(a)

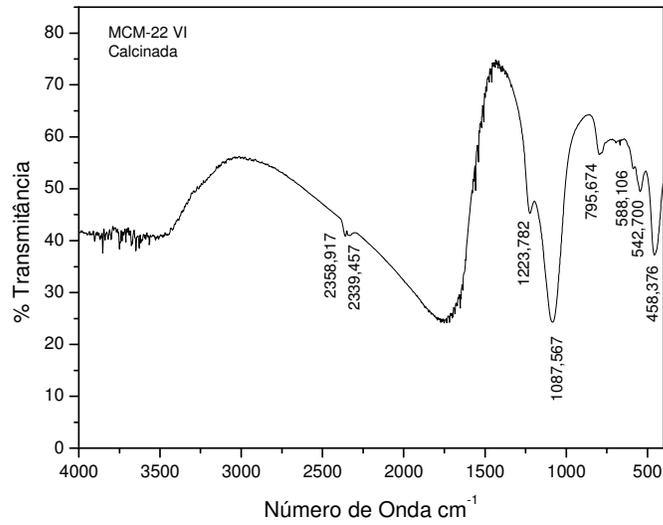


(b)

Figura 58 - Espectros de infravermelho da amostra MCM-22 V recém-preparada (a) e calcinada (b).

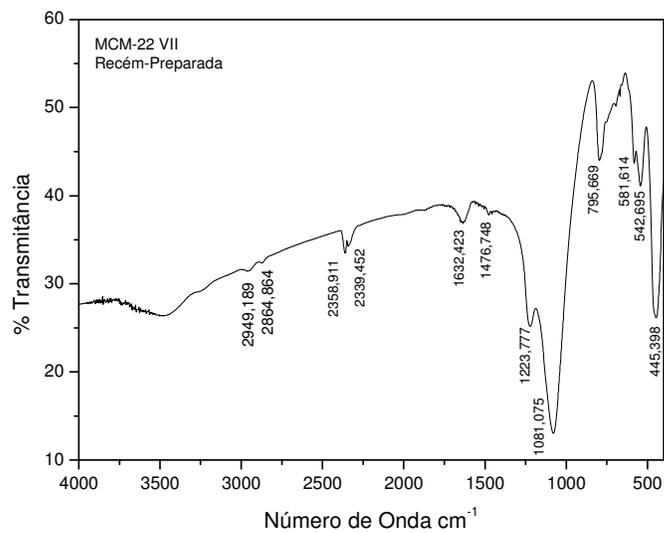


(a)

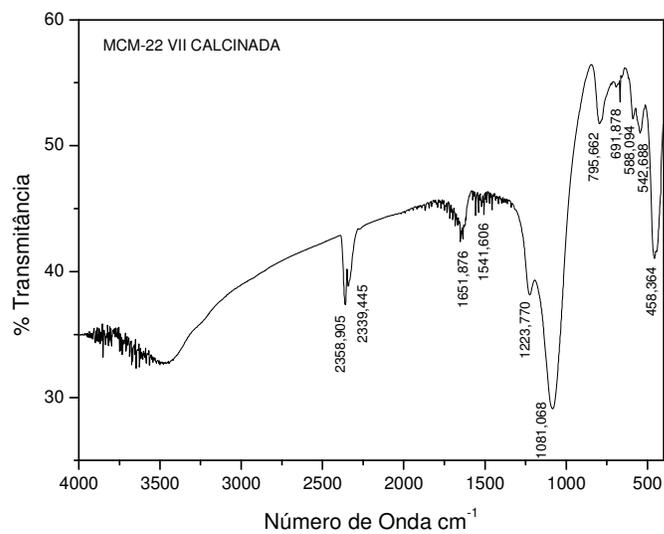


(b)

Figura 59 - Espectros de infravermelho da amostra MCM-22 VI recém-preparada (a) e calcinada (b).

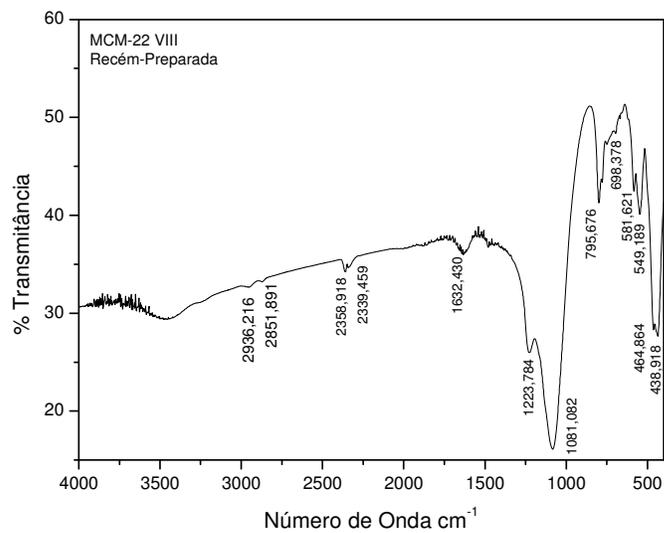


(a)

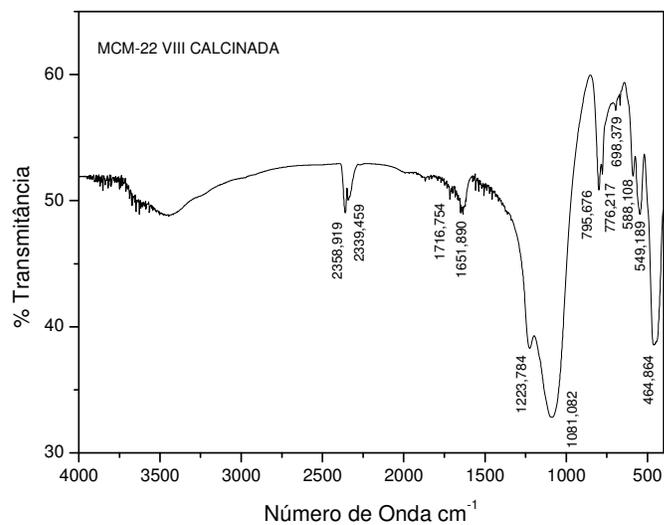


(b)

Figura 60 - Espectros de infravermelho da amostra MCM-22 VII recém-preparada (a) e calcinada (b).



(a)



(b)

Figura 61 - Espectros de infravermelho da amostra MCM-22 VIII recém-preparada (a) e calcinada (b).

4.7. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A análise de RMN foi realizada nas amostras MCM-22 II e MCM-22 V.

A primeira amostra apresenta uma mistura de MCM-22 (72%), Ferrierita (17%) e Quartzo (11%), enquanto que a segunda apresenta uma mistura zeolítica de ferrierita (68%) e ZSM-5 (32%).

Dos espectros de ^{29}Si MAS foram determinadas as relações de Si/Al.

Os resultados podem ser vistos na tabela 6, exceto a amostra MCM-22 II que por apresentar uma mistura de fases, a razão não pôde ser calculada.

A razão Si/Al na rede da zeólita, da amostra MCM-22 V, apresentada na tabela 6, ficou próxima ao valor encontrado pela análise de absorção atômica, que foi 19 (tabela 3). Este resultado indica que os átomos de Si e Al presentes no meio reacional foram, em sua maioria, incorporados à rede cristalina.

Tabela 6. Razão molar Si/Al calculada pela análise de ^{29}Si MAS.

AMOSTRAS	Si/Al	SAR
MCM-22 II	-	-
MCM-22 V recém-preparada	16,5	33,0
MCM-22 V calcinada	18	36,0
- não foi calculado		

Este fato é confirmado a partir dos espectros de ^{27}Al MAS destas amostras, onde foram determinados os teores de alumínio tetraédricos e octaédricos presentes.

Para a amostra MCM-22 II foi observado um aumento no percentual de alumínio tetraédrico de rede após a calcinação. Este resultado pode ser explicado pela presença da pequena porcentagem de alumínio tetraédrico com alta constante quadrupolar nesta amostra antes do processo de calcinação que se transformaram em Al tetraédricos semelhantes aos da rede.

Para a amostra MCM-22 V, os alumínio tetraédricos presentes na rede estão em maioria (84,3%), com poucos alumínio fora da rede. E, após a calcinação quase não foi verificada a remoção de alumínio da rede (Tabela 7).

Tabela 7. Teores de alumínio tetraédricos e octaédricos presentes.

AMOSTRAS	%Al	
	Alumínios tetraédricos (~56ppm)	Alumínios Octaédricos (~0ppm)
	MCM-22 recém-preparada	68,6
MCM-22 calcinada	81,7	18,3
MCM-22 V recém-preparada	84,3	15,7
MCM-22 V calcinada	82,9	17,1

*Alumínios tetraédricos com alta constante quadrupolar

Alumínios pentacoordenados

4.8. Influência dos Parâmetros de Síntese

Para as amostras obtidas a temperatura de 150°C, o fator determinante na obtenção ou não da zeólita MCM-22 foi o tratamento hidrotérmico ser realizado sob agitação. Esta possibilidade foi confirmada uma vez que a composição molar do gel de síntese foi mantida igual para todas as sínteses.

Com o tratamento hidrotérmico estático, a temperatura de 215°C, a zeólita MCM-22 não foi obtida. Zeólitas com estruturas parecidas como a ferrierita e ZSM-5 foram obtidas em proporções diferentes para cada amostra. Para tratamentos hidrotérmicos realizados com tempos menores, a fase predominante foi a zeólita ferrierita. Isto se deve ao fato do tratamento estático favorecer a cristalização desta zeólita, conforme já relatado na literatura⁴⁴.

Para o tratamento hidrotérmico estático com 14 dias, a zeólita ZSM-5 predominou como fase cristalina presente. Isto está de acordo com a literatura⁴⁴ que atribui este resultado à utilização de altas temperaturas e, conseqüente diminuição de água no gel de síntese, direcionando a este resultado.

O tratamento hidrotérmico sob agitação, a 215°C, com apenas 4 dias mostrou que não só a agitação é um parâmetro fundamental na síntese da zeólita MCM-22. Foi evidenciado que a temperatura, apesar da patente mencionar a obtenção da MCM-22 numa faixa de 150°C a 235 °C, não deve ser muito superior a de 150°C.

Além dos parâmetros tempo, agitação, temperatura, outro fator que se deve dar atenção é a calcinação. Através dela, o precursor da zeólita MCM-22 cria ligações na direção c, formando assim o sistema tri-dimensional desta

zeólita. Se este processo não for realizado de uma maneira correta, podem-se obter produtos restantes da queima dentro dos canais e poros, alterando de forma significativa os resultados das caracterizações, principalmente as correspondentes as propriedades texturais da amostra. A correta eliminação do direcionador orgânico foi confirmada através da análise de espectroscopia no infravermelho, onde se pode ver claramente o desaparecimento dos picos referentes à vibração CH_2 do direcionador orgânico, no caso a hexametilenoimina, após a calcinação.