

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA



"Influência do tempo de envelhecimento do gel de síntese na cristalização de metalossilicatos zeolíticos com estrutura MFI"

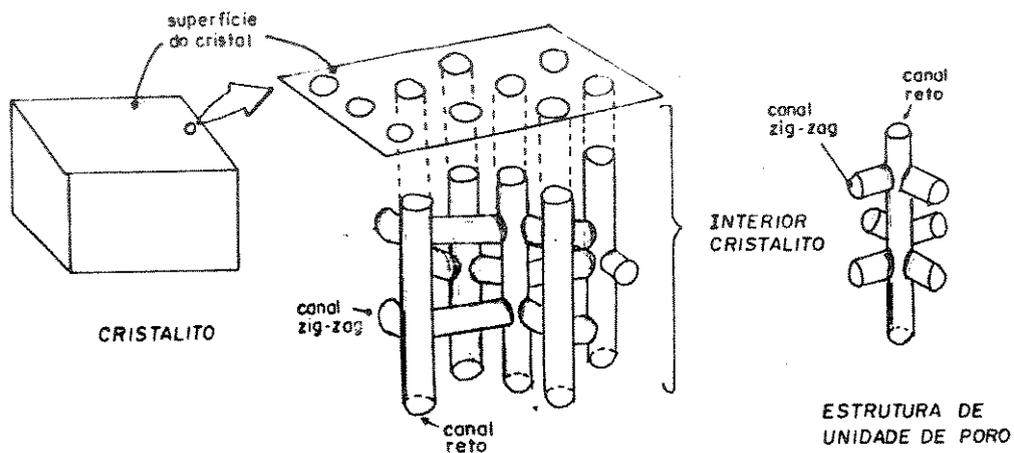
PAULO CÉZAR BODSTEIN GOMES *R/585/TC.C11000356291/GS*

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Joaquim de Souza *Vichi*

Tese de Doutorado

Março/1994

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA



"Influência do tempo de envelhecimento do gel de síntese na cristalização de metalossilicatos zeolíticos com estrutura MFI"

PAULO CÉZAR BODSTEIN GOMES

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Joaquim de Souza Vichi

Tese de Doutorado

Março/1994

Este exemplar corresponde à redação final da **Tese de Doutorado** defendida no dia 25 de abril de 1994, no Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica da UNICAMP, e aprovado pela Banca Examinadora abaixo:



Prof. Dr. Eduardo Joaquim de Souza Vichi (UNICAMP)

Prof. Dr. Edson Rodrigues (USP-São Carlos)

Prof. Dr. Miguel Jafelicci Junior (UNESP-Araraquara)

Prof. Dr. Yoshitaka Gushiken (UNICAMP)

Prof. Dr. Claudio Airoidi (UNICAMP)

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS	V
LISTA DE FIGURAS	VII
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	XII
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II: PRINCÍPIOS E OBJETIVOS DO TRABALHO	3
CAPÍTULO III: HISTÓRICO	6
CAPÍTULO IV: DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DE ZEÓLITAS	11
4.1. Estrutura da zeólita MFI	17
CAPÍTULO V: PROPRIEDADES ÁCIDAS NAS ZEÓLITAS MFI	20
CAPÍTULO VI: PREPARAÇÃO DE CATALISADORES ZEOLÍTICOS [Al]-MFI, [B]-MFI, [Cr]-MFI, [Fe]-MFI, Co[Al]-MFI, Co[B]-MFI EM SISTEMAS COM E SEM ENVELHECIMENTO DE GÉIS PRECURSORES E CARACTERIZAÇÃO DAS SUAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	27
6.1.1. Fonte de sílica	29

6.1.2. Concentração do cátion trivalente (T) (T=Al ³⁺ , B ³⁺ , Fe ³⁺ ou Cr ³⁺)	31
6.1.3. Direcionadores de estrutura	32
6.1.4. Influência da razão OH ⁻ /SiO ₂	35
6.1.5. Influência da diluição (H ₂ O/SiO ₂ e H ₂ O/Na ₂ O)	36
6.2. Sínteses das Zeólitas [Al]-MFI, [Fe]-MFI, [B]-MFI, [Cr]-MFI, Co ²⁺ [Al]-MFI, Co ²⁺ [B]-MFI	37
6.2.1. Síntese de aluminossilicato de estrutura pentasil, [Al]-MFI ...	37
6.2.1.1. Reagentes utilizados	37
6.2.1.2. Procedimento experimental	38
6.2.2. Síntese de ferrissilicato de estrutura pentasil, [Fe]-MFI	39
6.2.2.1. Reagentes utilizados	39
6.2.2.2. Procedimento experimental	40
6.2.3. Síntese de cromossilicato de estrutura pentasil, [Cr]-MFI	40
6.2.3.1. Reagentes utilizados	40
6.2.3.2. Procedimento experimental	41
6.2.4. Síntese de borossilicato de estrutura pentasil, [B]-MFI	42
6.2.4.1. Reagentes utilizados	42
6.2.4.2. Procedimento experimental	42
6.2.5. Síntese de cobalto - aluminossilicato de estrutura pentasil, Co[Al]-MFI	43
6.2.5.1. Reagentes utilizados	43
6.2.5.2. Procedimento experimental	44
6.2.6. Síntese de cobalto - borossilicato de estrutura pentasil, Co[B]-MFI	44
6.2.6.1. Reagentes utilizados	44
6.2.6.2. Procedimento experimental	45

6.3. Processo de envelhecimento dos géis	46
6.4. Tratamento hidrotérmico dos géis	47
6.5. Filtração, lavagem e secagem	48
6.6. Remoção do direcionador	48
6.7. Obtenção da forma ácida	49
6.7.1. Processo de remoção do íon sódio	50
6.7.2. Processo de obtenção da forma ácida	51
6.7.3. Esquema geral das diferentes etapas de obtenção das formas H-MFI	51
6.8. Caracterização físico-química das zeólitas MFI	53
6.8.1. Análise da composição química global das zeólitas MFI	53
6.8.1.1. Solubilização das amostras	53
6.8.1.2. Princípios de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e de dispersão de comprimento de onda (WDS)	54
6.8.1.3. Cálculo de composições de celas unitárias	59
6.8.2. Análise da composição química superficial das zeólitas MFI .	60
6.8.2.1. Princípios de análise de superfícies por espectroscopia de fotoelétrons (XPS)	60
6.8.3. Tratamento dos resultados de caracterização	62
6.8.3.1. Identificação das zeólitas MFI	62
6.8.3.2. Cálculo de composições de celas unitárias	63
6.8.3.3. Estimativa de cristalinidade de amostras MFI	64
6.8.3.4. Estimativa dos parâmetros de rede	67
CAPÍTULO VII: APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	69
7.1. Condições de Síntese das Zeólitas MFI	69

7.2. Influência da concentração na velocidade de cristalização das zeólitas [Fe]-MFI e [Cr]-MFI	82
7.3. Influência de direcionadores	86
7.4. Difração de raios-X	89
7.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	98
7.6. Análise química	104
7.7. Análise superficial - Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS)	107
7.8. Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TG)	114
7.9. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	120
7.9.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	126
7.9.2. Ressonância paramagnética de elétrons (EPR)	140
7.9.3. Espectroscopia de fotoacústica (PAS)	152
CAPÍTULO VIII: CONCLUSÕES	159
8.1. Zeólitas [Al]-MFI	159
8.2. Zeólitas [B]-MFI	160
8.3. Zeólitas [Fe]-MFI	161
8.4. Zeólitas [Cr]-MFI	163
8.5. Zeólitas Co[Al]-MFI e Co[B]-MFI	164
APÊNDICE	166
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	185

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Principais reações catalisadas por zeólitas MFI	10
Tabela 2.	Grupos de classificação de MEIER	14
Tabela 3.	Condições de sínteses mais representativas das zeólitas MFI, com razões: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,09$, $\text{SiO}_2/\text{T}_2\text{O}_3 = 150$, $\text{TPA} / \text{SiO}_2 = 0,4$, $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,18$, $\text{Co}/\text{SiO}_2 = 0,05$	70
Tabela 4.	Condições de sínteses mais representativas das zeólitas [Cr]-MFI e [Fe]-MFI com diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{T}_2\text{O}_3$ mantendo-se as demais proporções constantes: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,09$, $\text{TPA} / \text{SiO}_2 = 0,4$, $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,18$ e temperatura de tratamento hidrotérmico = $150,8\text{ }^\circ\text{C}$	83
Tabela 5.	Condições de sínteses mais representativas das zeólitas [Al]-MFI com diferentes direcionadores, mantendo-se as demais proporções constantes: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 150$, $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,18$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,09$, direcionador $\text{SiO}_2 = 0,04$ e temperatura de tratamento hidrotérmico = $150,8\text{ }^\circ\text{C}$	87
Tabela 6.	Dados de distância interplanar de difração de raios-X nos picos de maior intensidade de zeólitas MFI com razão $\text{Si}/\text{T} = 150$ (onde T = Al, B, Fe ou Cr) e valores de literatura	90
Tabela 7.	Composição e parâmetros de cela unitária das zeólitas MFI anidras	96
Tabela 8.	Tamanho dos cristalitos de MFI com o tempo de envelhecimento do gel de síntese	101
Tabela 9.	Análise química para o alumínio, boro, cromo, ferro e cobalto	105

Tabela 10.	Razões atômicas para XPS para as amostras MFI, recém-sintetizadas	108
Tabela 11.	Energias de ligações por XPS para os elementos das amostras MFI	109
Tabela 12.	Resultados de termogravimetria e os sinais observados nas curvas de DSC para as zeólitas MFI	115
Tabela 13.	Resultados de TGA e DSC para a zeólita [Al]-MFI com diferentes direcionadores	118
Tabela 14.	Estiramentos simétricos (ν_s) e assimétricos (ν_a) dos grupos $-(Si-O-Si)_n^-$ e $-(Si-O-T)_n^-$, T= Al, B, Fe ou Cr, razões A_{450}/B_{550} e demais bandas de absorção no infravermelho observadas para as zeólitas MFI	122
Tabela 15.	Porcentagem de cristalinidade das amostras de zeólita MFI obtidas, por espectroscopia de infravermelho	124
Tabela 16.	Deslocamentos químicos obtidos para TPA[B]-MFI	127
Tabela 17.	Deslocamentos químicos obtidos para TPA[Fe]-MFI	130
Tabela 18.	Deslocamentos químicos obtidos para TPA-Co[Al]-MFI e TPA-Co[B]-MFI	131
Tabela 19.	Deslocamentos químicos obtidos para TBA[Al]-MFI	133
Tabela 20.	Deslocamentos químicos obtidos para TBP[Al]-MFI	134
Tabela 21.	Parâmetro de EPR para amostras de ferrissilicatos em diferentes porcentagens de cristalinidade e sinal em $g = 4,3$	144
Tabela 22.	Resultados de espectroscopia fotoacústica (PAS) para a amostra C6P2	155
Tabela 23.	Resultados de espectroscopia fotoacústica (PAS) para as amostras E6P2 e F6P2	157

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	a) Representações prováveis da unidade primária, TO_4 ; b) Unidades secundárias de construção das zeólitas (USC), sendo cada ponto, um tetraedro	15
Figura 2.	Algumas unidades poliedrais mais importantes nas estruturas das zeólitas	16
Figura 3.	Estrutura da MFI. a) Unidades secundárias de construção (USC 5-1) ligadas em cadeias; b) Formação das aberturas com 10 tetraedros; c) Projeção estrutura; de uma camada MFI formada pela união das USC (face $\langle 010 \rangle$); d) Sistema tridimensional de canais da MFI, com canais retos e sinusoidais	19
Figura 4.	Zeólita na forma ácida de Brønsted	20
Figura 5.	Zeólita na forma ácida de Brønsted, elemento T, coordenado com menor força ao grupo silanol adjacente, $\equiv Si-OH$	21
Figura 6.	Desidroxilação da zeólita MFI com formação dos sítios ácidos de Lewis e de elementos tricoordenados	22
Figura 7.	Esquema da seletividade de produto na zeólita MFI	23
Figura 8.	Parâmetros físicos e químicos que influenciam nas propriedades intrínsecas das zeólitas MFI	28
Figura 9.	Formação das partículas de sílica	30
Figura 10.	Esquema do equipamento utilizado no envelhecimento do gel	46

Figura 11.	Esquema do equipamento utilizado no tratamento hidrotérmico	47
Figura 12.	Esquema do equipamento utilizado na remoção do direcionador ou de amônia	49
Figura 13.	Esquema do equipamento utilizado na troca de sódio por amônio	50
Figura 14.	Diagrama de preparação das zeólitas MFI (- sem envelhecimento e — com envelhecimento do gel)	52
Figura 15.	Difratogramas das zeólitas por EDS: I) Co[Al]-MFI, II) [Cr]-MFI, III) Co[B]-MFI, IV) [Fe]-MFI, V) [B]-MFI, VI) [Al]-MFI e por WDS, VII) a. Padrão Boro, B. Boro em [Al]-MFI e boro em Co[B]-MFI	58
Figura 16.	Curvas de cristalização de zeólita MFI, sintetizadas a partir de géis não envelhecidas: I) [B]-MFI, II) [Al]-MFI, III) [Fe]-MFI, IV) [Cr]-MFI	73
Figura 17.	Curvas de cristalização de zeólita MFI, sintetizadas a partir dos géis envelhecidos: I) [B]-MFI, II) [Al]-MFI, III) [Fe]-MFI, IV) [Cr]-MFI	74
Figura 18.	Curvas de cristalização: I) Co[B]-MFI com envelhecimento de géis; II) Co[B]-MFI sem envelhecimento de géis	75
Figura 19.	Curvas de cristalização: I) Co[Al]-MFI com envelhecimento de géis, II) Co[Al]-MFI sem envelhecimento de géis	76
Figura 20.	Curva de cristalização das zeólitas [Fe]-MFI e [Cr]-MFI com diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{T}_2\text{O}_3$ (onde T = cromo ou ferro)	84

Figura 21.	Difratogramas de raios-x das zeólitas MFI: a. A6P2, b. B6P2, c. C6P2, d. D6P2, e. E6P2, f. F6P2	91
Figura 22.	Difratogramas por difração de raios-x de evolução das fases da zeólita [Cr]-MFI: a. 1h, b. 10h, c. 24h, d. 48h, e. 94h, f. 156h	93
Figura 23.	Difratogramas por difração de raios-x das zeólitas Co[Al]-MFI e Co[B]-MFI: a. E6P2, b. B6P2	94
Figura 24.	Micrografias de zeólitas MFI: a. [Al]-MFI, b. [Fe]-MFI, c. [Cr]-MFI	99
Figura 25.	Micrografias de zeólitas [B]-MFI: a. recém-sintetizadas, b. 1 dia, c. 2 dias, d. 3 dias, e. 20 dias, f. 60 dias	102
Figura 26.	Micrografias de zeólitas MFI. a. E6P2, b. F6P2	103
Figura 27.	Espectros de XPS dos elementos Cr, Fe, Al e B nas amostras de [Cr]-MFI, [Al]-MFI, [Fe]-MFI, [B]-MFI. a. recém-sintetizada, b. calcinada a 500 °C	111
Figura 28.	Espectros característicos por XPS do elemento cobalto nas amostras E6P2: a. recém-calcinada, b. calcinada a 200 °C ..	112
Figura 29.	Espectros de infravermelho para as amostras de zeólitas MFI: a. A6P2, b. B6P2, c. C6P2, d. D6P2, e. E6P2	121
Figura 30.	a. TPA ⁺ na zeólita-gel; b. TPA ⁺ alojada na zeólita	127
Figura 31.	Na forma de gel a, a zeólita [B]-MFI ainda não está formada assim o grupo metil não apresenta o desdobramento de linha que só será observado ao atingir a formação completa b	128
Figura 32.	Amostras de TPA-[Fe]-MFI e TPA-[Cr]-MFI: a. na forma de gel; b. zeólita, TPA-[Cr]-MFI; c. na forma de gel; d. zeólita	129

Figura 33.	Espectros de zeólitas MFI por RMN: a. TPA-Co[Al]-MFI e b. TPA-Co[B]-MFI	132
Figura 34.	Zeólita [Al]-MFI com o direcionador tetrabutilamina (TBA)	133
Figura 35.	Zeólita [Al]-MFI, sintetizada com o direcionador tetrabutílfosfônio (TBP+)	135
Figura 36.	Espectros de RMN de ^{27}Al em [Al]-MFI: a. recém-sintetizado, b. na forma ácida	137
Figura 37.	Espectros de RMN de ^{11}B em [B]-MFI: a. recém-sintetizado; b. na forma ácida	137
Figura 38.	Espectros de RMN de ^{29}Si em zeólitas [B]-MFI e [Cr]-MFI	139
Figura 39.	Espectros de EPR da amostra de ferrissilicato de estrutura pentasil. a. recém-sintetizado, b. calcinado a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ em presença de N_2 e ar seco	141
Figura 40.	Espectros de EPR das amostras de ferrissilicatos em diferentes graus de cristalinidade	143
Figura 41.	Espectros de EPR da zeólita [Cr]-MFI: a. como sintetizado; b. calcinado a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ em vácuo e reidratado durante 60 dias	146
Figura 42.	Espectros de EPR da zeólita [Cr]-MFI: a. calcinada à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ em fluxo de oxigênio durante 13 horas; b. calcinada à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ em fluxo de oxigênio durante 40 horas; c. após tratamento químico com hidróxido de sódio	147
Figura 43.	Espectros de EPR da zeólita Co[Al]-MFI: a. recém-sintetizada; b. calcinada a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$	150

Figura 44.	Espectros de EPR da zeólita Co[B]-MFI: a. recém-sintetizada; b. calcinada a 200 °C	151
Figura 45.	Espectros fotoacústicos do cromossilicato, C6P2: a. recém-sintetizado; b. calcinado a 500 °C em presença de oxigênio durante 23 horas	153
Figura 46.	Espectros de Co[Al]-MFI por PAS: a. recém-sintetizado; b. calcinado a 200 °C	156
Figura 47.	Espectros de Co[B]-MFI por PAS: a. recém-sintetizado; b. calcinado a 200 °C	156

SÍMBOLOS E ABREVIações

Si	- átomo de silício
Al	- átomo de alumínio
B	- átomo de boro
Cr	- átomo de cromo
Co	- átomo de cobalto
O	- átomo de oxigênio
Na	- átomo de sódio
T	- cátion trivalente, Al^{3+} , B^{+3} , Fe^{+3} ou Cr^{+3}
M	- cátion monovalente ou bivalente, H^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Co^{2+}
OH ⁻	- íon hidróxido
mAl	- massa de alumínio na amostra
Al/C. u	- átomo de alumínio por cela unitária
%C _{IV}	- porcentagem de cristalinidade calculada por infravermelho
C _{RX}	- porcentagem de cristalinidade calculada por difração de raios X
m	- número de moléculas de hidratação
σ	- desvio padrão absoluto
h	- hora
θ	- ângulo de Bragg de difração de raios X
I/I ₀	- intensidade relativa dos picos por difração de raios X
I _A , I _B	- intensidade relativa dos picos A (entre 550-650 cm ⁻¹) e B (entre 440-480 cm ⁻¹) por infravermelho
n - BTA	- n-butilamina
TPA ⁺	- cátion tetrapropilamônio
TBA ⁺	- cátion tetrabutilamina

TBP⁺ - cátion tetrabutílfosfônio

Neste trabalho codificou-se as amostras conforme apresentado a seguir:

ZSM-5 - zeólita segundo a Mobil

MFI Internacional família da Mobil

[Al]-MFI - aluminossilicato de estrutura MFI, ZSM-5 ou aluminossilicato da família pentasil

[B]-MFI - borossilicato de estrutura MFI, borossilicalita ou borossilicato de estrutura pentasil

[Fe]-MFI - ferrissilicato de estrutura MFI, ferrissilicalita ou ferrissilicato de estrutura pentasil

[Cr]-MFI - cromossilicato de estrutura MFI, cromossilicalita ou cromossilicato de estrutura pentasil

Co[B]-MFI - borossilicato - cobalto de estrutura MFI, borossilicalita-cobalto ou borossilicato de estrutura pentasil

Co[Al]-MFI - aluminossilicato-cobalto de estrutura MFI ou aluminossilicato-cobalto de estrutura pentasil

A_x P_y - série [Al] - MFI

B_x P_y - série [B] - MFI

C_x P_y - série [Cr] - MFI

D_x P_y - série [Fe] - MFI

E_x P_y - série Co [Al] - MFI

F_x P_y - série Co [B] - MFI

onde:

P_y - tipo de amostra sintetizada, quando $\gamma = 1$, indica amostra não envelhecimento e $\gamma = 2$, amostra envelhecida

A - presença de alumínio na amostra A_xP_y

B - presença de boro na amostra B_xP_y

C - presença de cromo na amostra C_xP_y

D - presença de ferro na amostra D_xP_y

E - presença de cobalto na amostra E_xP_y

F - presença de cobalto na amostra F_xP_y

X - é o número da amostra sintetizada

RESUMO

Um dos métodos clássicos de se estudar a seletividade de catalisadores zeolíticos do tipo MFI na obtenção de diversos produtos de interesse industrial (para-xilenos, etenos etc) envolve conhecimentos de como esta propriedade varia com o tamanho dos cristalitos da zeólita, devido à alteração da composição química do gel de síntese (o teor de alumínio é a melhor indicação para esta finalidade. Outro problema é o baixo rendimento dos produtos obtidos devido a forte acidez de BRÖNSTED. Visando estender este campo, ainda muito limitado e solucionar alguns destes problemas, várias pesquisas têm sido desenvolvidas, para sintetizar ZSM-5 do tipo "metalossilicalitas" com as características desejadas. Estas têm merecido grande interesse devido à natureza sui-generis da ligação entre o metal e o silício, responsável pela alteração substancial das propriedades catalíticas da zeólita.

Entretanto, apesar dos esforços para se entender as propriedades físicas e químicas destas zeólitas, vários aspectos não estão completamente esclarecidos. Por exemplo, podemos destacar os conhecimentos sobre o tempo de cristalização, número de oxidação e distribuição dos metais e direcionadores nas estruturas zeolíticas recém-sintetizadas e calcinadas.

Sendo o tempo de cristalização, o número de oxidação e a localização dos metais e direcionadores nas metalossilicalitas parâmetros usados para esclarecer alguns desses pontos, estas variáveis foram estudadas neste trabalho em zeólitas de alumínio, ferro, cromo, boro, bem como nas de aluminossilicato-cobalto de estrutura pentasil e borossilicalita-cobalto através de técnicas como RMN de alta resolução, EPR, PAS, XPS, DRX, TG, DSC, MEV.

As modificações nos tamanhos de cristalitos finais, com conteúdo global de metal (alumínio, ferro, cromo ou boro) constante, foram realizados utilizando-se a técnica de envelhecimento do gel de síntese. Através deste método, foram obtidos diferentes tamanhos médios de cristalitos finais sem alterar a composição química do gel de síntese. O tamanho dos cristalitos finais da MFI diminui com o aumento no tempo de envelhecimento devido aumento do número de núcleos em solução. A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura mostrou-se útil para uma análise detalhada dos tamanhos médios de cristalitos finais.

As curvas de cristalização obtidos neste trabalho para aluminossilicato de estrutura pentasil, cromossilicalita, ferrissilicalita, aluminossilicato-cobalto de

estrutura pentasil e borossilicalita-cobalto foram comparados com os dados para a borossilicalita, de maior grau de cristalização.

Para as amostras de cromossilicalita e ferrissilicalita, observa-se um grande aumento no tempo de cristalização em relação a borossilicalita, efeito que pode ser atribuído a presença de espécies amorfas, $\text{Fe}(\text{OH})_x$ e $\text{Cr}(\text{OH})_x$, que participariam do gel, levando a um menor grau de cristalização. Este aumento é menos acentuado para as zeólitas aluminossilicato-cobalto de estrutura pentasil e borossilicalita-cobalto em relação a borossilicalita. Essas pequenas diferenças no tempo de formação dessas zeólitas, foram interpretadas levando em conta a presença de óxidos de cobalto nas superfícies dos cristalitos e possíveis interações de cobalto (II) com as estruturas zeolíticas. Para o aluminossilicato de estrutura pentasil, observa-se um ligeiro aumento no tempo de cristalização em relação a borossilicalita, que deve-se a diferenças no pH do meio (ou a razão OH^-/SiO_2).

De um modo geral, as amostras envelhecidas apresentaram em cada série, um menor tempo de cristalização em relação as não envelhecidas, efeito que está relacionado ao aumento do número de núcleos em solução.

O aumento do teor em cromo ou ferro na mistura reacional inicial, provoca uma diminuição no grau de cristalinidade e no tempo de cristalização. Isto deve-se ao fato da necessidade de incorporação conjunta de um cátion compensador de carga do cromo ou ferro introduzidos na estrutura.

As zeólitas sintetizadas, tendo brometo de tetrapropilamônio, n-butilamina ou brometo de tetrabutilamina ou tetrabutílfosfônio, apresentaram distâncias interplanares de difração de raios-X bastante próximas de padrões da literatura. Dentre os direcionadores, a n-butilamina apresenta vantagens como, custo de fabricação baixo e pode ser disponível no Brasil.

Nas zeólitas de aluminossilicato de estrutura pentasil e borossilicalita recém-sintetizada, apenas as linhas de silício, alumínio e boro tetraédricos foram observados por Ressonância Magnética Nuclear de alta resolução, utilizando simultaneamente desacoplamento (DEC) e rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS). Os espectros de ^{13}C de amostras sintetizadas dos direcionadores tetrapropilamônio, tetrabutilamina e tetrabutílfosfônio, mostram claramente suas presenças nos canais das zeólitas, apresentando deslocamentos químicos compatíveis com o da literatura.

No caso de ferrissilicalita, os espectros de Ressonância Paramagnética de Elétrons mostram a presença do íon Fe^{3+} , na estrutura zeolítica ($g = 4,3$); em compostos ferromagnéticos ($g = 2,0$); em sítios de troca iônica ($g = 2,3$); em sítios estruturais com distorções de simetria ($g = 5,3$).

Os espectros de Ressonância Paramagnética de Elétrons das amostras de cromossilicalita, recém-sintetizada e após tratamento térmico à vácuo, mostraram apenas um sinal de $g = 1,97$, que sugere a presença de íons cromo (III) em sítios inacessíveis, possivelmente na estrutura zeolítica. No entanto, durante tratamento térmico em presença de oxigênio, apareceram novos sinais ($g = 1,98$ e $g = 1,95$), característicos de íons cromo (V) e ausência de sinais em calcinações prolongadas, devido a oxidação de cromo (III) a cromo (VI), conforme dados de Fotoacústica, o que permite supor a existência de outros sítios de cromo (III) não pertencentes a estrutura, então a oxidação deve alterar essas espécies.

Pode-se verificar através dos espectros de Fotoacústica, que as amostras de aluminossilicato de estrutura pentasil e borossilicalita com cobalto apresentam três bandas simétricas entre 530 e 650 nm, atribuídos a Co^{2+} , localizados sobre a superfície dos cristalitos, conforme observados por Microscopia Eletrônica de Varredura. Além deste tripleto, revela-se através do espectro de PAS, uma nova banda entre 480-500 nm possivelmente relacionado a Co (II) em posições estruturais. Resultados semelhantes foram obtidos por Espectroscopia de Fotoelétrons por raios-X, onde as amostras de aluminossilicato e borossilicalitas com cobalto apresentam um deslocamento na banda de 781,7 eV (característica de Co (II)) para 782,7 eV, uma diferença de 1 eV, isso significa que íons cobalto devem estar presentes em sítios diferentes daqueles normalmente encontrados por íon Co^{2+} , provavelmente em sítios estruturais.

SUMMARY

One of the classical methods to study the selectivity of zeolite catalysts type MFI in order to obtain several products of industrial interest (p-xilene, etene, etc) implies the knowledg of how this propriety varies according to the size of the zeolite crystallites, due to the chemical composition change in the synthesis gel (the aluminum content is the best indicator for this purpose). The low efficiency of products obtained from great acidity of Brönsted is another problem. To extend this field still very restricted and solve some of the problems, many researches have been developed to synthesize ZSM-5, type "metallo-silicalites" with the desired characteristics. These researches have deserved great interest due to the "sui-generis" nature of bonding between the silicon and the metal, responsible for the substancial change in the catalitic properties of zeolite.

However, several aspects are not completely clear, despite the efforts to understand the physical and chemical zeolites proprieties. For instance we can point out the knowledge about crystallization time, metals oxidation numbers and directing distribution in the zeolitics structures newly syntheized and calcined.

Since crystalization time, oxidation number and the metals locations in the metallo-silicalites are used parameters to elucidate some of these aspects, these variables were studied through as well as in the ones of aluminosilicalite-cobalt and boronsilicalites-cobalt through techniques as RMN of high resolution, EPR, PAS, XPS, DRX, TG, DSC and MEV.

The modification in the sizes of final crystallites with constant global metallic content (aluminum, iron, chromium or boron) were realized using the synthesis gel aging techniqe. Through this method, different average sizes of final crystallites were obtained without changes in the chemical composition of synthesis gel. The size of MFI final crystallites reduces with the aging time increase due to the rise of the nucleus amount in solution. The Scanning Electron Microscopy techniqe was useful for the detailed analysis of the final crystallites average sizes.

The crystallization curves obtained in this research for aluminosilicate of pentasil structure, chromesilicalite, ferrisilicalite, aluminosilicate-cobalt of pentasil structure and boronsilicalite-cobalt were compared to the data for the boronsilicalite heavier crystalization degree.

For the samples of chromesilicalite and ferrisilicate, we can observe a great increase in the crystallization time relative to boronsilicalite and such effect may be attributed to the presence of amorphous specimens, $\text{Fe}(\text{OH})_x$ and $\text{Cr}(\text{OH})_x$ that would take part in the gel, resulting in a lower crystallization degree. This increase is less accentuated for aluminosilicate-cobalt zeolites of pentasil structure and boronsilicalite-cobalt relative to boronsilicalite. These little differences in the formation time of these zeolites, were interpreted having in mind the presence of cobalt oxides in the crystallites surfaces and possible interactions of cobalt (II) with zeolitic structures. For the aluminosilicate with pentasil structure we can observe a little increase in the crystallization time relative to boronsilicalite, due to environment pH differences (or the ratio OH^-/SiO_2).

In general terms, the aging samples presented, in each series, a lower crystallization time relative to the non-aging ones, effect that is related to the increase in the nucleus number in solution.

The increase of the iron or chromium content in the initial reactional compound causes a reduction in the crystallinity degree and in the crystallization time. This is due to the fact of the combined incorporation necessity of a compensator chromium or iron cation charge introduced in the structure.

Since the synthesized zeolites have tetrapropylammonium bromide, n-butylamine or tetrabutylamine bromide or tetrabutylphosphonium, they presented interplanes distances of X-rays diffraction very close to the literature standards. Among the directing , the n-butylamine presents advantages as low production cost and it can be available in Brasil.

In the zeolites of aluminosilicates of pentasil structure and boronsilicalites newly-synthesized, only the silicon lines, aluminum and boron tetrahedral were observed through Nuclear Resonance Spectrum of high resolution, using simultaneously decoupling (DEC) and sample rotation around the magic angle (MAS). The ^{13}C spectrums of synthesized samples from directing , tetrapropylammonium, tetrabutylamine, tetrabutylphosphonium show clearly their presences in zeolite channels, presenting chemical displacements compatible with the one of the literature.

In the ferrisilicalite case, spectrums of Electron Paramagnetic Resonance show the presence of the ion Fe^{3+} in zeolitic structure ($g = 4,3$); in ferrimagnetics compounds ($g = 2,0$); in ionic charge sites ($g = 2,3$); in structural sites with symmetric distortions ($g = 5,3$).

The spectrums of Electron Paramagnetic Resonance of chromesilicalites samples, newly-synthesized and after vacuum heat treatment showed only one

signal of $g = 1,97$, that suggests the presence of chromium ions (III) in unaccessible sites, possibly in the zeolite structure. However during the heat treatment with oxygen presence, new signals appeared ($g = 1,98$ and $g = 1,95$), characteristics of chromium ions (V) and the absence of extended calcinations signals due to oxidation from chromium (III) to chromium (VI), as per Photoacoustics datas that permit us to suppose the existence of others chromium sites (III) that do not belong to the structure and then the oxidation must change these specimens.

We may verify through Photoacoustics spectrums that samples of aluminosilicate with pentasil structure and boronsilicalite with cobalt present three symmetric ranges between 530 and 650 nm, attributed to Co^{2+} , located over the crystallites surface, as observed through Scanning Electron Microscopy (SEM). Besides this triplet, it reveals related to Co (II) in structural positions. Simmilar results were obtained through X-rays Photoelectrons Spectroscopy, where aluminosilicate with pentasil structure and boronsilicalites samples with cobalt present a displacement in the range from 781,7 eV (characteristic of Co (II) to 782,7 eV. This difference of 1 eV means that cobalt ions must be present in different sites from those normally encountered by Co^{2+} ion, probably in structural sites.

DEDICATÓRIA

Um trabalho que temos a graça e oportunidade de fazer é nossa realização. Dedicar a alguém é demonstrar, reconhecer que eles também ajudaram de algum modo, à minha esposa Maria Auxiliadora Magalhães Gomes, como o acaso não existe, tenho a certeza que nossos espíritos sabiam desta tarefa que faríamos mais tarde. De minha parte, sou grato, profundamente grato, ao PAI por me permitir desfrutar de sua companhia, amizade e apoio enquanto este trabalho era realizado.

À meus pais Odir e Ivone, irmãs Miriam e Regina a que muito amo e muito devo.

À meus filhos, Peterson, Paula, Bianka e Djenane, sem a compreensão e ternura este trabalho não seria possível.

À MINHA GENTE que se encontram em planos espirituais elevados; Ivonilda Maria Penna Franco (In memorian), Marcelo de Oliveira (In memorian) e Herziete de Oliveira (In memorian), mas que durante suas passagens pela terra, transmitiram estímulos e coragem. Tínhamos grandes afinidades, éramos amigos.

Em especial:

Ao Prof. Dr. Eduardo Joaquim de Souza Vichi, pela orientação segura, apoio, amizade, solicitude e confiança demonstrada, que tanto contribuíram para a realização desta tese, deixo aqui o meu sincero agradecimento.

A todos os meus companheiros do "A caminho da perfeição", que indiretamente colaboraram na realização deste trabalho e que me enviaram através do Dr. PABLO, as mensagens abaixo:

A benevolência para com os semelhantes frutos do amor ao próximo, produz a afabilidade e a doçura que são a sua manifestação.

Sede paciente, pois, a paciência que deveis praticar é a lei da caridade.

A vida é difícil, bem o sei... constituindo-se de mil bagatelas, são como espetadas... que acaba nos ferindo.

São os deferimentos que nos agrada e nos traz alegrias de viver. Se não fosse pelas espetadas... que sentido teria o da sobrevivência da vida?

AGRADECIMENTOS

Para a realização deste trabalho, foi muito importante o meu estágio no laboratório de Scienze Chimiche da Università Degli Studi di Trieste - Itália; somente possível com o apoio dos Profs. Drs. **Mauri Graziani, Jan Kaspar** e a CAPES pela concessão de Bolsa de Estudos.

Ao Prof. Dr. **Dilson Cardoso** da Universidade Federal de São Carlos, meus sinceros agradecimentos, pela oportunidade concedida a realização de estágio no laboratório de Reatores Heterogêneos e Catálises, pela supervisão, valiosos conselhos e orientação que muito me ajudaram na concretização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Edson Rodrigues** do Departamento de Química e Física Molecular do Instituto de Física e Química de São Carlos (USP), toda a minha gratidão, pela oportunidade de estágio no laboratório de Física Molecular, pelo apoio, encorajamento e interesse manifestado, bem como, orientação, conselhos e confiança que tanto contribuíram para realização desta tese.

Aos Profs. Drs. **Claudio José Magon, Tito José Banagama e Rosemary Sanches** pelo estágio nos laboratórios de Ressonância Magnética, Espectroscopia e Magnetismo e Espectroscopia Fotoacústica da Universidade de São Paulo - Departamento de Física e Ciências dos Materiais, pela ajuda e ensinamentos na parte de caracterização de zeólitas, na discussão de resultados, além da amizade e confiança depositada em minha pessoa.

A Prof^a. Dr^a. **Sandra Castro** do Instituto de Física da UNICAMP, pela colaboração e discussões de grande utilidade para esclarecimento de alguns dos resultados das análises de espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS).

Em especial gostaria de agradecer:

À Reitora, Prof^a. Dr^a. **Luzia Guimarães**, aos professores, alunos e funcionários do Departamento de Química da Universidade Federal de Mato Grosso, fiéis, companheiros e incentivadores que sempre me apoiaram.

Ao Reitor, Prof. Dr. **Newton Lima Neto**, a todos os professores, alunos e técnicos do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de São Carlos, pelo empenho manifestado durante o meu processo de redistribuição, bem como pelo incentivo e apoio nas horas mais difíceis da minha vida.

Aos Profs. Drs. **José S. Barone**, do Departamento de Química Analítica da UNICAMP, **José A. Bacheга** e **Jovino A. de Souza**, do Departamento de Química da UFSCar.

À Prof^a. Dr^a. **Elizabet de Mattos Moraes**, a qual sempre que eu a procurei, para que revisasse a minha tese, gentilmente o fez.

Aos técnicos **Marco A. Militão de Lima Prieto**, do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, **José Geraldo Catarino**, da USP - São Carlos, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e **José Augusto L. Rocha**, da USP - São Carlos, pelas análises de raios-X.

Ao **Massao Hayashi**, pelo paciente trabalho de digitação.

A Deus, por conservar-me a saúde, a companhia dos que me são caros, a inspiração para escrever esta tese e a possibilidade de ser útil a alguém.

Finalizando, digo que a vida é uma seqüente sucessão de etapas, na qual evoluímos gradativamente e acalentamos muitos sonhos. Alguns nos trazem o gosto da vitória e outros o dissabor da desilusão, mas ambos nos trazem uma parcela da experiência que necessitamos para atingirmos uma maior maturidade. Na realização desta Tese de Doutorado, muitos foram os que deram a sua contribuição aos quais eu não poderia deixar de agradecer.

Para tanto, agradeço a todos aqueles que em maior ou menor grau, contribuíram de alguma forma para essa conquista e que por lapso não mencionei.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O parque petroquímico brasileiro realiza a operação de craqueamento do petróleo, transformação e purificação dos produtos, pretendendo obter insumos; que satisfaçam à exigência do mercado interno bem como tornar-se competitivo à nível de mercado externo.

Por outro lado, indústrias alcooquímicas¹ estão sintetizando, a partir do etanol, uma grande quantidade de produtos tais como etileno, óxido de etileno, butanol, octanol, acetaldeído, ácido acético, acetato de butila, butadienos, etc. Estes alcooquímicos primários são matéria prima para a manufatura de produtos usados na fabricação de fibras, plásticos, espumas, fármacos, produtos medicinais.

A dependência de produtos-chaves usados nestes processos implantados pode comprometer seu desenvolvimento, pois a falta desses produtos incorrerá em prejuízo para o setor.

Nesta condição encontram-se os catalisadores usados em pelo menos uma das etapas, da maioria destas sínteses, cuja importação excede 70% da quantidade utilizada nas indústrias brasileiras².

Neste contexto situam-se as zeólitas com estrutura MFI da família pentasil, de denominação comercial ZSM-5, catalisadores altamente seletivos. O interesse na preparação e caracterização de zeólitas com estrutura MFI, contendo elementos diferentes do alumínio, tem aumentado significativamente nos últimos anos^{3,4,5,6,7,8}.

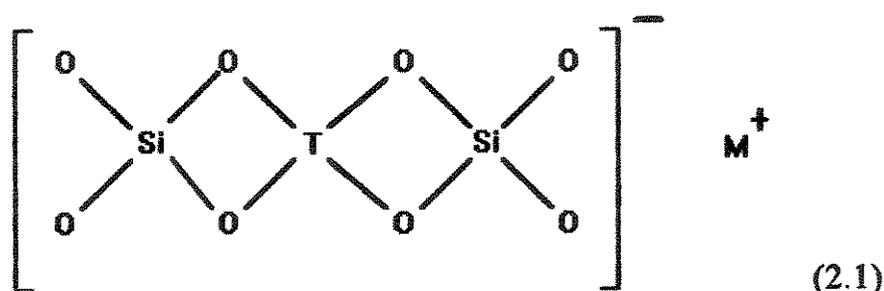
Do ponto de vista da catálise, é importante a incorporação na estrutura de elementos diferentes do alumínio, pois a seletividade da zeólita pode ser direcionada para a produção de diferentes tipos de compostos, dependendo da natureza do elemento incorporado⁹. Nas zeólitas de estrutura pentasil as propriedades determinantes de sua atividade catalítica para diferentes reações e a sua seletividade para diferentes produtos são as de natureza intrínseca como a estrutura e dimensões do sistema de cavidades e canais¹⁰, a acidez de Brønsted dos sítios ativos¹¹ e os efeitos generalizados causados pela diferença de eletronegatividade dos elementos na estrutura¹². Entretanto a eficiência de uma determinada zeólita, em um determinado processo catalítico, depende de sua cristalinidade, do tamanho e da uniformidade dos cristais formados. A produção de cristalitos de tamanho uniforme depende, em grande parte, do tempo de envelhecimento do gel de síntese^{13,14}. Outra variável importante é a velocidade de formação da estrutura MFI que depende, entre outros fatores, da natureza do metal (ou semi-metal)¹⁵. Apesar da importância dessas variáveis na formação e estabilidade de estruturas zeolíticas, raros estudos as enfocam.

CAPÍTULO II

PRINCÍPIOS E OBJETIVOS DO TRABALHO

Este trabalho prioriza a síntese de uma zeólita MFI, através de uma rota alternativa para a obtenção desses compostos, bem como sua melhor caracterização, através de técnicas adequadas como ressonâncias magnética nuclear de alta resolução e paramagnética de elétrons, espectroscopias fotoacústica, infravermelho, difração de raios-X, fotoeletrônica e microscopia eletrônica de varredura.

O presente trabalho visa, inicialmente, sintetizar zeólitas do tipo MFI, com estrutura semelhante ao protótipo abaixo (2.1)



onde $M = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{B}^{3+}$ ou Co^{2+} e $T = \text{Na}^{+}, \text{TPA}^{+}$ ou Co^{2+} , através de uma fase gel seguida de tratamento hidrotérmico, em um tempo

mais curto e de uma maneira mais controlada, evitando que a zeólita se estabilize em uma fase meta-estável não desejada. A ausência destes parâmetros cinéticos na literatura para as zeólitas pentasis envelhecidas, levou-nos a estudá-las em um passo subsequente deste trabalho.

Convém salientar que a morfologia dos cristais zeolíticos é outro fator relevante em processos como troca-iônica, adsorção-seletiva, difusão e catálise. Estes processos são geralmente afetados pela não uniformidade dos cristalitos sintetizados. Observam-se, na literatura, discrepâncias de resultados causados, provavelmente, por diferenças no tamanho dos cristalitos e por sua forma irregular, embora diferentes pesquisadores tenham usado as mesmas condições de síntese. Tentando sanar estes problemas inerentes ao processo de síntese, resolvemos estudar a correlação entre o tempo de envelhecimento do gel de síntese e o tamanho dos cristalitos, bem como o papel de cátions orgânicos.

Em uma segunda etapa, evitamos a passagem direta da fase gel para o tratamento hidrotérmico, utilizando a técnica de envelhecimento do gel à uma temperatura pré-determinada, com a finalidade de obtermos uma solução, onde, possivelmente poderíamos alcançar uma maior homogeneidade nos tamanhos e composição de cristalitos, bem como uma diminuição no tempo de cristalização.

É importante ressaltar que, desde o início das pesquisas nesse campo, o interesse estava focalizado na utilização imediata desses catalisadores, em detrimento de uma melhor caracterização que foi, então, relativamente abandonada. Dessa forma, houve necessidade de voltarmos aos estudos mais aprofundados de caracterização, utilizando técnicas bastante específicas como as mencionadas anteriormente.

Ressaltamos ainda que a adição de cátions inorgânicos no gel de síntese (como por exemplo, sais de cobalto (II)), geralmente se traduz em modificação no tempo de máxima cristalização. Por esse motivo, procuramos também estudá-los em nosso trabalho, além de uma melhor caracterização.

CAPÍTULO III

HISTÓRICO

Em 1756, CRÖNSTED, ao aquecer um mineral na chama do maçarico, percebeu sua intumescência e a denominou zeólita. A palavra zeólita, de origem grega, resulta da junção de duas palavras "zein" (ferver) e "lithos" (pedra). Esse mineral foi denominado de Stilbita e caracterizado como um aluminossilicato hidratado contendo cátions de metais alcalino e alcalino-terroso¹⁶.

Apesar da descoberta ter acontecido em época tão remota, o seu interesse científico somente aflorou por volta de 1930, com a constatação de suas propriedades de adsorção. Mc BAIN¹⁷, denominou esta classe de materiais de "peneiras moleculares", devido a sua habilidade de separar moléculas por tamanho¹⁸. São conhecidas atualmente cerca de 40 espécies de zeólitas naturais.

As propriedades físicas e químicas de importância prática relevante das zeólitas são: a capacidade de adsorção de matérias orgânicas e inorgânicas, a atividade catalítica em muitas reações e a seletividade de tamanho e forma para muitos produtos.

As cavidades zeolíticas ocupam a maior parte do volume cristalino e são normalmente preenchidas com água, cuja remoção permite a acomodação de moléculas tais como CO₂, CS₂, amônia, hidrocarbonetos e outras espécies

orgânicas no espaço intracristalino. Esta acomodação é altamente seletiva uma vez que depende do diâmetro do poro e da dimensão molecular, permitindo aplicações alternativas como a de peneira molecular. O peneiramento molecular permite amplas aplicações tais como a separação de hidrocarbonetos, N_2 e O_2 do ar e remoção de NH_3 e CS_2 de gases industriais e automotivos, de grande valor no combate à poluição atmosférica.

As zeólitas, freqüentemente possuem alta seletividade de troca iônica dos cátions que neutralizam a carga elétrica para outros cátions, permitindo, por exemplo, a eficiente remoção do NH_4^+ em grandes depósitos sedimentares, através da cliptonolita¹⁹.

No entanto, apesar de suas importantes aplicações, a utilização das zeólitas naturais é limitada pela grande variedade de tamanhos de seus poros que induz uma multiplicidade de subprodutos, razão determinante da síntese de zeólitas artificiais.

Assim, BARRER entre 1930-1940, contribuindo notavelmente para o desenvolvimento científico, demonstrou a separação de moléculas em zeólitas^{20,21} e também derivou a sua forma hidrogênica, - catalisadores ácidos fortes²².

A partir daí, consideráveis esforços foram direcionados para a síntese de novas zeólitas, o que culminou na preparação da zeólita Linde A, primeiramente utilizada como adsorvente e mais tarde como trocadora iônica em detergentes, e de zeólitos X e Y por um grupo da UNION CARBIDE, conduzido por MILTON²³⁻²⁵.

Posteriormente, descobriram-se as atividades catalíticas destas zeólitas na sua forma ácida, através dos trabalhos da MOBIL Co., realizados por PLANK e ROSINSKI²⁶, demonstrando que a zeólita Y ocluída com terras raras, era muito mais efetiva para o craqueamento catalítico do petróleo, sendo muito mais seletiva na faixa da gasolina, o que lhe conferia melhor octanagem.

Uma grande contribuição à química de zeólitas foi a descoberta da ZSM-5²⁷, Zeolite Secondary Mobil, um dos mais regulares e eficientes catalisadores, em virtude de seu alto índice de silício, que lhe confere alta estabilidade térmica, uniformidade de poros e canais e forte acidez.

Atentando ainda para a iminência da escassez das reservas de petróleo, os processos catalíticos conducentes a um aproveitamento mais efetivo dos hidrocarbonetos parafínicos leves, contidos no gás natural, ou produzidos no processo de refinação do petróleo, têm-se impostos de forma crescente.

Por essas razões, tem sido realizado um esforço bastante significativo, de modo a desenvolver novos processos de transformações de hidrocarbonetos leves em produtos de maior valor, através de novos sistemas catalíticos.

Recentemente, um processo catalítico para a conversão do propano ou butano em aromáticos foi desenvolvido pela British Petroleum, em colaboração com a Universal Oil Products²⁸. Esse processo realizado em uma unidade de demonstração, denominada CYCLAR, utiliza como catalisador uma zeólita HZSM-5 impregnada com gálio. O processo CYCLAR tem estimulado pesquisas com outros tipos de metais, visando sempre estabelecer, de forma cada vez mais clara, o mecanismo do processo de aromatização e o papel desempenhado pelos metais introduzidos no catalisador de base HZSM-5.

Pesquisas realizadas pela MOBIL Co. levaram à utilização de um catalisador zeolítico HZSM-5 impregnado com fósforo ou boro na alquilação direta do tolueno²⁹, para obtenção do para-xileno, matéria-prima importante como intermediário do ácido tereftálico que, oxidado, produz poliésteres.

Os centros ácidos fortes dos aluminossilicatos de estrutura MFI são responsáveis pelo craqueamento das parafinas³⁰ e pela isomerização de xilenos³¹, mas, em algumas reações tais como alquilação do tolueno pelo metanol, para produzir uma elevada seletividade para grupos em posição para, estes centros provocam reações paralelas indesejáveis³² com a formação de subprodutos.

Na tentativa de eliminar essas ocorrências, vários trabalhos³³⁻³⁵ vêm sendo realizados, com destaque para a síntese de zeólitas de estrutura pentasil que apresentam o alumínio ou silício isomorficamente substituídos por outros elementos tais como B, Fe, Ga e Ti. Essas zeólitas MFI também denominadas de metalossilicatos de estrutura pentasil apresentaram uma elevada para-seletividade, devido, provavelmente, às diferentes propriedades ácidas desses catalisadores.

A Tabela 1 apresenta as principais reações catalisadas por zeólitas MFI.

Tabela 1. Principais reações catalisadas por zeólitas MFI.

PROCESSO	MODIFICAÇÃO	CARACTERÍSTICA	REFERÊNCIA
Alquilação do tolueno com metanol	[Fe]-MFI [B]-MFI [Cr]-MFI [Zn]-MFI	Aumento no rendimento para-xilenos, baixa formação subprodutos	36 36b 36b 37
Isomerização do orto e meta-xilenos	[B]-MFI [Fe]-MFI [Cr]-MFI	Aumento no rendimento do para-xileno, baixa formação de subprodutos	36b 36b 36,38
CO+H ₂ - a aromáticos, olefinas, hidrocarbonetos saturados	[Cr]-MFI [Fe]-MFI	Aumento em hidrocarbonetos saturados	34 40
Metanol a olefinas	[Fe]-MFI [Co]-MFI [Ga]-MFI [B]-MFI	Aumento em olefinas	41,42 41 41
Olefinas a gasolina	[Fe]-MFI	Aumento na octanagem	41,42
"Dewaxing"	[Ni]-MFI	Aumento na octanagem	43
"Lubes"	[Ni]-MFI	Polimerização de olefinas de baixo peso molecular	44
Craqueamento: - n-hexano - n-butano	[Zn]-MFI [Ga]-MFI		37 45
Desidrogenação e desidratação: - Etiltolueno - Propanol - n-hexano	[Fe]-MFI [Ga]-MFI [Zn]-MFI		45,46 47 37
Oxidações: - Metano - Álcoois - Olefinas - Fenóis	Cu ²⁺ [Fe]-MFI [Ti]-MFI		48 49 49 49

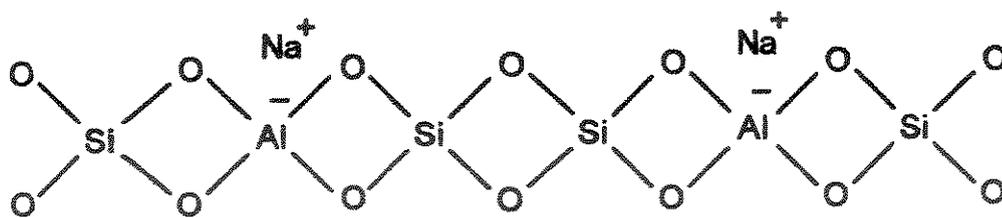
CAPÍTULO IV

DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DE ZEÓLITAS

As zeólitas podem ser definidas como aluminossilicatos cristalinos, com estrutura aniônica tridimensional, aberta, caracterizada pela desidratação gradual e, em parte reversível, e pelas suas propriedades de troca iônica. A estrutura consiste de tetraedros de silicatos e aluminatos (TO_4) ligados uns aos outros pelo compartilhamento dos quatro átomos de oxigênio⁵⁰. Cada átomo de silício com carga formal +4, contrabalança as cargas negativas do oxigênio, que tem carga -2, mas é compartilhado por dois átomos T vizinhos. A substituição isomórfica de Si^{+4} por Al^{+3} cria um excesso de carga negativa. Em zeólitas naturais, a neutralização das cargas é feita por íons de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, ocluídos nas estruturas, juntamente com moléculas de água⁵¹.

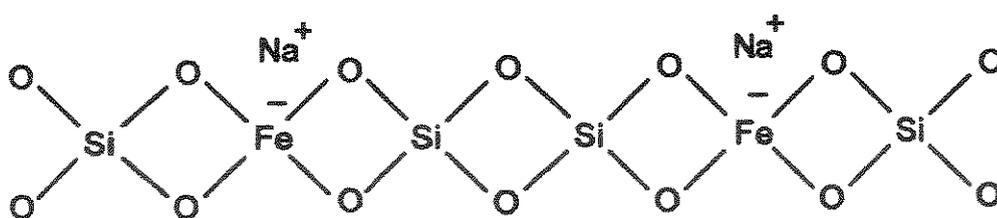
Os átomos T das zeólitas podem, em alguns casos, ser substituídos por outros átomos tetracoordenados, tais como Ga^{4+} , B^{3+} , Fe^{3+} , $\text{Cr}^{3+,5+}$, etc, (substituição isomórfica)⁵²⁻⁵⁷.

Os esquemas empíricos mostrados na página 12 (4.01, 4.02, 4.03, 4.04), representam algumas das prováveis substituições isomórficas de silício nas zeólitas do tipo MFI sintetizadas neste trabalho:



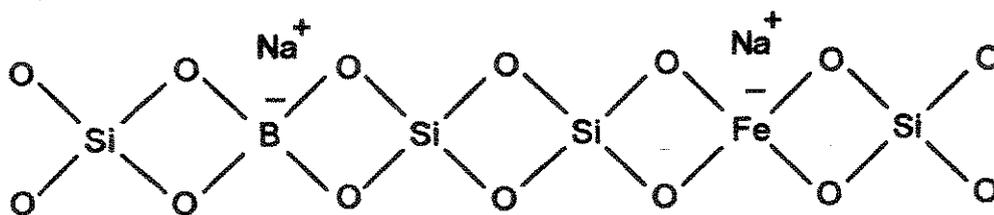
(4.01)

Aluminossilicato



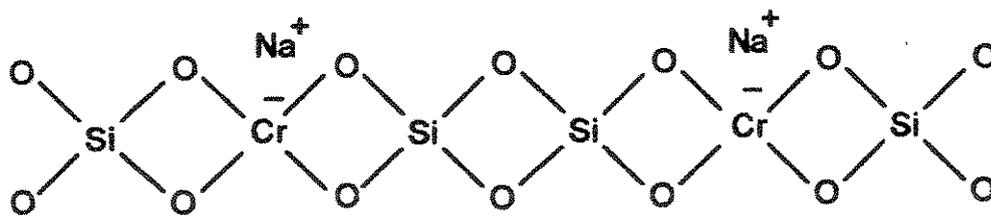
(4.02)

Ferrissilicato



(4.03)

Borossilicato

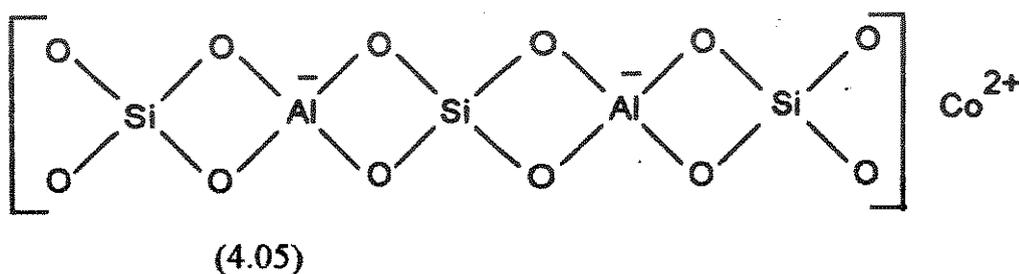


(4.04)

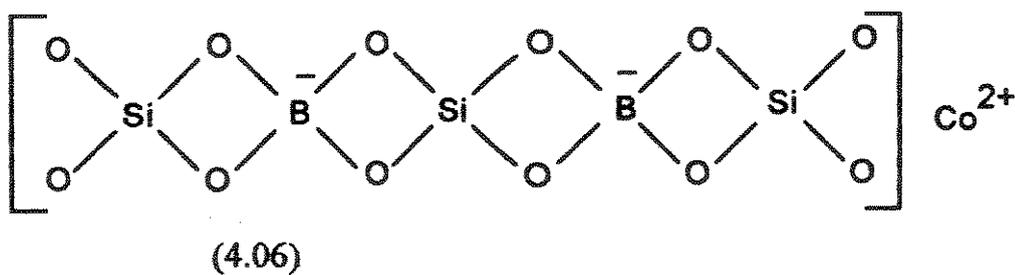
Cromossilicato

A ligação Al - O - Al não ocorre nas zeólitas, pois esta é uma ligação de maior energia que a ligação Al - O - Si (regra de Lowenstein)⁵⁸.

Por outro lado, uma diversidade de íons positivos podem ocupar posições catiônicas⁵⁸⁻⁶³. Os esquemas empíricos 4.05 e 4.06 mostram a substituição de átomos sódio por cobalto (II), proposto neste trabalho:



Cobalto-aluminossilicato



Cobalto borossilicato

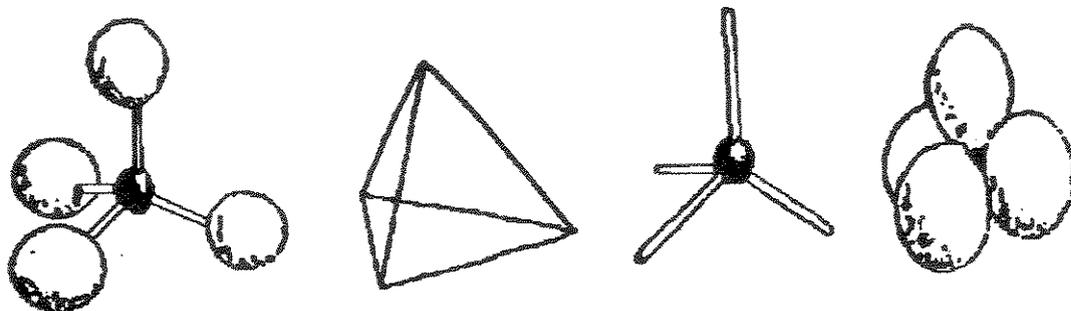
Devido à grande variedade de estruturas as zeólitas possuem diversas classificações^{50,64}, sendo a primeira baseada nas propriedades morfológicas, criadas por DANA em 1942.

Posteriormente, MEIER⁶⁵ apresentou uma nova classificação, atualmente muito empregada, baseada na topologia de rede das zeólitas cujas estruturas são conhecidas. Esta classificação é baseada em sete grupos de construção básicos (Tabela 2). Dentro de cada grupo, as zeólitas apresentam subunidades de estrutura comum, que são arranjos específicos dos tetraedros TO_4 . Estas subunidades foram denominadas de unidades secundárias de construção (USC) e são apresentadas na Figura 1(b).

Tabela 2: Grupos de classificação de MEIER.

GRUPO	UNIDADE SECUNDÁRIA DE CONSTRUÇÃO
1	Anel simples de 4 tetraedros, AS4T
2	Anel simples de 6 tetraedros, AS6T
3	Duplo anel de 4 tetraedros, DA4T
4	Duplo anel de 6 tetraedros, DA6T
5	Complexo 4-1, Unidades T_5O_{10}
6	Complexo 5-1, Unidades T_8O_{16}
7	Complexo 4-4-1, Unidade $T_{10}O_{20}$

a)



b)

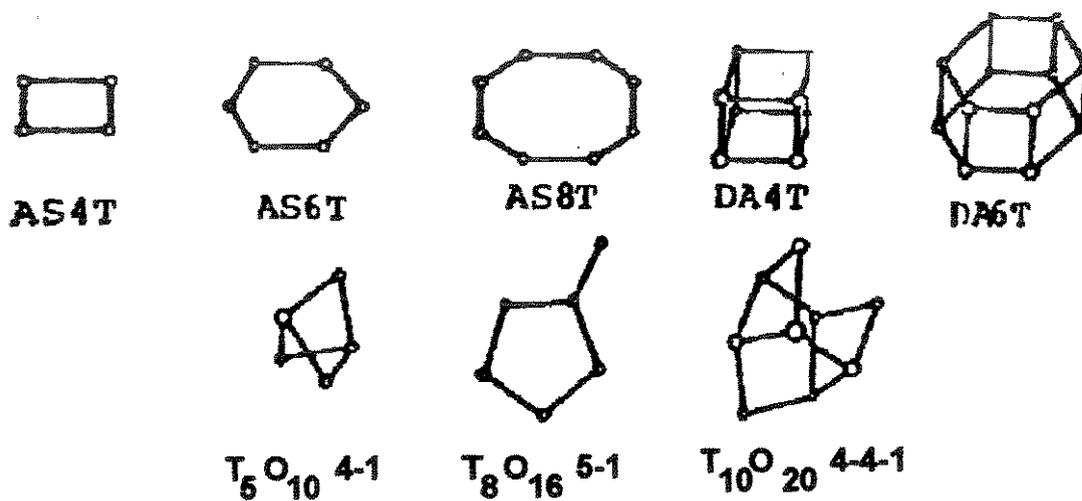


Figura 1. (a) Representações prováveis da unidade primária, TO_4 .

(b) Unidades secundárias de construção das zeólitas (USC), sendo cada ponto, um tetraedro.

Em alguns casos, a estrutura de zeólita pode ser representada em termos de unidade poliedrais, algumas das quais são mostradas na Figura 2.

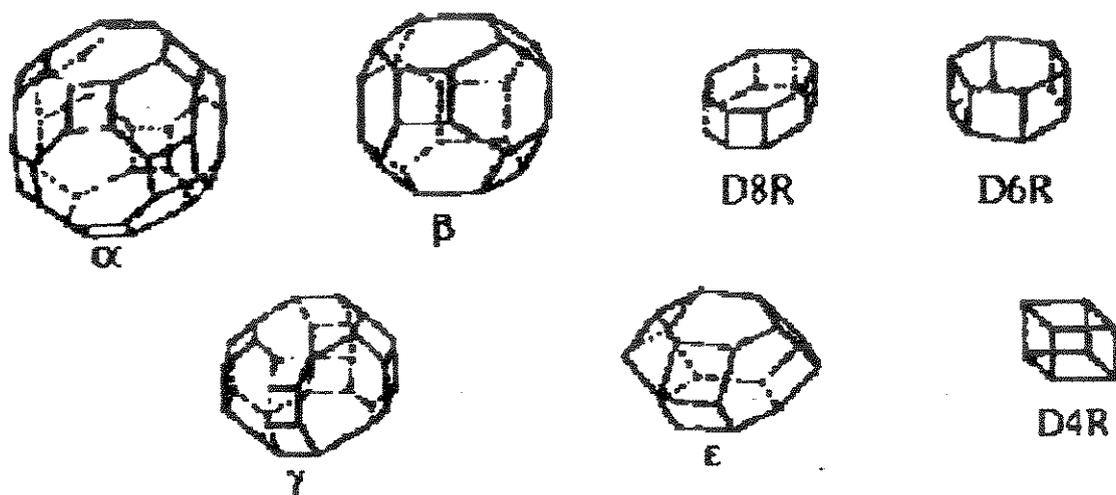


Figura 2. Algumas unidades poliedrais mais importantes nas estruturas das zeólitas.

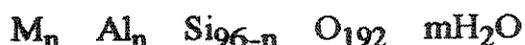
4.1. Estrutura da zeólita MFI

A zeólita sintética MFI, de denominação comercial ZSM-5, não tem similar na natureza, e portanto só é conseguida quando sintetizada em condições definidas e bem controladas.

A estrutura desta zeólita, baseia-se no complexo 5-1 da USC, da classificação de MEIER, (Figura 3) situando-se na família pentasil (poros médios)⁶⁶. Estas unidades ligam-se através dos átomos de oxigênio formando cadeias (Figura 3.a). A combinação de duas cadeias gera uma camada simples como mostrado na Figura 3.b, onde pode-se observar a abertura de um canal com 10 tetraedros. As linhas de traços mais fortes na Figura 3.c, indicam as respectivas unidades secundárias de construção, a partir dos quais podem ser constituídas as camadas características da família pentasil⁶⁷.

As intersecções dos canais formam cavidades no interior da zeólita MFI com dimensões da ordem de 9,0 Å⁶⁸.

A cela unitária da zeólita MFI (Figura 4.1.c) baseada na de aluminossilicato de estrutura pentasil (conhecido comercialmente ZSM-5):



onde M representa um cátion monovalente e n pode variar de zero, na silicalita (isomorfa da MFI), até 8 átomos de alumínio por cela unitária^{69,70}.

A zeólita MFI tem uma estrutura tridimensional de canais interconectados (Figura 3.d). Os canais sinusoidais, com aproximadamente 5,4 - 5,6 Å, são perpendiculares aos canais retos com diâmetro de 5,1 - 5,5 Å⁷¹.

A zeólita MFI se cristaliza no sistema ortorrômbico, grupo espacial P_{nma} e parâmetros de rede (em Å) $a = 20,1$; $b = 19,9$; $c = 13,4$.

A simetria monoclinica também é encontrada, mas é menos comum⁷²⁻⁷⁴.

O tamanho dos seus poros não permite a difusão de moléculas muito volumosas, tais como diaromáticos e mesmo compostos benzênicos muito ramificados como o hexametilbenzeno.

É esta estrutura porosa que confere à zeólita MFI uma seletividade particular, chamada seletividade de forma⁷⁵⁻⁷⁷.

A sua acidez, confere a zeólita pentasil, grandes possibilidades de aplicação, aspecto que focalizaremos no próximo capítulo.

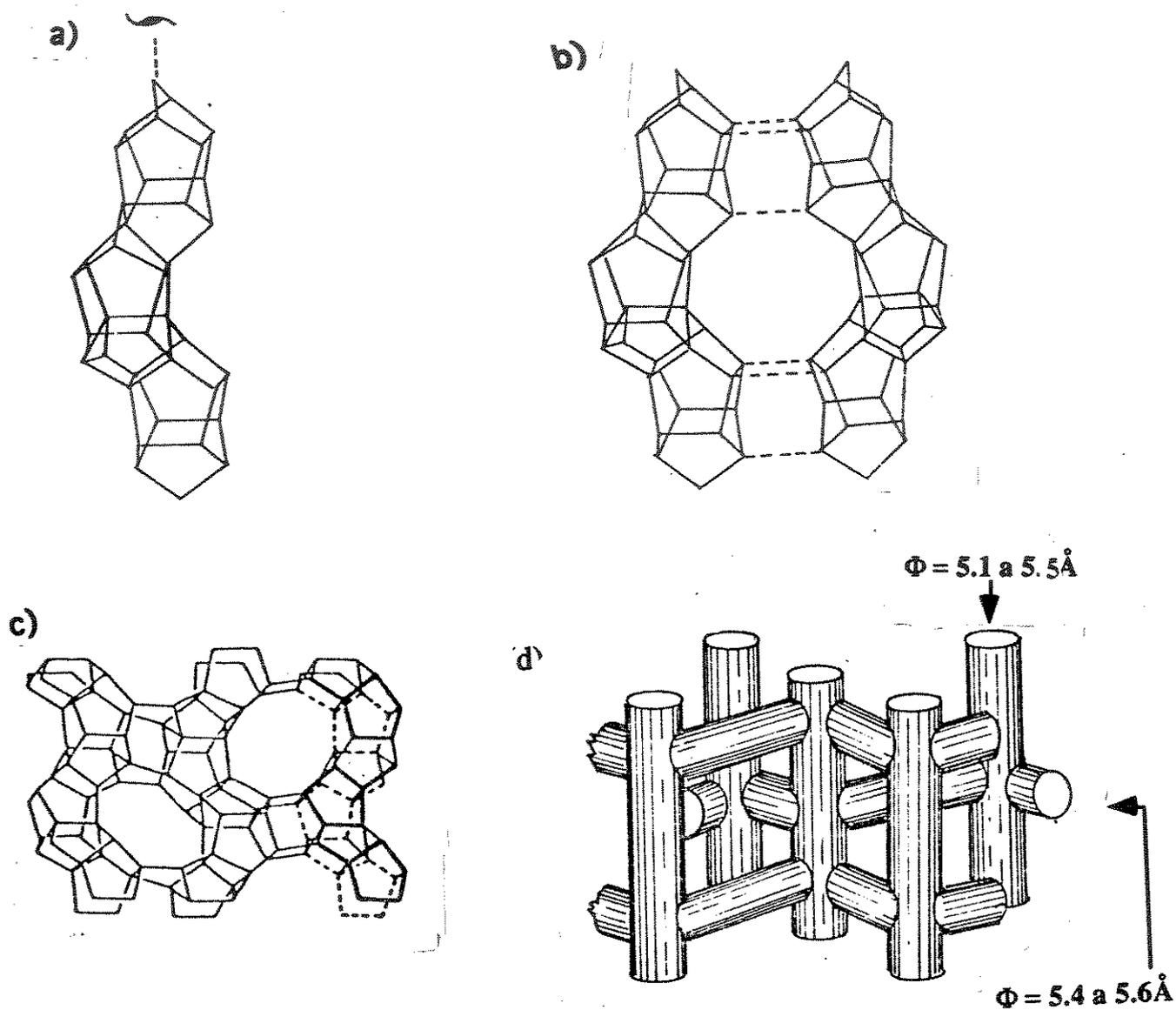


Figura 3. Estrutura da MFI: a) unidades secundárias de construção (USC 5-1) ligadas em cadeias; b) formação das aberturas com 10 tetraedros; c) projeção estrutural de uma camada MFI formada pela união das USC (face <010>); d) sistema tridimensional de canais da MFI, com canais retos e sinusoidais.

CAPÍTULO V

PROPRIEDADES ÁCIDAS NAS ZEÓLITAS MFI

A vantajosa e enorme atividade catalítica das zeólitas é atribuída à presença de sítios ácidos^{78,79}.

A zeólita MFI, na forma ácida de Brønsted, apresenta um próton balanceando a carga negativa, gerada pela introdução de um cátion trivalente na estrutura cristalina⁸⁰.

Os sítios ácidos de Brønsted geralmente são representados por um grupo hidroxila ligado ao cátion trivalente e ao silício⁸¹, como mostrado na Figura 4.

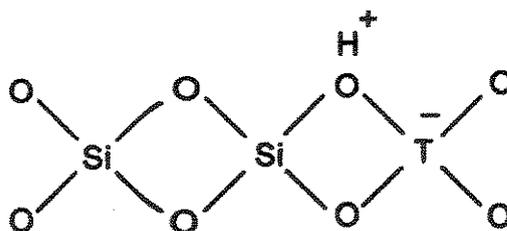


Figura 4. Zeólita na forma ácida de Brønsted.

Alguns pesquisadores^{82,83} utilizam-se de técnicas específicas para a determinação da acidez em zeólitas. Entre elas destaca-se a termodesorção de amoníaco à temperatura programada (T.P.D.), que permite avaliar a força ácida, bem como sua distribuição e número de centros ácidos presentes.

Quando o cátion trivalente (T) for o Al^{3+} e estiver na estrutura da zeólita [Al]-MFI, o material apresenta uma forte força ácida^{82,83}.

A substituição do alumínio por outros elementos como boro, ferro ou cromo faz com que a estrutura desta zeólita pode ser empiricamente representada através da ligação entre o orbital vazio do cátion trivalente e um par de elétrons do átomo de oxigênio do grupo silanol adjacente^{84,85} (Figura 5). A força desta interação produz uma alteração significativa na acidez de Brønsted, alterando as propriedades catalíticas da zeolítica MFI.

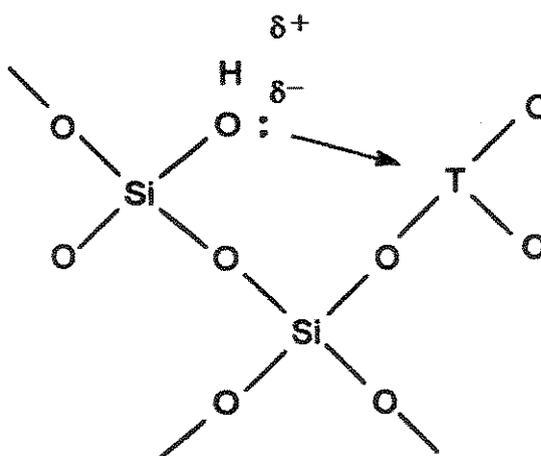


Figura 5. Zeólita na forma ácida de Brønsted, elemento T, coordenado com menor força ao grupo silanol adjacente, $\equiv\text{Si}-\text{OH}$.

Por outro lado, os centros ácidos de Lewis, gerados por desidroxilação através de tratamento térmico em temperatura acima de 500 °C (Figura 6), consistem em íons de superfície incompletamente coordenados, são cataliticamente inativos para transformação de hidrocarbonetos⁸⁶.

Os elementos tricoordenados, gerados através da desidroxilação, são denominados de extra-estruturais e podem estar na forma catiônica, balanceando as cargas negativas da rede, ou na forma de óxidos ocluídos⁸⁷.

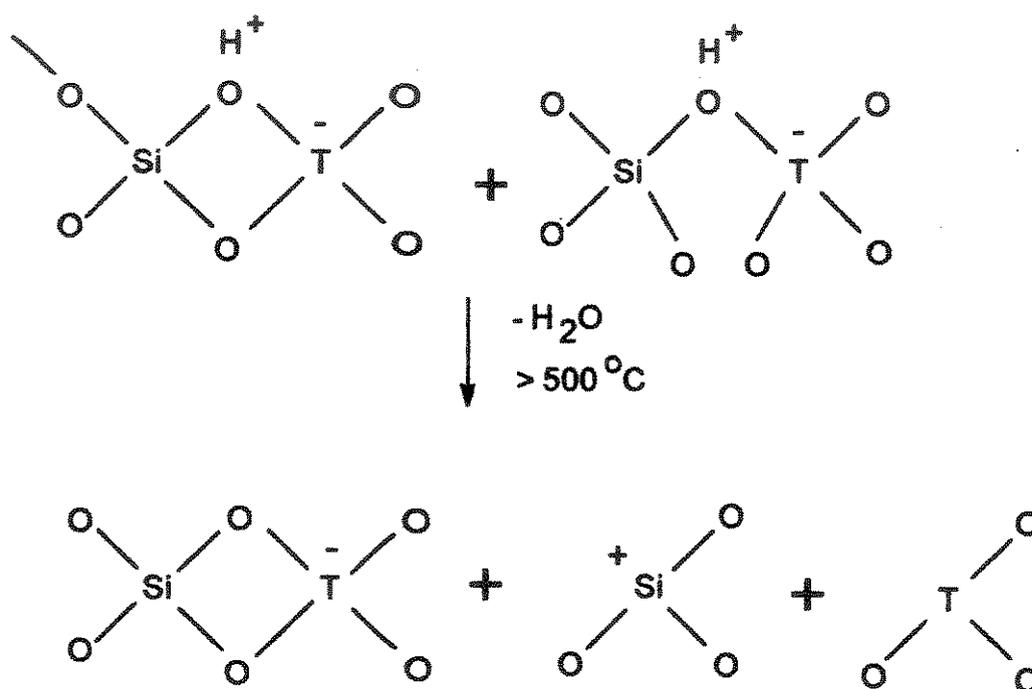


Figura 6. Desidroxilação da zeólita MFI com formação dos sítios ácidos de Lewis e de elementos tricoordenados.

Segundo vários pesquisadores⁸⁸⁻⁹¹ os aluminossilicatos zeolíticos pentasintéticos, mostram-se potencialmente adequados, como catalisadores para-seletivos, na síntese de xilenos a partir da alquilação do tolueno com metanol, proporcionando um rendimento do para-isômero acima de 50%, bem superior ao obtido por processos convencionais que utilizam catalisadores do tipo Friedel - Crafts (cerca de 34%). Este melhor desempenho é atribuído à sua estrutura tridimensional de poros e canais. Porém, reações paralelas indesejáveis, atribuídas aos fortes sítios ácidos de Brønsted, também acompanham este processo. Estas reações paralelas podem ser minimizadas pela modificação da acidez das zeólitas.

Ressaltamos ainda que na estrutura da zeólita MFI, ocorre isomerização devido ao diâmetro dos seus poros, onde o para-xileno de menor dimensão difunde-se cerca de 1000 vezes mais rapidamente que os outros dois isômeros⁹² (Figura 7).

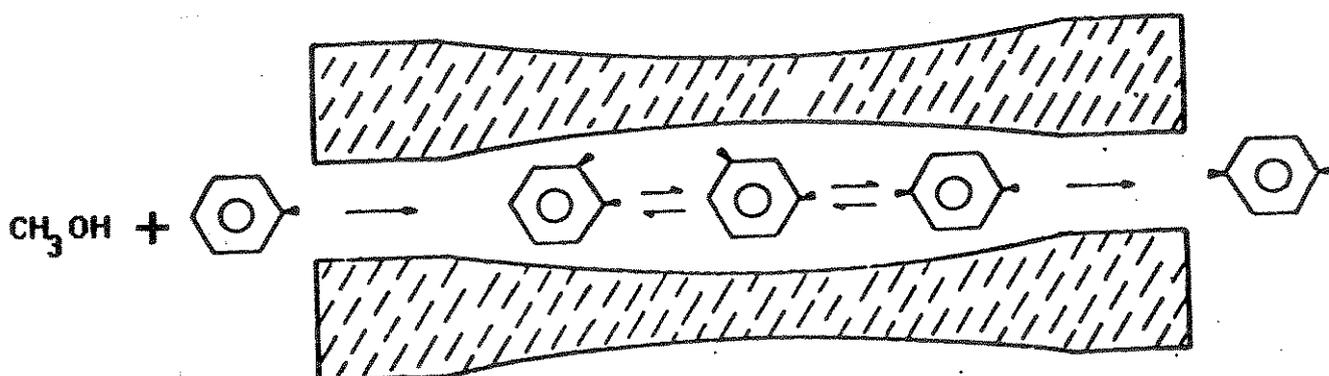


Figura 7. Esquema da seletividade de produto na zeólita MFI. * ◀ = CH₃—

KAEDING¹¹, observou um aumento na para-seletividade atingindo um rendimento de 70% de isômero-para, na alquilação do tolueno com metanol, usando aluminossilicato de estrutura pentasil impregnado com fósforo ou boro.

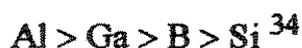
Segundo esse autor¹¹, a redução das dimensões efetivas das cavidades e/ou a desativação dos sítios ácidos da superfície da rede cristalina são os responsáveis por este aumento da para-seletividade.

YASHIMA⁹³ também observou um aumento em para-isômeros ($\cong 90\%$). Esse autor comenta que a obtenção do para-xileno em maior quantidade utilizando aluminossilicato MFI modificada com compostos de magnésio, deve-se à eliminação completa dos fortes sítios ácidos das zeólitas. Uma melhoria na para-seletividade também foi percebida pela substituição isomórfica do alumínio por outros elementos trivalentes na estrutura zeolítica.

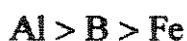
BORADE e colaboradores⁵³ estudando a alquilação do tolueno em metanol observaram um decréscimo na concentração de sítios ácidos fortes na seguinte ordem:



A acidez relativa de Brønsted ao substituir o alumínio da estrutura pentasil por B ou Ga, decresce da seguinte maneira:



Nestes trabalhos^{34,53}, as zeólitas MFI, apresentaram uma diminuição na conversão do tolueno na seguinte ordem:



A melhoria da para-seletividade também foi observada, provavelmente devido à modificação dos sítios ácidos fortes de Brønsted. Segundo nosso entendimento esses estudos^{34,53} devem ser complementados com pesquisas que relatam tamanho de cristalitos e números de sítios ácidos.

VEDRINE⁹⁴ estudou a influência da acidez e do tamanho dos cristalitos na isomerização dos xilenos, utilizando ferrissilicatos de estrutura pentasil, sintetizados em meio básico e em ácido fluorídrico. Para as amostras preparadas em meio básico, os tamanhos variaram de 3 a 15 μm e para aquelas em meio fluorídrico de 100 a 140 μm . O autor observou que a para-seletividade aumentava com o tamanho dos cristalitos, mas além da variação do tamanho, foi alterada o método de síntese, o que segundo alguns pesquisadores^{95,96}, também influi na para-seletividade, trazendo dúvidas acerca dos resultados obtidos.

A obtenção de olefinas a partir do metanol é uma outra reação muito utilizada para se avaliar a influência dos sítios ácidos sobre a atividade e seletividade das zeólitas. Esta conversão foi realizada com relativo sucesso, utilizando zeólitas como mordenita, e zeólitas faujasitas^{97,98}. Entretanto, estes tipos de sistemas são facilmente desativados por coqueificação, atribuída ao seu sistema de poros e canais³³.

O aluminossilicato de estrutura MFI, parece ser a solução do problema. Entretanto, devido às características ácidas deste tipo de zeólitas, a mistura final obtida é rica em parafinas e aromáticos (67% e 27% respectivamente, e muito pobre em olefinas 3%)⁸³.

Uma forma eficiente de aumentar a seletividade em olefinas foi encontrada por KAEDING⁹⁹ ao ocluir trimetilfosfito na zeólita MFI. Outras

modificações^{4,100} têm sido realizadas através da substituição isomórfica do alumínio na estrutura pentasil, por outros íons trivalentes^{41,42,61}.

INUI e colaboradores⁴², mostraram que a incorporação de íons trivalentes, diferentes do alumínio, pode realmente proporcionar um aumento da concentração de olefinas obtidas na mistura final. Utilizando um ferrissilicato com razão $\text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3$ de 3.200, obtiveram uma seletividade para olefinas $\text{C}_2\text{-C}_4$ de 97,6% e demonstraram, de modo inequívoco, que a produção de olefinas está diretamente relacionada à sua acidez.

CAPÍTULO VI

PREPARAÇÃO DE CATALISADORES ZEOLÍTICOS [Al] - MFI, [B] - MFI, [Cr] - MFI, [Fe] - MFI, Co [Al] - MFI, Co [B] - MFI EM SISTEMAS COM E SEM ENVELHECIMENTO DE GÉIS PRECURSORES E CARACTERIZAÇÃO DAS SUAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

A partir da publicação das primeiras patentes^{101,27} relatando a síntese de aluminossilicatos de estrutura MFI, denominados comercialmente ZSM-5, inúmeros pesquisadores se dedicaram, não somente, à elaboração de técnicas alternativas na obtenção desta zeólita, mas à substituição total ou parcial de alumínio ou silício na estrutura, por outros elementos de características semelhantes, tais como ferro, cromo, boro, germânio, gálio, titânio, entre outros elementos.

Vários pesquisadores¹⁰²⁻¹⁰⁹, baseados em resultados de seus trabalhos, concluíram que a fase MFI, assim como a composição química, morfologia, tamanho dos cristais e as propriedades das zeólitas obtidas dependem de inúmeros fatores físicos e químicos que afetam, em conjunto ou separadamente, as etapas sucessivas de nucleação e crescimento dos cristais. A Figura 8 mostra alguns destes fatores.

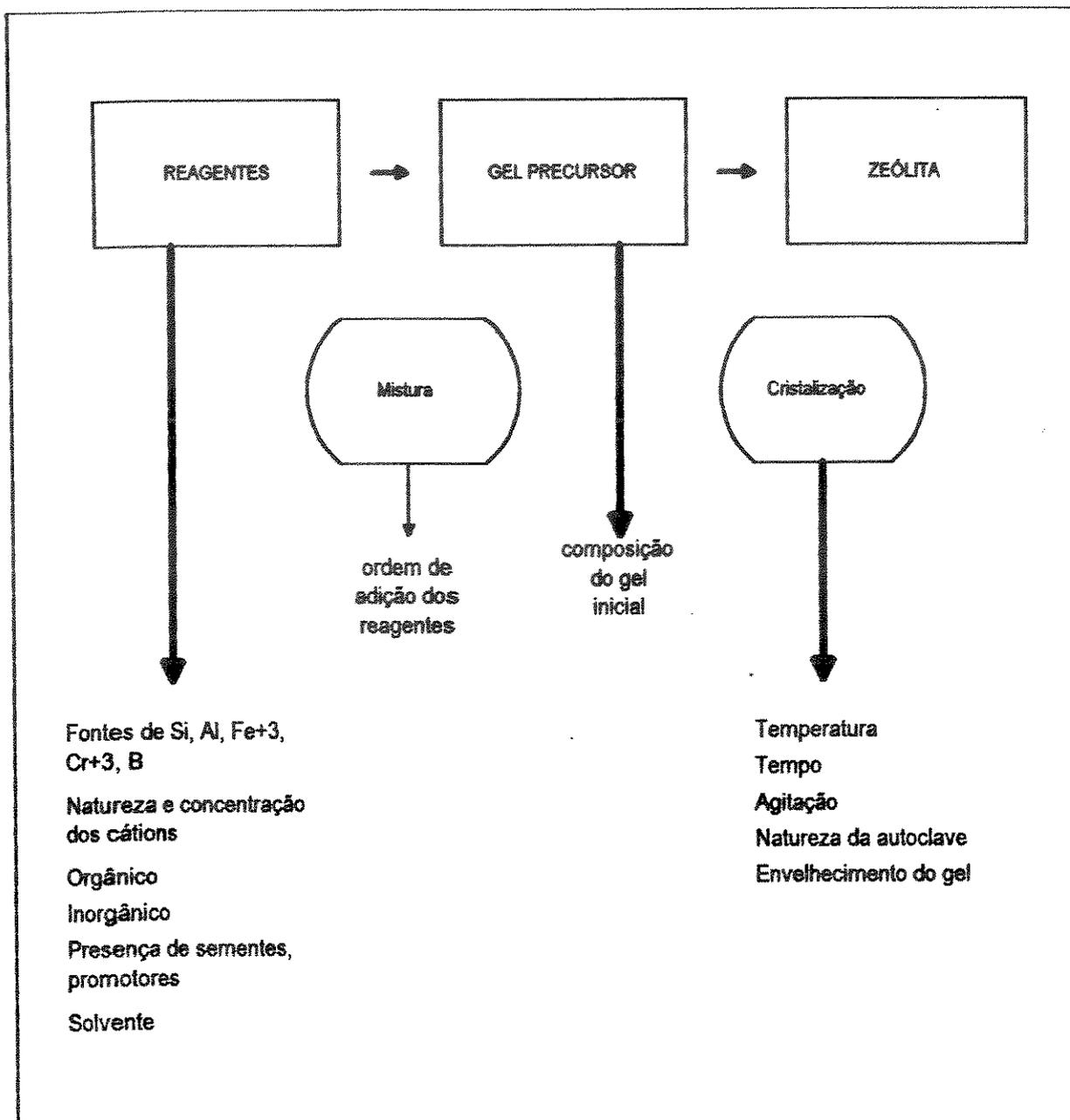


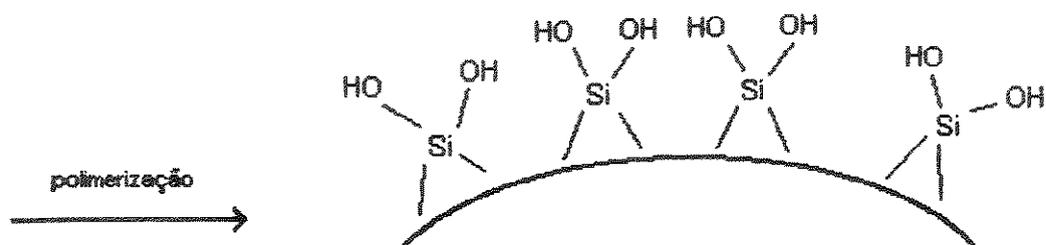
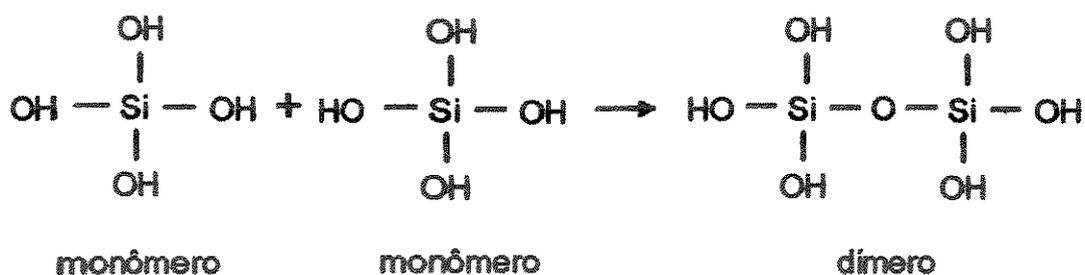
Figura 8. Fatores físicos e químicos que influenciam nas propriedades intrínsecas das zeólitas MFI.

A seguir são relatados alguns fatores importantes na síntese de zeólitas MFI.

6.1.1. Fonte de sílica

Entre os reagentes utilizados na síntese da zeólita MFI, a fonte de sílica é um dos que apresenta maior influência nas características do gel resultante.

O silicato de sódio tem sido o mais empregado para este fim^{110,111}, devido a sua facilidade em formar monômeros Si(OH)_4 , em água a 25 °C e em concentração menores de 2×10^{-3} Molar. Em concentrações mais altas, rapidamente se polimeriza por formação de pontes de hidrogênio, e logo em seguida, por eliminação de água, formam-se as ligações siloxanos, repetindo-se o processo até a obtenção da partícula policondensada¹¹³, cujo processo de obtenção é mostrado na Figura 9.



Partícula policondensada

Figura 9. Formação das partículas de sílica.

A reatividade das fontes de sílica apresenta a seguinte ordem de crescimento: sílica precipitada < sílica coloidal < silicato de sódio. Isso se deve ao fato de silicato de sódio, em solução, possuir grandes quantidades de monômeros, enquanto as demais possuem grandes quantidades de sílicas poliméricas que necessitam de dissolução para chegar à forma desejada¹⁰⁴.

6.1.2. Concentração do cátion trivalente (T) ($T = Al^{3+}, B^{3+}, Fe^{3+}$ ou Cr^{3+})

Outro parâmetro de grande influência nas características dos géis finais de alumínio, boro, ferro e cromo refere-se à concentração do cátion trivalente.

Na formação da zeólita MFI de alumínio, a concentração do cátion trivalente, presente no gel de síntese, tem grande influência no processo de nucleação, crescimento e tamanho de cristalitos^{114,115}. Desse modo, uma concentração reduzida de alumínio em seus respectivos géis desencadeia uma redução no período de nucleação e cristalização. Por outro lado, um aumento do tamanho médio dos cristalitos finais pode ser obtido, aumentando-se a concentração de alumínio¹¹⁶.

Um fato crítico na preparação de ferrissilicatos¹¹⁷, borossilicato e cromossilicatos com estrutura zeolítica é a introdução do cátion trivalente no gel de síntese.

Na literatura, somente as amostras com alta razão SiO_2/M_2O_3 têm sido examinados, por causa da instabilidade das estruturas contendo maior porcentagem de T(III) nas condições da reação^{94,118,119}.

Sabe-se que a dificuldade de incorporação de ferro e boro aos respectivos géis de síntese, deve-se à facilidade destes em coordenar-se à sílica em solução¹²⁰, porém estudos similares não foram feitos para o cromo. Geralmente, na síntese destas zeólitas, a solução alcalina de silicato é adicionada à solução ácida de $Fe(NO_3)$ e HBO_3 , introduzindo-se assim, a sílica ao ferro e ao boro em seus géis, sob condições desfavoráveis à formação de hidróxido de ferro.

Entretanto, este procedimento limita muito a faixa de concentração de ferro que pode efetivamente ser incorporada à estrutura zeolítica.

Uma modificação nos processos de síntese tem sido proposto por vários pesquisadores¹²¹⁻¹²³. Segundo esses autores, a síntese em meio fluorídrico, em pH variando de 1 a 11, facilita a incorporação de elementos trivalentes pouco solúveis (ferro e titânio), ou que não policondensam facilmente (germânio) em meio alcalino.

Entretanto, este procedimento apresenta uma grande desvantagem: íon fluoreto pode substituir silício e incorporar-se também a rede cristalina¹²⁴⁻¹²⁶.

Em nosso trabalho, além de alterarmos a natureza ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_3, \text{CrO}_4(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_2$) e a ordem de adição desses reagentes, envelhecemos os géis de sínteses, até obtermos uma solução translúcida, o que de certa forma facilitou a incorporação dos elementos trivalentes Fe e Cr na estrutura zeolítica.

6.1.3. Direcionadores de estrutura

O uso de compostos orgânicos como direcionadores (ou modeladores) possibilitou a preparação de novas zeólitas, entre os quais destaca-se a MFI. No entanto, a função desempenhada por esses compostos na formação e morfologia dessa zeólita, ainda não se encontra totalmente definida. Estudos

realizados através de ressonância magnética nuclear de alta resolução¹²⁷⁻¹³⁰, destas misturas iniciais (hidrogéis e soluções de aluminossilicatos), permitem sugerir que o cátion orgânico atue inicialmente, agrupando em sua volta as unidades de construção secundárias (UCS) 5-1, (desempenhando a função de direcionador de estrutura de "effect templating") que dará origem aos núcleos de estrutura MFI.

Outra atuação dos compostos orgânicos, refere-se ao seu efeito químico em soluções iniciais, tais como solubilização e estabilização¹³¹, estando o rendimento da fase zeolítica na dependência do tipo de direcionador.

Alguns pesquisadores¹¹⁵ verificaram a seguinte ordem de formação da zeólita [Al]-MFI: alcoois < amina < brometo de tetrapropilamônio (TPA).

Quanto à concentração de direcionador na síntese da zeólita [Al] - MFI, alguns pesquisadores^{132,133} têm verificado sua direta proporcionalidade à velocidade de cristalização. A concentração de TPA⁺ requerida para a síntese do aluminossilicato de estrutura pentasil é maior em sistemas que utilizam hidróxido de sódio, pois o sódio interfere, formando silicato de sódio em estruturas densas.

CHAMAMI e SAND¹³⁴ estudaram a influência da concentração de direcionador (NH₄⁺, TPA⁺) na síntese da zeólita [Al] - MFI e encontraram que com o aumento deste parâmetro, a velocidade de nucleação e cristalização aumentam e o tamanho dos cristalitos diminui.

Concretamente¹³⁵ para o MFI, o uso de TPA⁺ à escala industrial é um processo dispendioso, uma vez que é necessária a obtenção de grandes quantidades de solução aquosa concentrada de hidróxido de tetrapropilamônio. Tal solução pura pode ser obtida da seguinte maneira:



R representa $CH_3 (CH_2)_2^-$

X^- representa Br^- .

A equação 6.1.3.2 mostra que a solução aquosa pura de TPAOH, não contendo outros cátions é tão dispendiosa, daí a necessidade de se buscar outros direcionadores.

Na ausência de direcionador, os cátions inorgânicos exercem esta função, mas o rendimento para a cristalização é muito baixo¹³⁶. Os cátions auxiliam na formação das unidades secundárias de construção (USC's), mas não têm boa capacidade para uni-los. A efetividade do cátion para a construção das USC's, depende da capacidade de hidratação de cada um deles. Particularmente o sódio cumpre os requisitos para esta função¹³⁷.

Em nossos ensaios, verificamos que é possível substituir o cátion TPA^+ por n-BTA (n-butilamina), TBA^+ , TBP^+ na síntese da zeólita [Al]-MFI.

6.1.4. Influência da razão OH^-/SiO_2

O pH (ou a razão OH^-/SiO_2) exerce uma forte influência na nucleação, crescimento e tamanho dos cristalitos¹⁰⁴. Uma das funções dos íons OH^- livres é dissolver o aluminossilicato amorfo (gel), durante o tratamento hidrotérmico, proporcionando a formação dos monômeros reativos, como por exemplo $\text{Si}(\text{OH})_4$ e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ na zeólita [Al]-MFI^{115,133}. CHAO e colaboradores¹⁰⁴ determinaram uma faixa de valores onde a velocidade de nucleação é máxima para a zeólita de aluminossilicato de estrutura MFI. Concluíram então que o processo de nucleação é acelerado quando a razão aumenta de 0,1 para 0,2 mas diminui quando passa para 0,4. Resultado semelhante foi verificado por CHANG¹³⁸.

Além disso, esses autores^{104,138} sugerem que esse máximo é resultado da concorrência entre a formação de núcleos (prejudicada pelo aumento de OH^-) e a despolimerização de sílica (facilitada pelo aumento de OH^-). A diminuição na velocidade de cristalização, quando a concentração passa de 0,2 para 0,4, é explicada por um excesso de íons OH^- que poderão restringir o processo de polimerização dos monômeros de silicato e aluminato, acarretando desta forma, aumento no período de indução.

Segundo MOSTOWICZ e BERAK¹³⁹ este parâmetro é o maior responsável entre as variáveis de síntese, pela variação do tamanho e morfologia pois, ao aumentar a razão OH^-/SiO_2 do meio de 10^{-8} a 10M, o tamanho dos cristalitos diminui e a forma cristalina passa de prismas longos a esferulitas.

HAYHÜRST e colaboradores¹³³ realizaram o mesmo estudo para a silicalita e obtiveram que a razão comprimento/largura dos cristalitos, aumenta com a diminuição da alcalinidade.

A influência do pH na morfologia dos cristalitos e no tempo de cristalização da zeólita [B]-MFI foi observado em nosso trabalho.

6.1.5. Influência da diluição (H_2O/SiO_2 e H_2O/Na_2O)

Nas amostras cristalinas de zeólitas MFI, a água é fator de grande influência, na nucleação, crescimento e tamanho dos cristalitos¹⁰⁶. De forma geral, o tempo necessário para a cristalização será menor, quanto maior forem as razões molares H_2O/Na_2O ¹⁴⁰. MOSTOWICK e SAND¹⁰⁵ observaram aumento do tamanho dos cristalitos com aumento da razão H_2O/SiO_2 , ou seja, com a diluição do gel inicial. Foram observados agregados e grandes cristalitos longos e bem formados em alta diluição.

Além disto, MARCILLY e colaboradores¹⁴¹ afirmam que o tamanho dos cristalitos dependem da relação V_n/V_c (V_n = velocidade de nucleação e V_c = velocidade de crescimento), estas dependentes do grau de supersaturação (s). Segundo o autor, se a velocidade de cristalização for maior que a velocidade de nucleação, são formadas numerosas partículas de pequenas dimensões.

As etapas de nucleação e crescimento são cineticamente limitadas, respectivamente, pela baixa e pela alta supersaturação.

6.2. Sínteses das Zeólitas [Al]-MFI, [Fe]-MFI, [B]-MFI, [Cr]-MFI, Co [Al]-MFI, Co [B]-MFI

Neste trabalho as sínteses das zeólitas MFI, acompanhadas ou não por processos de envelhecimento, foram realizados através das seguintes etapas: precipitação, tratamento hidrotérmico, filtração ou centrifugação, lavagem e secagem do gel. Processos para remoção do direcionador, de troca iônica e de transformação para a forma ácida complementarem as sínteses.

6.2.1. Síntese de aluminossilicato de estrutura pentasil, [Al]-MFI

6.2.1.1. Reagentes utilizados

- Trissilicato de sódio, 18,18% Na₂O : 63,63% SiO₂ : 18,19% H₂O

(Ridel de Haen)

- Silicato de sódio (Ludox)
- Sulfato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (Reagen)
- Brometo de tetrapropilamônio (TPA), $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]\text{Br}$
(Aldrich)
- Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), (Merck - 96%)
- n-Butilamina ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) (Ridel de Haen, 99%) (Merck)
- Brometo de tetrabutilamina (TBA), $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]\text{Br}$
(Merck)
- Brometo de tetrabutilfosfônio (TBP), $[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]\text{Br}$
(Merck)

6.2.1.2. Procedimento experimental

Em diferentes volumes de solução de trissilicato de sódio em proporção molar, mantidos sob agitação constante em copo de Becker de polietileno, foram adicionados volumes adequados de solução ácida de sulfato de alumínio, obtendo-se imediatamente a formação de géis. Então acrescentou-se os volumes estabelecidos das soluções dos diferentes direcionadores testados mantendo-se a agitação durante 30 minutos.

As relações volumétricas utilizadas encontram-se nas Tabelas 3 e 5. Após a agitação, cada gel foi dividido em duas partes, para tratamentos diferenciados de diferentes alíquotas:

- a) processo de envelhecimento seguido por tratamento hidrotérmico
- b) tratamento hidrotérmico

O processo de envelhecimento e o tratamento hidrotérmico estão descritos nos itens 6.3 e 6.4.

6.2.2. Síntese de ferrissilicato de estrutura pentasil, [Fe]-MFI

6.2.2.1. Reagentes utilizados

- Trissilicato de sódio, (18,18% Na_2O : 63,63% SiO_2 : 18,19% H_2O), (Ridel de Haen)
- Silicato de sódio (Ludox)
- Sulfato de ferro (III) nonaidratado, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Quimis)
- Brometo de tetrapropilamônio, $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]\text{Br}$, (Aldrich)
- Ácido sulfúrico concentrado, H_2SO_4 , (Merck)

6.2.2.2. Procedimento experimental

Inicialmente, a volumes pré-determinados de trissilicato de sódio, foram adicionados aliquotas dos volumes totais de solução do direcionador. Então volumes adequados de solução de sulfato férrico foram adicionados, mantendo-se as misturas sob agitação, até a formação dos géis, quando então foram adicionadas as aliquotas complementares da solução do direcionador. A agitação foi mantida então durante 30 minutos. As relações volumétricas das soluções utilizadas nesta síntese são apresentadas nas Tabelas 3 e 4.

A partir desta etapa, foram repetidos os mesmos tratamentos que os realizados com os géis de aluminossilicato.

6.2.3. Síntese de cromossilicato de estrutura pentasil

6.2.3.1. Reagentes utilizados

- Trissilicato de sódio, 18,18% Na_2O : 63,63% SiO_2 : 18,19% H_2O ,
(Ridel de Haen)
- Silicato de sódio (Ludox)
- Sulfato básico de cromo (III), $\text{CrO}_4(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_2$

- Brometo de tetrapropilamônio, $[N(CH_2CH_2CH_3)_4]Br$ (Aldrich)
- Ácido sulfúrico concentrado, H_2SO_4 , (Merck)

6.2.3.2. Procedimento experimental

Em volumes pré-determinados da solução de trissilicato de sódio, contendo parte do reagente direcionador, em temperatura próxima a 35 °C, adicionou-se, lentamente e sob agitação, volumes adequados de solução de sulfato básico de cromo. Após a formação de géis, complementou-se o volume necessário da solução do direcionador. Os passos seguintes foram os mesmos que os realizados no item 6.2.1.2.

As relações volumétricas das soluções usadas nesta síntese são apresentadas nas Tabelas 3 e 4.

6.2.4. Síntese de borossilicato de estrutura pentasil

6.2.4.1. Reagentes utilizados

- Trissilicato de sódio, 18,18% Na₂O : 63,63% SiO₂ : 18,19% H₂O,
(Ridel de Haen)

- Silicato de sódio (Ludox)

- Ácido bórico, H₃BO₃ (Merck)

- Brometo de tetrapropilamônio, [N(CH₂CH₂CH₃)₄]Br, (Aldrich)

- Hidróxido de sódio, NaOH, (Merck)

- Ácido sulfúrico concentrado, H₂SO₄, (Merck)

6.2.4.2. Procedimento experimental

A volumes pré-determinados da solução de ácido bórico mantidos sob agitação vigorosa, foram adicionados volumes adequados da solução de trissilicato de sódio. Então adicionou-se volumes de solução de NaOH até a formação de géis. Após a adição de solução de ácido sulfúrico, para abaixar o pH de solução para aproximadamente 13, adicionou-se volumes pré-determinados de

solução de brometo de tetrapropilamônio e agitou-se suavemente a mistura durante 30 minutos.

Estão apresentados na Tabela 3 as relações volumétricas utilizadas nesta síntese.

6.2.5. Síntese de cobalto - aluminossilicato de estrutura pentasil, Co[Al]-MFI

6.2.5.1. Reagentes utilizados

- Trissilicato de sódio, 18,18% Na₂O : 63,63% SiO₂ : 18,19% H₂O,
(Ridel de Haen)

- Silicato de sódio (Ludox)

- Sulfato de alumínio, Al₂(SO₄)₃ . 18 H₂O, (Reagen)

- Sulfato de cobalto heptahidratado, CoSO₄ . 7 H₂O, (Ficher)

- Brometo de tetrapropilamônio, [N(CH₂CH₂CH₃)₄]Br, (Aldrich)

- Ácido sulfúrico concentrado, H₂SO₄ (Merck)

6.2.5.2. Procedimento experimental

Volumes pré-determinados de solução de trissilicato de sódio, mantidos sob agitação, receberam volumes adequados da solução de sulfato de alumínio. Então adicionou-se volumes de solução de ácido sulfúrico suficientes para abaixar o pH a aproximadamente 10,0. Após a formação dos géis, volumes pré-determinados da solução do direcionador foram adicionados à mistura, mantendo-se a agitação durante 30 minutos.

Nesta etapa, foram adicionados volumes pré-determinados das soluções de sulfato cobaltoso sob agitação, que foi mantida durante aproximadamente 30 minutos.

As relações volumétricas utilizadas neste processo encontram-se na Tabela 3.

6.2.6. Síntese de cobalto - borossilicato de estrutura pentasil, Co[B]-MFI

6.2.6.1. Reagentes utilizados

- Trissilicato de sódio, 18,18% Na₂O : 63,63% SiO₂ : 18,19% H₂O,
(Ridel de Haen)

- Silicato de sódio (Ludox)
- Ácido bórico, H_3BO_3 , (Merck)
- Sulfato de cobalto heptaidratado, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$
- Brometo de tetrapropilamônio, $[N(CH_2CH_2CH_3)_4]Br$, (Aldrich)
- Ácido sulfúrico concentrado, H_2SO_4 (Merck)
- Hidróxido de sódio, $NaOH$, (Merck)

6.2.6.2. Procedimento experimental

Em volumes pré-determinados de solução de trissilicato de sódio, pré-aquecidos a $40^\circ C$, mantidos sob agitação constante, adicionou-se volumes adequados de solução de ácido bórico, também a $40^\circ C$. Então adicionou-se volumes da solução de $NaOH$ ou de H_2SO_4 , suficientes para alterar o pH para 13,0.

Volumes adequados da solução do direcionador foram adicionados, sob agitação lenta, que foi mantida durante 30 minutos. Então, foram adicionados os volumes pré-estabelecidos de solução de sulfato de cobalto, mantendo-se a agitação por mais 30 minutos.

Estão apresentados na Tabela 3, as relações volumétricas empregadas nesta síntese.

6.3. Processo de envelhecimento dos géis

Parte do gel de síntese foi transferido para um balão de três bocas de 500 ml, posteriormente vedado e colocado em banho termostizado a 27,8 °C, conforme Figura 10. Aliquotas foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados e submetidas ao tratamento hidrotérmico.

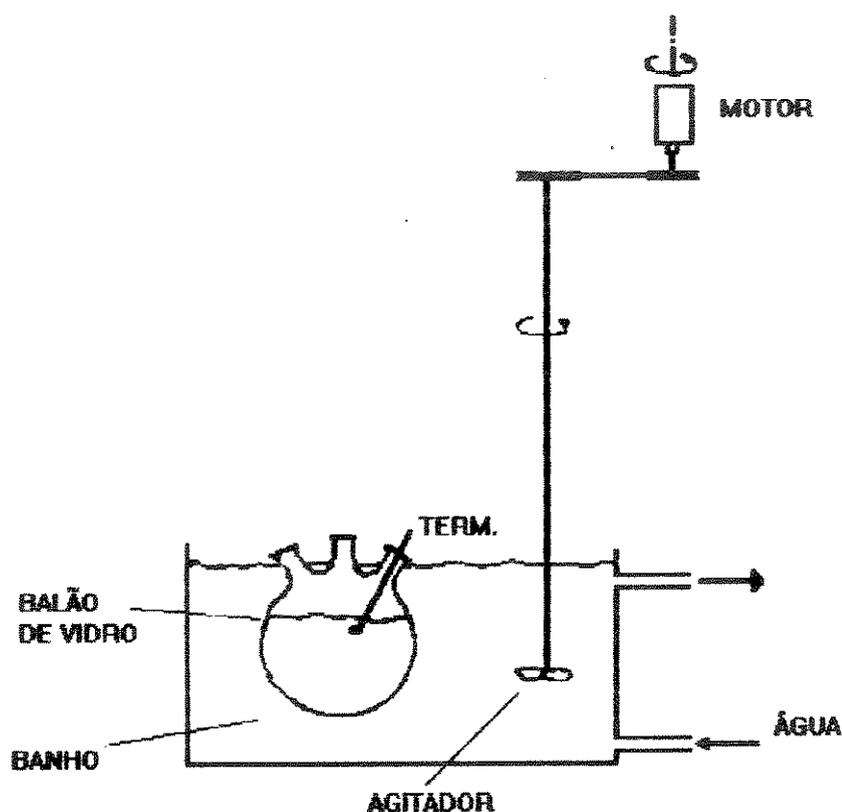


Figura 10. Esquema do equipamento utilizado no envelhecimento do gel.

6.4. Tratamento hidrotérmico dos géis

Alíquotas dos géis recentemente preparados e dos envelhecidos foram colocadas em frascos de teflon e vedadas. Cada frasco foi colocado em uma das autoclaves que após fechadas, eram agitadas, através de um sistema adequado, dentro de uma estufa mantida a 155,8 °C. O sistema utilizado para este tratamento possui 4 autoclaves e está apresentado na Figura 11.

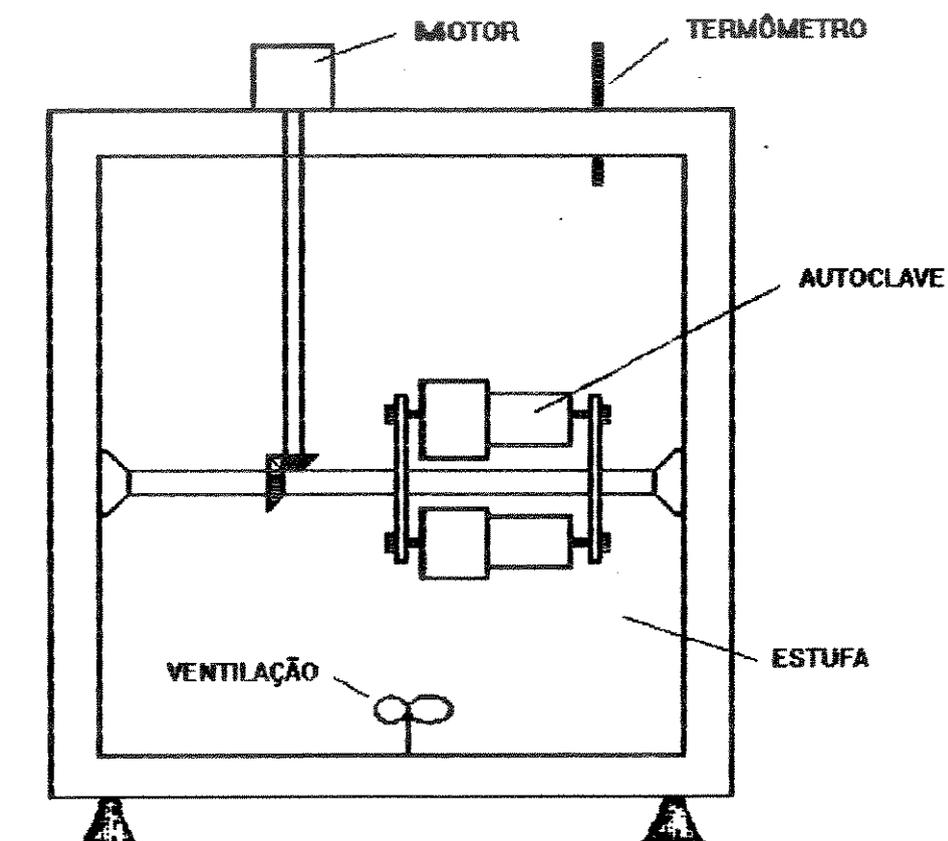


Figura 11. Esquema do equipamento utilizado no tratamento hidrotérmico.

Para cada amostra sintetizada, diferentes alíquotas foram submetidas a diferentes intervalos de tempo de aquecimento. Após a estufa carregada com uma bateria de quatro alíquotas, a cada intervalo de tempo estipulado, foi retirada uma autoclave e resfriada imediatamente sob água corrente, para interrupção da reação.

6.5. Filtração, lavagem e secagem

As zeólitas resfriadas foram separadas da água-mãe por processo de filtração através de papel de filtro e lavadas com água destilada, até a água de lavagem apresentar $\text{pH} \approx 8,0$. Então os cristais foram colocados em estufa a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3 horas.

6.6. Remoção do direcionador

A destruição da matéria orgânica para desobstrução dos canais foi realizada por calcinação das amostras à uma velocidade de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$, até a mufla atingir a temperatura de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, e mantida durante 6 horas. As três primeiras horas de calcinação foram realizadas sob fluxo de nitrogênio

gasoso e as demais sob fluxo de ar seco, à vazão de 4 l/h.g de amostra, conforme Figura 12.

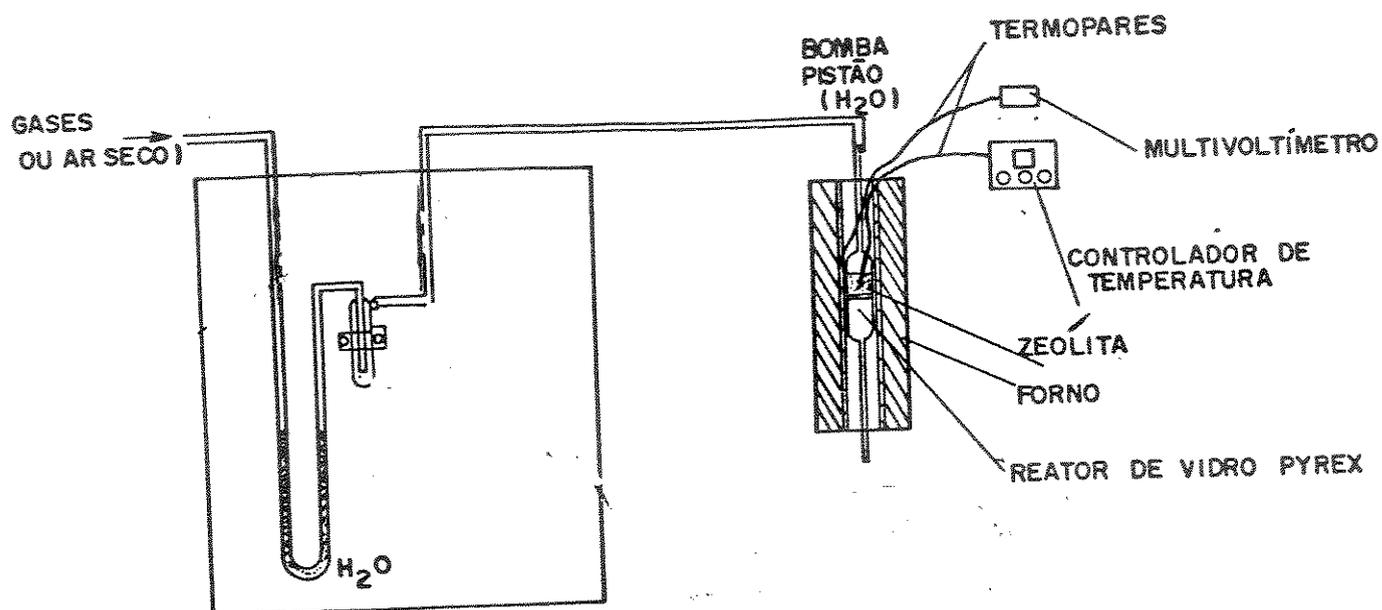


Figura 12. Esquema do equipamento utilizado na remoção do direcionador ou de amônia.

6.7. Obtenção da forma ácida

Esta transformação foi realizada em duas etapas:

6.7.1. Processo de remoção do íon sódio

Esta etapa foi realizada em triplicada pela suspensão de zeólitas Na MFI, calcinadas em soluções cujas concentrações variaram entre 0,05 e 2,0 mol/dm³ de nitrato de amônio, na proporção de 15,0 ml de solução de nitrato de amônio por grama de amostra, à temperatura de 70 °C, durante 4 horas. A Figura 13. mostra, esquematicamente, a montagem de equipamento utilizado.

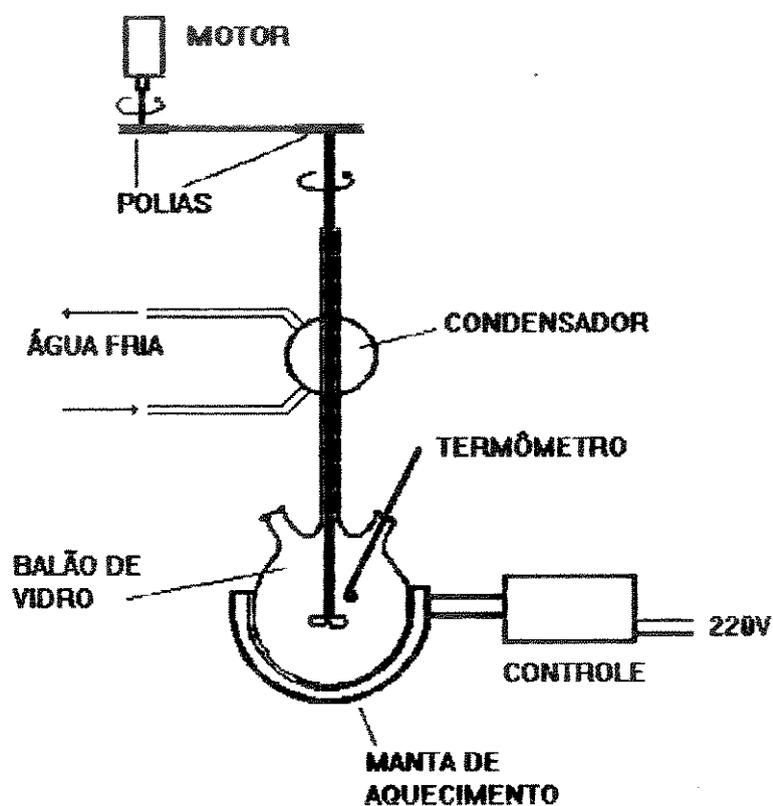


Figura 13. Esquema do equipamento utilizado na troca de sódio por amônio.

Então os sólidos foram lavados e centrifugados até a água de lavagem apresentar pH aproximadamente 7,0, e secados por 4 horas em estufa a 130 °C.

6.7.2. Processo de obtenção da forma ácida

A remoção da amônia, segundo a equação 6.7.2.1., para obtenção da forma ácida, foi realizada utilizando-se a mesma técnica descrita para a remoção do direcionador (item 6.6).



6.7.3. Esquema geral das diferentes etapas de obtenção das formas H- MFI

O fluxograma dos sistemas com e sem envelhecimento das zeólitas MFI realizados neste trabalho é apresentado na Figura 14.

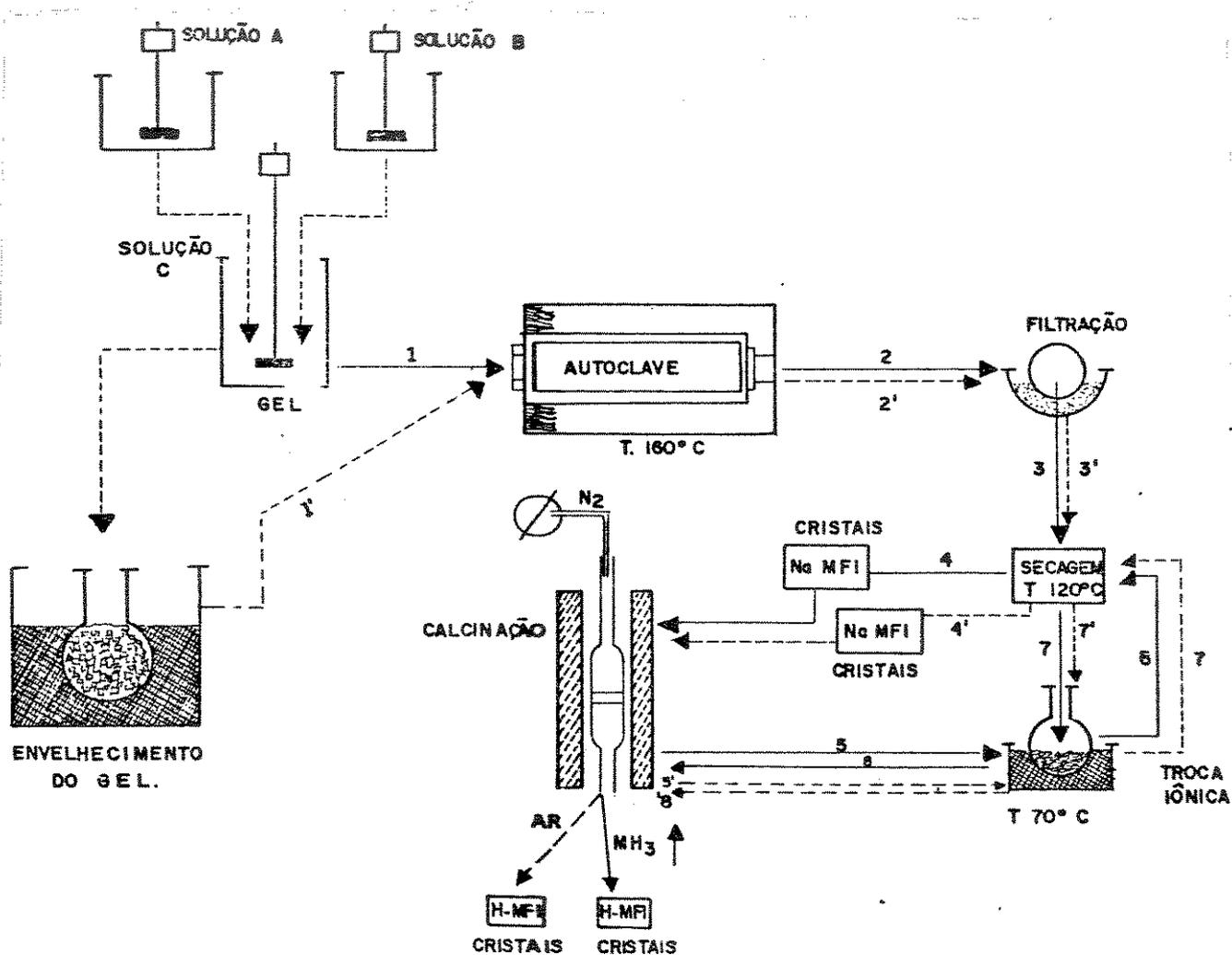


Figura 14. Diagrama de preparação das zeólitas MFI (— sem envelhecimento e — com envelhecimento do gel).

6.8. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DAS ZEÓLITAS MFI

6.8.1. Análise da composição química global das zeólitas MFI

As concentrações de sódio, cromo, ferro e cobalto foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica, após dissolução das amostras, utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica. A. A. INTRALAB 146 e no estado sólido por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) em um microscópio de varredura DSM 960 acoplado a um detector analítico QX 2000, com os seguintes procedimentos:

6.8.1.1. Dissolução das amostras

Massas conhecidas das zeólitas hidratadas, em condições padrão de umidade (81% a 25 °C), foram calcinadas, em muflas a 600 °C por duas horas, resfriadas em dessecador e pesadas.

Para as zeólita MFI, a quantidade total de água adsorvida foi calculada a partir da diferença de massa. As amostras calcinadas foram dissolvidas em cadinhos de teflon, utilizando-se solução de ácido fluorídrico a 40% (Merck, 1,16 g/ml) e pequena quantidade de solução concentrada de ácido sulfúrico (Merck 98%, 184 g/ml) a 80 °C, em capela. Após a dissolução,

acrescentou-se gotas de solução concentrada de ácido sulfúrico e aqueceu-se os cadinhos de teflon em banho de areia a 120 °C, para eliminar o ácido fluorídrico e fluoreto de silício. O ácido sulfúrico foi adicionado para evitar uma possível eliminação de alumínio na forma de fluoreto de alumínio (AlF_3) nas amostras de aluminossilicato de estrutura pentasil e também nas demais zeólitas.

Os teores de silício, expressos como SiO_2 , foram calculados através da espectroscopia de dispersão de energia (EDS). Os teores de boro foram calculados por espectroscopia de comprimento de onda (WDS).

6.8.1.2. Princípios de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e por dispersão de comprimento de onda (WDS)

Dois outros tipos de espectroscopia por raios-X foram utilizadas para analisar qualitativamente e quantitativamente os elementos das zeólitas MFI: dispersão de energia e dispersão de comprimento de onda, respectivamente¹⁴²⁻¹⁴⁵.

A espectrometria EDS é baseada no princípio de que a energia de um fóton E está relacionada com a frequência da onda eletromagnética ν , pela relação $E = h \cdot \nu$, onde h é a constante de Planck. A equação de Moseley, $\sqrt{\nu} \propto Z - C$, formulada em termos de energia $\sqrt{E/h} = Z - C$, e portanto, a medida da energia de um fóton identifica o elemento considerado; na relação, C é uma constante e Z é o número atômico.

Fótons com energias correspondentes a todo o espectro de raios-X atingem o detector de EDS quase que simultaneamente e o processo de medida deve ser rápido, possibilitando analisar todos os comprimentos de onda também de modo simultâneo. Os pulsos de voltagens são transferidos a um analisador multicanal, que possui cerca de 1000 canais, cada um correspondendo a uma faixa de voltagem. Quando um pulso de voltagem atinge o detector, ele é alocado ao canal apropriado ao seu valor e o analisador armazena todo o espectro, que pode ser obtido em segundos ou minutos.

Em espectrometria de dispersão por comprimento de onda (WDS) a separação de raios-X de vários níveis de energia é obtida, utilizando-se a natureza de onda dos fótons, através do fenômeno de difração. A lei de Bragg fornece a relação entre o comprimento de onda de raios-X, λ , e o ângulo crítico θ , na qual ocorre interferência construtiva, ou seja, $n\lambda = 2d \sin \theta$, onde n é um número inteiro e d o espaçamento interplanar da família de planos difratando.

Os sistemas EDS e WDS podem ser considerados basicamente complementares. O EDS possibilita a observação do espectro inteiro de raios-X de modo simultâneo, o que permite análise qualitativa rápida dos constituintes principais, enquanto que o WDS deve ser mecanicamente varrido na faixa de comprimento de onda, sendo necessário a troca de vários cristais para cobrir a mesma faixa de energia como o EDS, o que é uma operação bastante demorada.

Para a análise de elementos leves, tanto o WDS como EDS têm condições de analisar elementos de número atômico até 5 (boro). Entretanto a resolução superior do WDS torna-o mais adequado para trabalhos nesta região da tabela periódica porque os elementos mais pesados ($Z > 20$) produzem sinais das camadas L ou M que freqüentemente interferem com as linhas K dos elementos

leves. Após uma procura qualitativa de uma amostra com o EDS, geralmente é necessário utilizar o WDS para determinar se alguns dos picos de constituintes menores ou traços, de interesse, que estão escondidos nas vizinhanças dos constituintes principais. A Figura 6.8.1.2 representa alguns dos espectros obtidos em nosso trabalho por EDS e WDS para as amostras de zeólitas MFI. A resolução dos espectros é limitada pelo espectro contínuo de raios-X. A definição do limite de detecção é bastante difícil, uma vez que é baseada na interpretação de parâmetros estatísticos. Entretanto, para elementos com $Z > 5$, sob condições analíticas típicas, a menor quantidade que pode ser detectada varia entre 5 a 100 ppm para WDS.

A grande vantagem da utilização de E.D.S. e W.D.S. em comparação à análise química convencional é a possibilidade de análises localizadas de pequenas regiões, sem necessidade de separação física das fases de interesse.

O procedimento para a quantificação foi feito comparando a taxa de contagem dos elementos da amostra com um padrão dos elementos puros (fornecidos pela Micro-Analysis Consultants LTD). A concentração destes elementos na amostra foi dada por:

$$C_{\text{elemento}} = \frac{N_{\text{elemento}}}{N_{\text{padrão}}} \times C_{\text{padrão}} = K \times C_{\text{padrão}} \quad (6.8.1.2)$$

onde, $C_{\text{padrão}}$, é a concentração do elemento na amostra padrão; N_{elemento} , é a quantidade do elemento presente na amostra a ser analisado em um determinado intervalo de tempo; $N_{\text{padrão}}$ é a quantidade do elemento presente na amostra padrão em um intervalo de tempo conhecido. Como N_{elemento} e $N_{\text{padrão}}$ foi coletado em tempos diferentes, usa-se como correção a técnica conhecida como ZAP (Z = número atômico efetivo, A = absorção e P = fluorescência).

Essas correções são automaticamente computadas, pelos programas, existentes no equipamento usado para as análises quantitativas, no laboratório de Microscopia Eletrônica da Universidade de São Paulo (USP - São Carlos, SP).

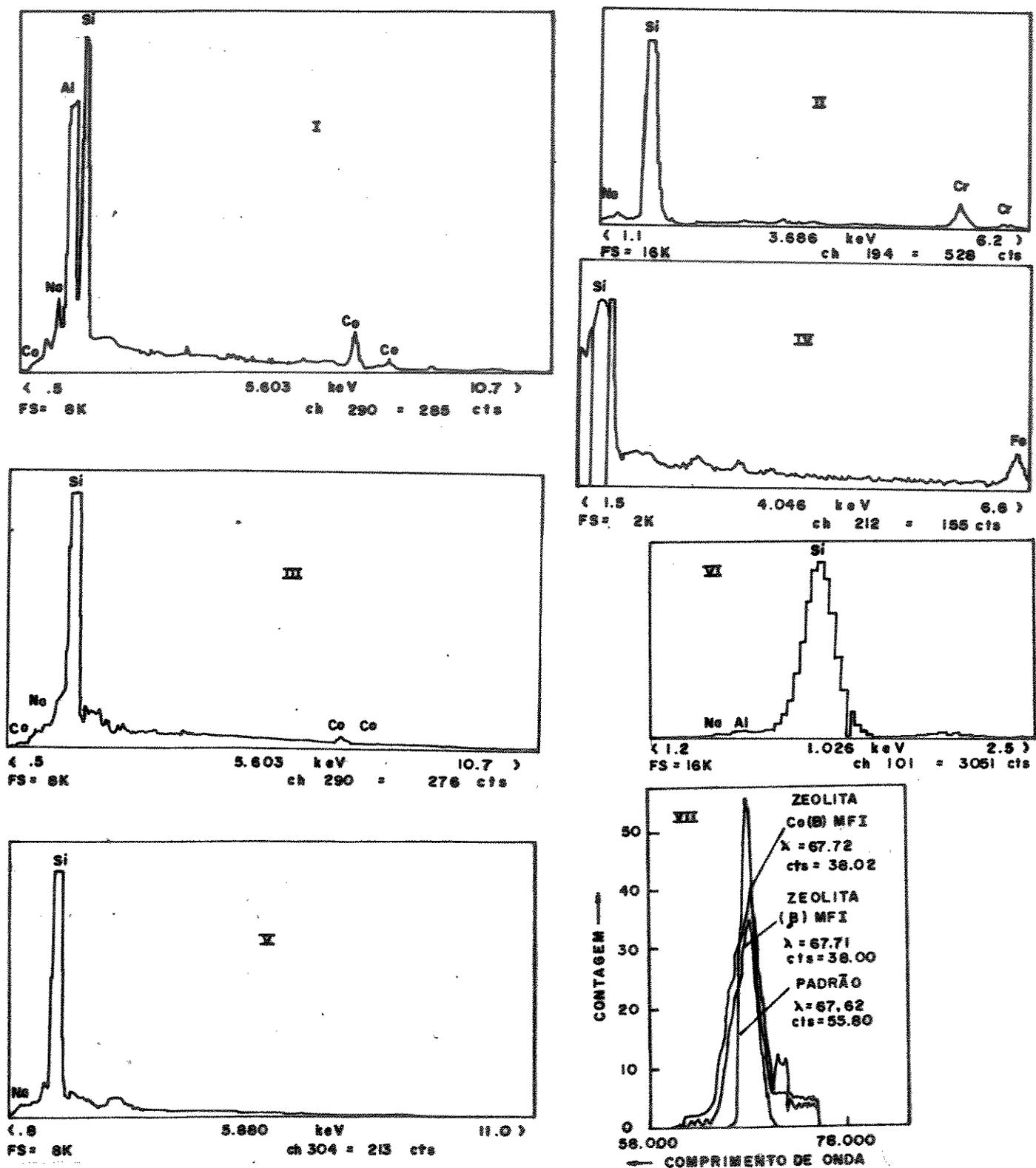
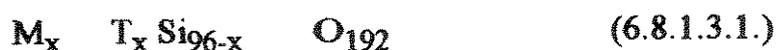


Figura 15. Difratomogramas das zeólitas por EDS: I) Co[Al]-MFI, II) [Cr]-MFI, III) Co[B]-MFI, IV) [Fe]-MFI, V) [B]-MFI, VI) [Al]-MFI e por WDS VII) a. Padrão Boro, b. boro em [Al]-MFI, boro em Co[B]-MFI.

Em função da maior rapidez das análises e da possibilidade de se analisar pequenas quantidades de amostras, os métodos de espectroscópias de dispersão de elétrons (EDS) e dispersão de comprimento de onda, foram escolhidos para realizar todas as determinações quantitativas, além disso, utilizamos as análises por espectroscopia de absorção atômica que entendemos ser as mais adequadas.

6.8.1.3. Cálculo de composições de celas unitárias

As composições de celas unitárias de zeólitas sintetizadas que foram submetidas à troca iônica, foram calculadas com base nos resultados de análise química, pelas relações molares entre Na_2O , NH_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , B_2O_3 , Cr_2O_3 , CoO , SiO_2 , e expressa como:



onde M_x são cátions de balanceamento de carga (Na^+ , H^+ , TPA^+) e T são os elementos trivalentes (Al, B, Cr ou Fe).

6.8.2. Análise da composição química superficial das zeólitas MFI

As razões atômicas de superfície de alumínio, ferro, boro e cobalto, nas zeólitas [Al]-MFI, [B]-MFI, [Cr]-MFI, [Fe]-MFI, Co[Al]-MFI, Co[B]-MFI também foram determinados por análise de XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)¹⁴⁶⁻¹⁴⁹. Este tipo de análise fornece a composição química da zeólita numa profundidade de aproximadamente 10 nm, logo determina a composição da superfície externa.

6.8.2.1. Princípios de análise de superfícies por espectroscopia de fotoelétrons (XPS)

A técnica de XPS, também denominada de ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)^{150,151} permite identificar e calcular a concentração das espécies presentes na superfície dos materiais, como também, determinar a energia de ligação dos elétrons de um mesmo nível eletrônico de um determinado átomo (excluindo o hidrogênio).

O método XPS consiste em excitar uma amostra sob vácuo (10^{-9} - 10^{-10} torr), por raios-X de baixa energia (MgK_{α} : 1253,6 e V ou AlK_{α} : 1486,6 eV $^{\alpha}$) sendo os fotoelétrons emitidos por fluorescência de raios-X ou por emissão Auger.

Na fluorescência de raios-X, um elétron de um nível mais elevado, ocupa o lugar deixado pelo fotoelétron, ocorrendo então a emissão de raios-X.

No segundo processo, a emissão de elétrons auger, um elétron, ou elétron auger, é emitido, enquanto um elétron de camada mais externa vem preencher o lugar do fotoelétron. Elétrons auger, conseqüentemente, também aparecem no espectro XPS.

Devido ao modo de excitação, a espessura da camada estudada é da ordem de dezenas de Ângstrons. A energia dos raios-X é de tal modo que os elétrons emitidos provêm ao mesmo tempo das camadas de valência e das camadas internas dos elementos irradiados.

Cada nível eletrônico do átomo presente na fração de amostra irradiada, vai contribuir para um fluxo de fotoelétrons (E_c), depende da sua energia de ligação (E_L) (que pode ser considerada como energia de ionização correspondente à camada eletrônica envolvida), da energia dos fótons incidentes ($h\nu$) e da função de trabalho do espectrômetro (ϕ_s) através da fórmula

$$E_c = h\nu - E_L - \phi_s \quad (6.8.1.3.3)$$

A função trabalho do espectrômetro corresponde à energia que é necessária fornecer para fazer passar o elétron do nível Fermi a um estado em que estaria em repouso e isolado, no vácuo. O valor ϕ_s não depende do tempo e é calculado tomando como referência o nível Al_{2p} e considerando que este possui uma energia de ligação $E_L = 74,6$ e V.

Conhecendo-se todas as variáveis da equação, pode-se determinar o valor exato de E_L permitindo obter informações a respeito da estrutura química e do estado de oxidação de um elemento.

Cada energia de ligação é denominado de acordo com o seu nível de origem. A posição exata de cada pico (em energia de ligação) permite a identificação das espécies; a medida das suas superfícies permite a sua quantificação.

6.8.3. Tratamento dos resultados de caracterização

6.8.3.1. Identificação das zeólitas MFI

As zeólitas MFI foram identificadas comparando-se os ângulos de difração 2θ ou distâncias interplanares de difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho, forma de cristais, e capacidade de troca iônica das amostras de cristalização máxima e na sua forma ácida com os dados publicados na literatura.

6.8.3.2. Cálculo de composições de celas unitárias

As composições das celas unitárias das zeólitas sintetizadas e das submetidas à troca iônica, foram calculadas com base nos resultados de análise elementar, pelas relações molares.

Devem ser consideradas as seguintes informações:

- Como já foi dito anteriormente (item 6.8.1.3.1) as celas unitárias foram baseadas na de aluminossilicato de estrutura pentasil, segundo a fórmula:



- As razões silício/cátion trivalente (B, Fe, Cr) foram calculadas de maneira semelhante à operada em relação à razão silício/alumínio, considerando:

m = massa de zeólita desidratada

m_{Al} = massa de alumínio na zeólita

moles de alumínio - moles de sódio

$\langle \underline{\underline{A}} \rangle = \text{moles de alumínio} = m_{\text{Al}} / \text{peso atômico}$

$$\langle \underline{\underline{B}} \rangle = \text{massa (Al}_2\text{O}_2) = A \times \text{peso molecular (Al}_2\text{O}_3)$$

$$A \times 59$$

$$\langle C \rangle = \text{massa de s\u00f3dio} = A \times \text{peso molecular de s\u00f3dio}$$

$$A \times 23$$

$$\langle C \rangle = \text{massa de s\u00edlica} = m - (B+C)$$

$$\langle D \rangle = \text{moles de s\u00edlica} = D/\text{peso molecular} = D/60$$

6.8.3.3. Estimativa de cristalinidade de amostras MFI

Os par\u00e2metros utilizados para compara\u00e7\u00e3o de cristalinidade foram:
as intensidades de difra\u00e7\u00e3o de raios-X e infravermelho.

a) através da difração de raios-X

Para determinação da porcentagem de cristalinidade de zeólita MFI presente nas amostras estudadas, a intensidade das reflexões absolutas (ou áreas de picos de difração, foram comparados com as da zeólita de referência (Tabela 3).

Em relação às amostras sintetizadas através de modificações na composição dos géis (diferentes razões Si/T, onde T = Al, B, Fe ou Cr e diferentes direcionadores), a referência foi também aquela de reflexão mais intensa, com distâncias interplanares (hkl)101, 011, 501, 051, 151, 303, 133, menos sensíveis à água de hidratação.

O grau de cristalinidade foi calculada como:

$$\text{Cristalinidade (\%)} = \frac{\sum_{hkl}^5 \text{da amostra}}{\sum_{hkl}^5 \text{da referência}} \times 100\% \quad (6.8.3.3.1)$$

Esta é uma modificação do método descrito na norma ASTM D 3906-80. Este procedimento tem sido utilizado por vários autores^{152,153}.

Na equação (6.8.3.3.1) as intensidades $I_{(hkl)}$ são corrigidas pela reflexão $I_{(111)}$ do padrão externo de silício metálico, analisado no mesmo lote da amostra ou da referência, mediante a equação:

$$I_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{I_{(111)} \text{ sílicio metálico}} \quad (6.8.3.3.2)$$

Uma outra maneira de caracterizar as zeólitas modificadas, em relação à referência, é a verificação de mudanças na sua capacidade de adsorção.

Devido à sua estrutura de microporos com diâmetros de ordem de grandeza molecular, a aplicabilidade deste método as zeólitas ainda gera uma certa controvérsia, pois segundo alguns autores, infere-se um certo erro quanto as bases da teoria de BET, pois o número de camadas adsorvidas nos microporos não é infinita devido à própria restrição espacial imposta pelo adsorvente.

b) através da espectroscopia de infravermelho

A cristalinidade foi determinada também por espectroscopia de infravermelho pelo método de Condurier¹⁵⁵, usando a expressão:

$$\text{Cristalinidade (\%)} = \left(\frac{Y}{Y_R} \right) \times 100\% \quad (6.8.3.3.3)$$

$$\text{onde, } Y_R = \frac{A(p.\text{abs.}) \text{ entre } 550 - 650 \text{ cm}^{-1}}{A(p.\text{abs.}) \text{ entre } 440 - 480 \text{ cm}^{-1}}$$

sendo, A (p. abs) a área do pico de absorção; Y_R valor para a amostra de referência (no caso a de maior cristalinidade por difração de raios B6P2).

6.8.3.4. Estimativa dos parâmetros de rede

O cálculo das dimensões da cela unitária a_0 (ou parâmetros de rede) das amostras de maior cristalização foram calculados a partir dos difratogramas utilizando as distâncias interplanares das reflexões mais intensas e inconfundíveis, correspondentes aos índices de MILLER $hkl = 101, 200, 11, 102, 112, 301, 131, 312, 501, 051, 133, 053, 0100$.

O método utilizado nas determinações foi semelhante a da norma oficial utilizada para zeólita MFI. Em cada caso utilizou-se o silício metálico como padrão externo.

O cálculo do parâmetro de rede geralmente baseia-se na seguinte equação:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + l^2 + k^2}} \quad (6.8.3.4.1)$$

$$a_o = d_{hkl} \times (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (6.8.3.4.2)$$

O distanciamento interplanar d_{hkl} pode ser obtido através da lei de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

onde, $\lambda_{Cu} = 1,54178 \text{ \AA}$.

As amostras analisadas por intermédio de difração de raios-X foram em condições padrões a 25 °C conservadas em recipiente fechado contendo uma solução saturada de CaCl_2 .

CAPÍTULO VII

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Inicialmente são apresentadas as condições sínteses das zeólitas [Al] - MFI, [B] - MFI, [Fe] - MFI, [Cr]-MFI, Co [Al] - MFI e Co [B] - MFI, e suas porcentagens de cristalinidade; posteriormente, apresentação e discussão dos resultados relacionados à caracterização físico-química das amostras. As zeólitas obtidas são designadas de acordo com a relação: A_xP_y , série [Al]-MFI; B_xP_y , série [B]-MFI; C_xP_y , série [Cr]-MFI; D_xP_y , série [Fe]-MFI; E_xP_y , série Co[Al]-MFI e F_xP_y , série Co[B]-MFI, onde x refere-se ao número da amostra sintetizada, $y=1$, indica amostra não-envelhecida e $y=2$, amostra envelhecida.

7.1. Condições de Síntese das Zeólitas MFI

As zeólitas MFI submetidas aos estudos de cristalização e tamanho de cristalitos foram sintetizadas mantendo-se constante a composição do gel, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Condições de sínteses mais representativas das zeólitas MFI, com razões: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,09$, $\text{SiO}_2/\text{T}_2\text{O}_3 = 150$, $\text{TPA}/\text{SiO}_2 = 0,4$, $\text{Co}/\text{SiO}_2 = 0,05^{****}$, $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,18^{*****}$ e temperatura de tratamento hidrotérmica $150,8^\circ\text{C}$

AMOSTRA	MÉTODO*	COR	CRIS- TALI- ZAÇÃO (% C)**	TEMPO DE TRATAMENTO HIDROTÉRMICO (h)
A1P1	NE	Branca	67	8
A2P1	NE	Branca	96	16
A3P1	NE	Branca	93	30
A4P1	NE	Branca	88	40
A5P2	E	Branca	92	6
A6P2	E	Branca	100	10
A7P2	E	Branca	96	29
A8P2	E	Branca	91	43
B1P1	NE	Branca	58	5
B2P1	NE	Branca	97	14
B3P1	NE	Branca	96	26
B4P1	NE	Branca	93	37
B5P2	E	Branca	86	4
B6P2***	E	Branca	100	8
B7P2	E	Branca	97	25
B8P2	E	Branca	93	43
C1P1	NE	Verde-claro	80	97
C2P2	NE	Verde-claro	88	123
C3P3	NE	Verde-claro	75	138
C4P4	NE	Verde-claro	60	153
C5P2	E	Verde-claro	70	81
C6P2	E	Verde-claro	90	94
C7P2	E	Verde-claro	85	133
C8P2	E	Verde-claro	63	156
D1P1	NE	Branca	68	57

D2P1	NE	Branca	90	64
D3P1	NE	Branca	85	80
D4P1	NE	Branca	60	93
D5P2	E	Branca	72	51
D6P2	E	Branca	93	58
D7P2	E	Branca	86	79
D8P2	E	Branca	71	83
E1P1	NE	Rosa	69	07
E2P1	NE	Rosa	97	14
E3P1	NE	Rosa	80	25
E4P1	NE	Rosa	76	31
E5P2	E	Rosa	64	04
E6P2	E	Rosa	100	10
E7P2	E	Rosa	95	27
E8P2	E	Rosa	81	42
F1P1	NE	Rosa	51	06
F2P2	NE	Rosa	98	08
F3P3	NE	Rosa	81	22
F4P4	NE	Rosa	78	31
F5P2	E	Rosa	64	05
F6P2	E	Rosa	100	06
F7P2	E	Rosa	96	22
F8P2	E	Rosa	83	42

* Método, NE, amostras onde os géis não foram envelhecidos; E, amostras onde os géis foram envelhecidos durante 4 dias.

** %C foi calculada através da equação 6.8.3.3.1. por difração de raios x.

*** B6P2, amostra de referência.

**** Co/SiO₂, pertencentes apenas as séries E_xP_y e F_xP_y.

***** OH-/SiO₂ = 0,18, razões usados em todas as séries, exceção B_xP_y, onde a razão foi 0,5.

Foram então realizados vários experimentos de sínteses, em sistemas com ou sem envelhecimento de géis, cujos procedimentos foram descritos no Capítulo VI, utilizando como fonte silício, sílica "Ludox" que não apresentou por análise elementar alumínio.

Em ambos os sistemas foram levantadas curvas de cristalinidade em função do tempo, com a finalidade de se determinar o período em que torna máxima a pureza da fase MFI.

Estes resultados podem ser observados nas Figuras 16, 17, 18 e 19 onde são mostrados as curvas de cristalização:

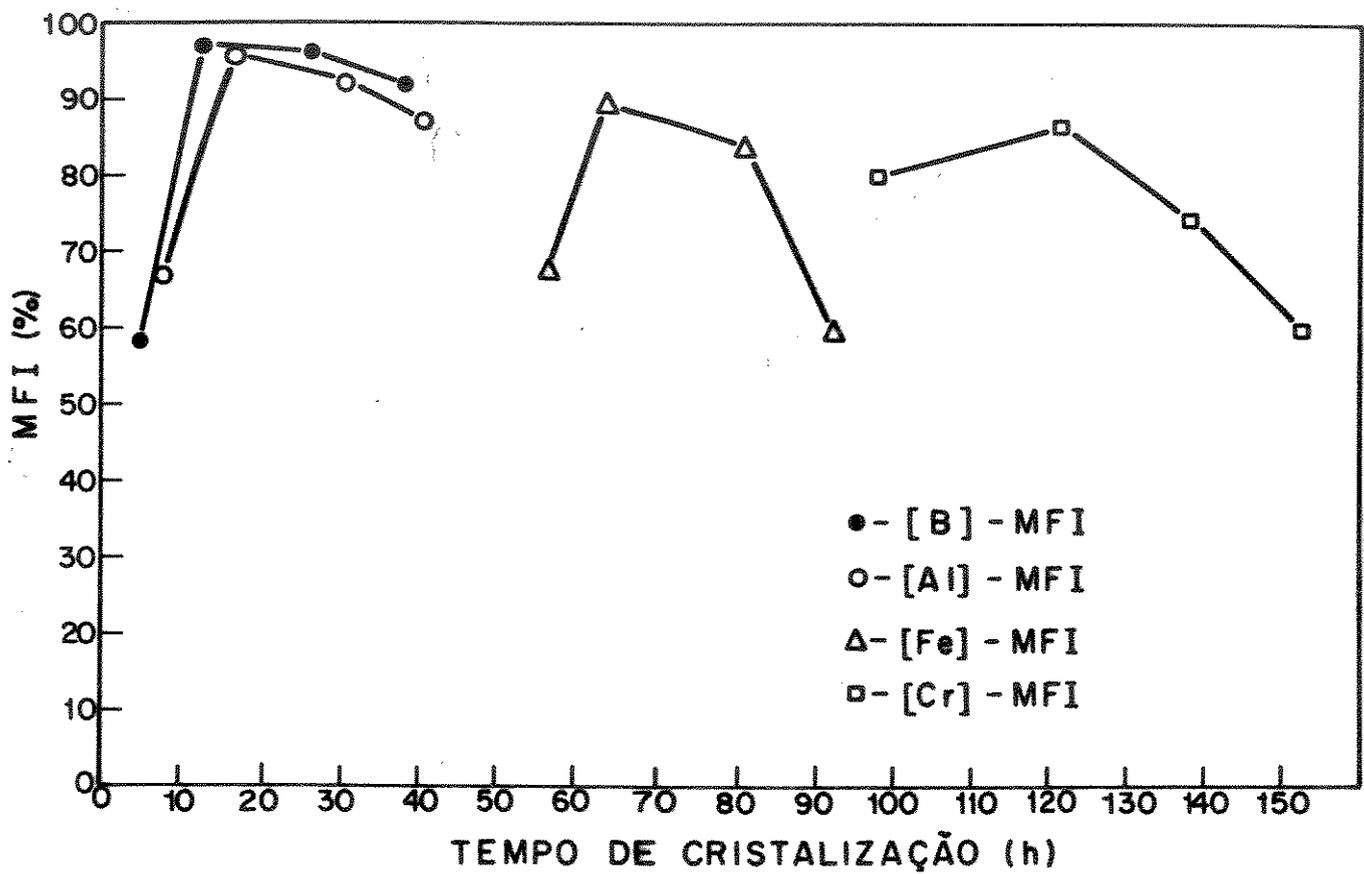


Figura. 16. Curvas de cristalização de zeólita MFI, sintetizadas a partir de géis não-envelhecidas, a uma temperatura constante de 150,8 °C e razões molares conforme Tabela 3.

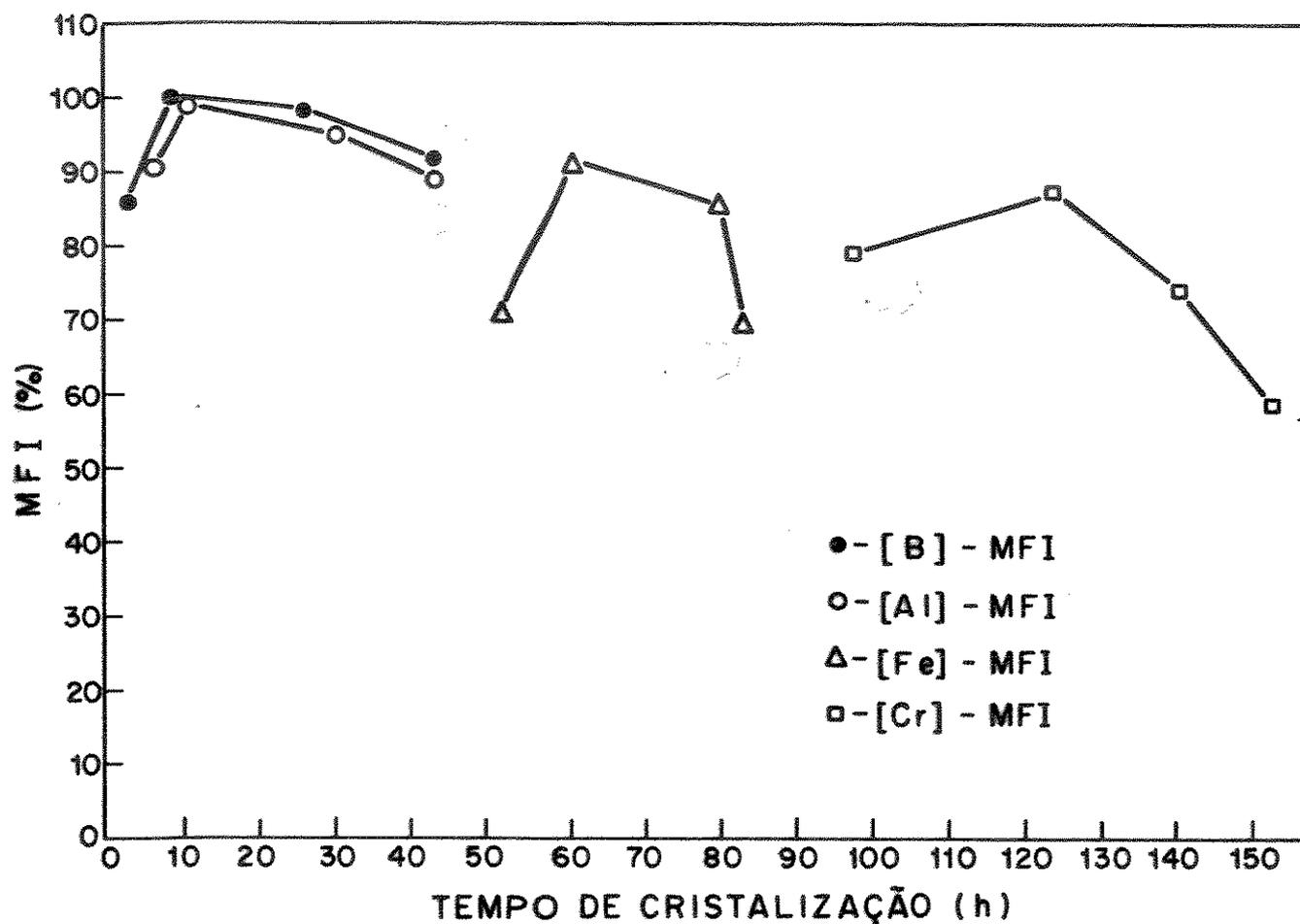


Figura. 17. Curvas de cristalização de zeólita MFI, sintetizadas a partir de géis envelhecidos, a uma temperatura constante de 150,8 °C e razões molares conforme Tabela 3.

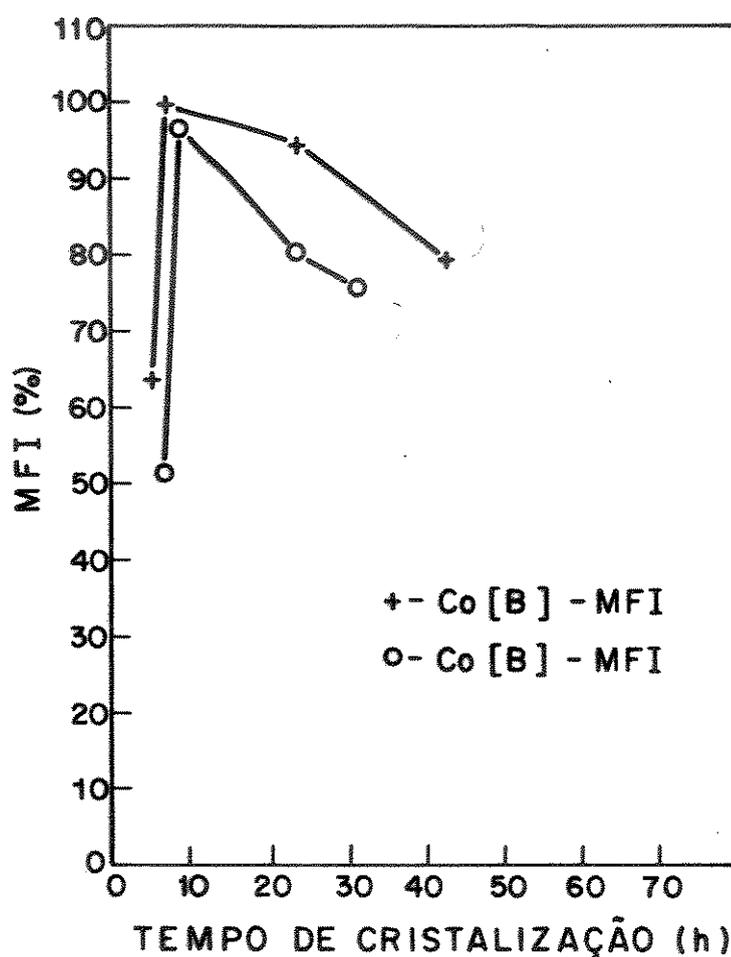


Figura 18. Curvas de cristalização de zeólitas Co [B]-MFI a uma temperatura constante de 150,8 oC e razões molares conforme Tabela 3.

O - sem envelhecimento de géis.

+ - com envelhecimento de géis.

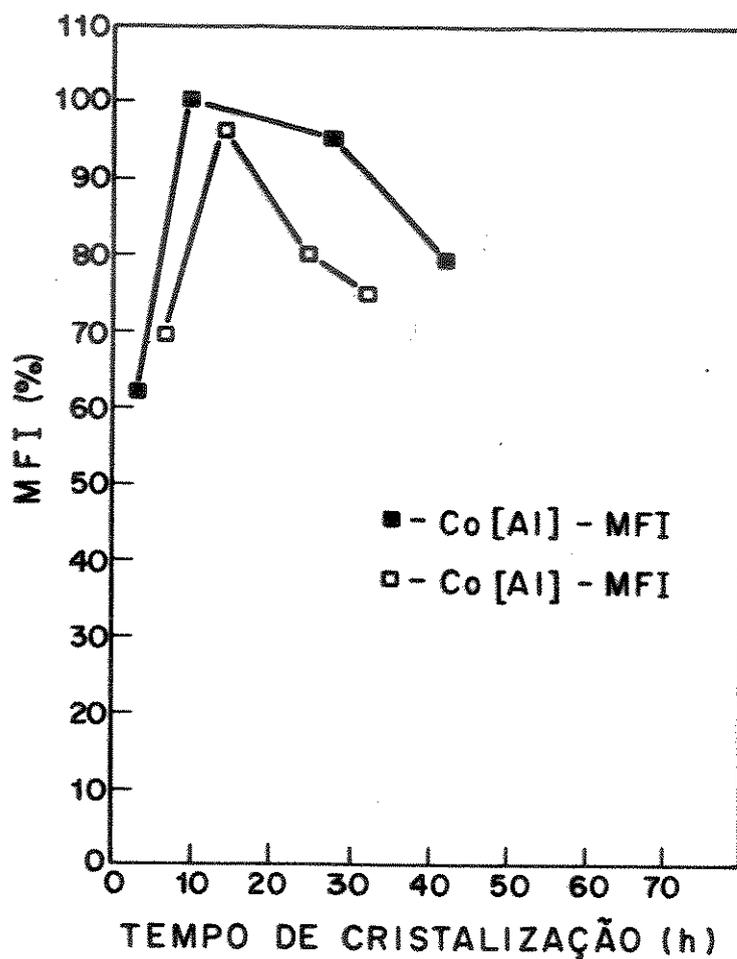


Figura 19. Curvas de cristalização de zeólitas Co[Al]-MFI a uma temperatura constante de 150,8 oC e razões molares conforme Tabela 3.

- - com envelhecimento de géis.
- - sem envelhecimento de géis.

Série [A] - MFI

Pode-se observar na Figura 16 que o tempo de cristalização para a amostra A2P1 obtida através de géis não-envelhecidos é alta. Em torno de 16 (dezesseis) horas foram obtidas zeólitas MFI com 100% de cristalinidade.

Para a amostra A6P2, obtida através do processo de envelhecimento do gel Figura 17, o aumento no tempo de cristalização para aproximadamente 10 (dez) horas, deve-se provavelmente ao aumento no número de núcleos com o tempo de envelhecimento.

Verificou-se também que o teor de pureza MFI passa por um máximo, evoluindo posteriormente a α -quartzo¹⁰⁸.

Série [B] - MFI

A curva de cristalização para a amostra B2P1 na Figura 16, é bastante rápida. Após 14 (quatorze) horas de tratamento hidrotérmico obteve-se zeólitas com aproximadamente 100% de cristalinidade.

Esse aumento no tempo de cristalização da B2F1, em relação à série [A] - MFI, deve-se provavelmente ao aumento na concentração ($\text{pH} \cong 13$) em relação às zeólitas pentasil de alumínio ($\text{pH} \cong 10$). Esse aumento na basicidade pode provocar uma maior dissociação da sílica em monômeros, $\text{Si}(\text{OH})_4$, com

conseqüência no tempo de nucleação e crescimento dos cristais, conforme já relatado no capítulo 6, item 6.1.4.

Para a amostra B6P2 obtida através do processo de envelhecimento do gel, Figura 17, o aumento no tempo é mais acentuado passando de 14 (quatorze) horas do gel não-envelhecido para 8 (oito) horas de cristalização através deste sistema.

Em maiores tempos de tratamento hidrotérmico, ocorreu redução no tempo de cristalização devido à presença de α -quartzo.

Para as séries Co[Al]-MFI e Co[B]-MFI

Os estudos das sínteses das séries Co[B]-MFI e Co[Al]-MFI foram realizados utilizando a mesma composição dos géis das séries [Al]-MFI e [B]-MFI, as quais, além dos reagentes e procedimentos especificados nos itens 6.2.5. e 6.2.6, adicionou-se solução de sulfato de cobalto aos géis.

Observa-se das Figuras 18 e 19, que a presença de cobalto nos géis das amostras E2P1, E6P2 e F2P1 e F6P2, não provocou alteração significativa nos períodos de sínteses em relação às zeólitas pentasil de alumínio e boro.

Uma pequena redução no tempo de cristalização para as amostras envelhecidas em relação às amostras não-envelhecidas foi também percebida nessas séries, e atribuída ao aumento no número de núcleos.

Verifica-se que o teor de MFI passa por um máximo em ambos os sistemas, evoluindo depois a α -quartzo.

Série [Fe] - MFI

Nas Figuras 16 e 17 são apresentados os tempos de obtenção de pureza máxima para a série [Fe] - MFI.

Verifica-se um aumento no tempo de tratamento hidrotérmico em ambos os sistemas (com e sem envelhecimento dos géis) em relação à todas as demais séries discutidas anteriormente.

Este fato provavelmente pode ser explicado pelo aparecimento, não somente de ferro em posições estruturais, mas em sítios de troca iônica ou ocluído nos canais, como observado nos resultados de ressonância paramagnética de elétrons (EPR) ou através de estudos térmicos (TG e DSC) ou ainda através das análises de espectroscopia de fotoelétrons (XPS).

Observa-se também uma ligeira redução no tempo de tratamento hidrotérmico, com o envelhecimento do gel na amostra D6P2, em relação à amostra D2P1.

Verifica-se também que o teor de MFI passa por um máximo (D6P2, D2P1) evoluindo posteriormente α -quartzo.

Série [Cr]-MFI

As curvas de cristalização, para a série [Cr] - MFI estão mostradas nas Figuras 16 e 17.

Como pode-se observar o tempo de cristalização para as amostras C2P1 e C6P2 é bastante lenta em relação às demais séries discutidas.

Isso deve-se possivelmente a uma diminuição na dissolução dos reagentes iniciais, desta forma reduzindo as unidades reativas necessárias à policondensação, com conseqüente diminuição nas velocidades de nucleação e crescimento dos cristais.

Outra provável explicação para esta drástica redução na velocidade de cristalização refere-se à menor capacidade desta zeólita em interagir com o direcionador (TPA^+), como observado através de análises térmicas (TG e DSC), que serão discutidos posteriormente neste capítulo.

Observa-se de maneira geral, em todas as séries discutidas neste capítulo, sobre cinética de cristalização com envelhecimento do gel, uma diminuição no tempo de tratamento hidrotérmico em relação ao sistema não-envelhecido. Estes resultados obtidos neste trabalho sobre cinética e envelhecimento do gel são semelhantes aos encontrados para a zeólita do tipo A¹⁹¹.

ZHDANOV e SAMULEVIC¹³ estudando a zeólita tipo A, verificou que a duração da cristalização diminuiu com o aumento do tempo de

envelhecimento. Estes autores concluíram que o desenvolvimento da nucleação, à baixa temperatura é a única razão para explicar as suas observações.

THOMPSON¹⁵⁶ obteve resultados similares e levantou a hipótese de que a etapa de envelhecimento resulta na formação de núcleos viáveis, que efetivamente permanecem inalterados até que a temperatura seja elevada.

BRONIC¹⁵⁷ estudou o envelhecimento do gel da zeólita do tipo A e sua influência sobre a cinética de cristalização, partindo do modelo de CIRIC¹⁵⁸ e ZHDANOV¹³ procurando verificar e explicar a nucleação catalítica proposta por este último, concluindo que as observações de ZHDANOV estavam corretas.

THOMPSON¹⁵⁹ afirma que pode simular adequadamente os efeitos observados por outros pesquisadores, incluindo os efeitos de nucleação. Os desvios que o autor encontrou nas simulações são justificados pela não existência de uma boa teoria para explicar o tempo de indução na cristalização, mas mesmo assim, os modelos apresentam uma boa correlação.

No caso das amostras de [Fe]-MFI e [Cr]-MFI obtidas na ausência de alumínio formar-se-iam espécies Fe(OH)_x e Cr(OH)_x , que participariam do gel, prejudicando a formação da MFI, seja por levar a formação mais lenta destas zeólita, seja por efeito de diluição, isto é, essas espécies seriam amorfas, levando a um menor grau de cristalização.

7.2. Influência da concentração no tempo de cristalização das zeólitas [Fe]-MFI e [Cr]-MFI

A Tabela 4 mostra as condições de sínteses mais representativas das amostras de [Fe]-MFI e [Cr]-MFI sintetizadas com diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{T}_2\text{O}_3$ (onde T = ferro ou cromo).

Tabela 4. Condições de sínteses mais representativas das zeólitas [Cr]-MFI e [Fe]-MFI com diferentes concentrações de $\text{SiO}_2/\text{T}_2\text{O}_3$, mantendo-se as demais proporções constantes: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,09$, $\text{TPA}/\text{SiO}_2 = 0,4$, $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,18$ e temperatura de tratamento hidrotérmico = $150,8^\circ\text{C}$.

AMOSTRA**	$\text{SiO}_2/\text{T}_2\text{O}_3^*$	COR (zeólita)	TEMPO DE TRATAMENTO HIDROTÉRMICO (h)	% MFI (Equação 6.8.3.3.1)
D46P2	40	branca	97	74
D32P2	60	branca	90	80
D21P2	100	branca	70	86
D6P2	150	branca	58	93
C15P2	35	verde-escuro	138	45
C18P2	70	verde-claro	130	73
C22P2	85	verde-claro	127	78
C6P2	150	verde-claro	94	90

* $\text{SiO}_2/\text{T}_2\text{O}_3$, onde T = Cr ou Fe.

** amostra, D_xP_y pertence a série [Fe]-MFI e C_xP_y à série [Cr]-MFI

As curvas de cristalização das amostras sintetizadas nas razões crescentes de Si/Fe estão representadas na Figura 20.

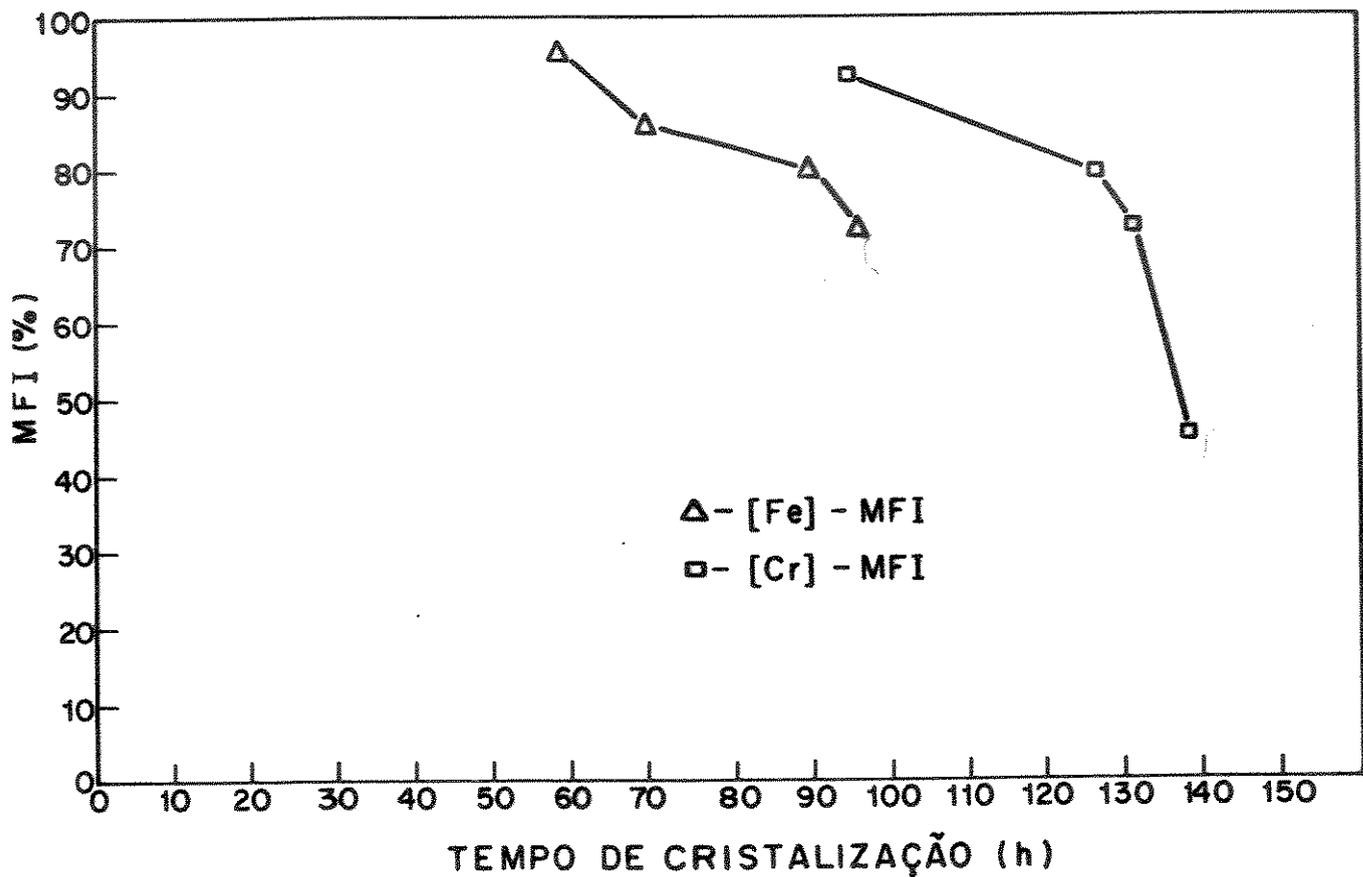


Figura 20. Curva de cristalização das zeólitas [Fe]-MFI e [Cr]-MFI com diferentes concentrações de $\text{SiO}_2/\text{T}_2\text{O}_3$ (onde T = cromo ou ferro), temperatura de tratamento hidrotérmico a $150,8^\circ\text{C}$ e a composição dos géis conforme Tabela 4.

Δ - série [Fe]-MFI

\square - série [Cr]-MFI

Como pode-se observar na Figura 20 o tempo de cristalização para a série [Fe]-MFI foi lenta. Após 58 horas de tratamento hidrotérmico obteve-se a zeólita com cristalinidade próxima de 93%.

Para menores concentrações de ferro ocorreu aumento no tempo de cristalização.

Esta diminuição no tempo de cristalização de ferrissilicatos em relação a aluminossilicatos pode ser explicada pela dificuldade do ferro introduzir-se no gel de síntese. Isto é, estudos iniciais na química dos géis de silício indicam que o ferro pode coordenar-se a sílica em solução^{117,120}. Geralmente, na síntese de zeólitas pentasil de ferro, a solução ácida de fonte de ferro, propicia condição desfavorável à formação de hidróxido de ferro (II).

A Figura 20 (II) mostra a curva de cristalização de zeólitas [Cr] - MFI em diferentes concentrações de cromo (Tabela 4). A amostra C6P2 apresentou, após 94 horas de tratamento hidrotérmico 90% de cristalinidade.

Observa-se que o aumento do teor em cromo na mistura reacional inicial levou a um aumento no tempo de tratamento hidrotérmico.

Sem levar em conta, inicialmente se o íon cromo entrou na rede cristalina, pode-se verificar que de modo geral, a presença de íons cromo afetou a cristalinidade da zeólita e conseqüentemente, seu tempo de cristalização.

Nestes estudos utilizamos silicato de sódio (Ridel de Haën, 63% SiO₂, 18% Na₂O, 18% H₂O) que apresentou, por análise elementar, traços de alumínio.

Em presença de alumínio, as espécies Cr(OH)_x e Fe(OH)_x formadas não devem ser ativas no gel; a pequena quantidade de alumínio presente forma os núcleos, gerando a estrutura MFI, sendo o cromo ou o ferro incorporados depois.

Com o aumento do teor de ferro nos seus respectivos géis, ocorre diminuição no tempo de formação da MFI. Segundo DEROUANE et alii⁶⁶ o efeito inibidor do ferro sobre o tempo de cristalização deve-se ao fato da necessidade de incorporação conjunta de um cátion compensador de carga do ferro introduzido na estrutura.

7.3. Influência de direcionadores

Com a finalidade de verificar a influência de diferentes direcionadores no tempo de cristalização preparou-se géis porém utilizando os seguintes direcionadores: brometo de tetrabutilamina (TBABr), brometo de tetrabutilfosfônio (TBPBr) e n-butilamina (n-BTA), cujas condições de sínteses são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5. Condições de sínteses mais representativas da zeólita [Al] - MFI, com diferentes direcionadores, mantendo-se as demais razões constantes: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 150$, $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,18$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,09$, direcionador / $\text{SiO}_2 = 0,4$ e temperatura de tratamento hidrotérmico = $150,8^\circ\text{C}$.

AMOS-TRA	MÉTODO*	COR	TIPO DE DIRECIONADOR	TEMPO DE TRATAMENTO HIDROTÉRMICO (h)	% MFI (Equação 6.8.3.3.1)
A6P2	2	Branco	TPA ⁺	10	100%
A31P2	2	Branco	TBA ⁺	28	95%
A40P2	2	Branco	TBP ⁺	34	91%
A43P2	2	Branco	n-but ⁺	16	100%

* Método 2, com envelhecimento do gel durante 4 dias.

Observa-se da Tabela 5 a seguinte ordem de tempo de cristalização:

TPABr > n-but > TBABr > TBPBr

Duas hipóteses podem explicar este comportamento diferenciado dos direcionadores. A primeira refere-se à capacidade dos direcionadores em formar núcleos da zeólita (efeito direcionador). Segundo vários pesquisadores^{127,160} o TPABr tem uma capacidade muito maior de formar núcleos, que os demais direcionadores, levando, conseqüentemente, à um menor

tempo de nucleação e cristalização. A segunda refere-se ao efeito do cátion orgânico nas soluções.

Segundo alguns pesquisadores^{130,161} o TPA Br apresenta uma maior capacidade solubilização, e estabilização em relação às espécies aluminossilicatos, conforme já mencionado no item 6.1.3.

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA ZEÓLITA MFI

Nesta última década, a caracterização destes materiais têm-se tornado fundamental para o desenvolvimento de suas aplicações em novas áreas¹⁶²⁻¹⁶⁴. Assim muitas técnicas espectroscópicas recentemente desenvolvidas têm sido dirigidas especialmente para este propósito. Os recentes avanços em RMN do estado sólido^{165,166}, microscopia eletrônica de varredura (MEV)¹⁶⁷, fotoacústica (PAS)¹⁶⁸, ressonância paramagnética de elétrons (EPR)¹⁶⁹, fotoelétrons (XPS)¹⁷⁰ tem, em combinação, ampliado enormemente o entendimento destas estruturas, e portanto, das atividades catalíticas destes materiais.

7.4. Difração de raios X

A identificação qualitativa da fase cristalina foi realizada por difração de raios X, comparando-se os dados obtidos com os fornecidos pela literatura^{27,23}.

Na Tabela 6 são apresentadas as distâncias interplanares e intensidades relativas de difração de raios X dos principais picos destas zeólitas.

As amostras de maior cristalinidade (Tabelas 3, 4 e 5), em cada série, apresentam as distâncias interplanares bastante próximas dos valores padrões da literatura, mostrando que são característicos das zeólitas pentasil.

Os difratogramas de raios X (Figura 21) mostram que a estrutura das zeólitas de máxima cristalização encontra-se na forma ortorrômbica, grupo espacial $Pnma$ ou $Pn2_1^{214}$ pois na forma monoclinica, $P2_1/n^1$, o pico que se encontra em 2θ de aproximadamente 24,5%, se apresenta duplicado. O dublete em 2θ aproximadamente 14,7°, colapsa para formar um singlete. Ainda o dublete, em 2θ cerca de 23,2°, fica mais aparente, enquanto aquele em 2θ próximo de 23,9°, fica menos distinto.

Tabela 6. Dados de distância interplanar de difração de raios X dos picos de maior intensidade, de zeólitas MFI com razão Si/T = 150 (onde T = Al, B, Fe ou Cr) e valores da literatura.

AMOS	A6P2	B6P2		C6P2		D6P2		E6P2		F6P2		Literatura		
TRA														
Pico nº.	d(Å)	I/I ₀												
1	11,32	51	11,00	78	11,07	39	11,08	41	11,26	53	11,01	79	11,02	63
2	10,12	48	9,90	56	10,00	28	9,93	28	10,15	50	9,98	57	11,10	46
3	9,81	15	9,61	16	9,68	10	9,71	15	9,78	16	9,62	15	10,01	29
4	5,90	21	5,89	31	5,97	22	5,68	11	5,89	22	5,87	32	5,97	10
5	3,82	100	3,82	100	3,84	100	3,85	100	3,82	100	3,82	100	3,83	100
6	3,80	45	3,80	65	3,81	55	3,80	42	3,80	47	3,81	60	3,81	78
7	3,64	24	3,64	17	3,65	16	3,65	31	3,64	28	3,64	20	3,64	40

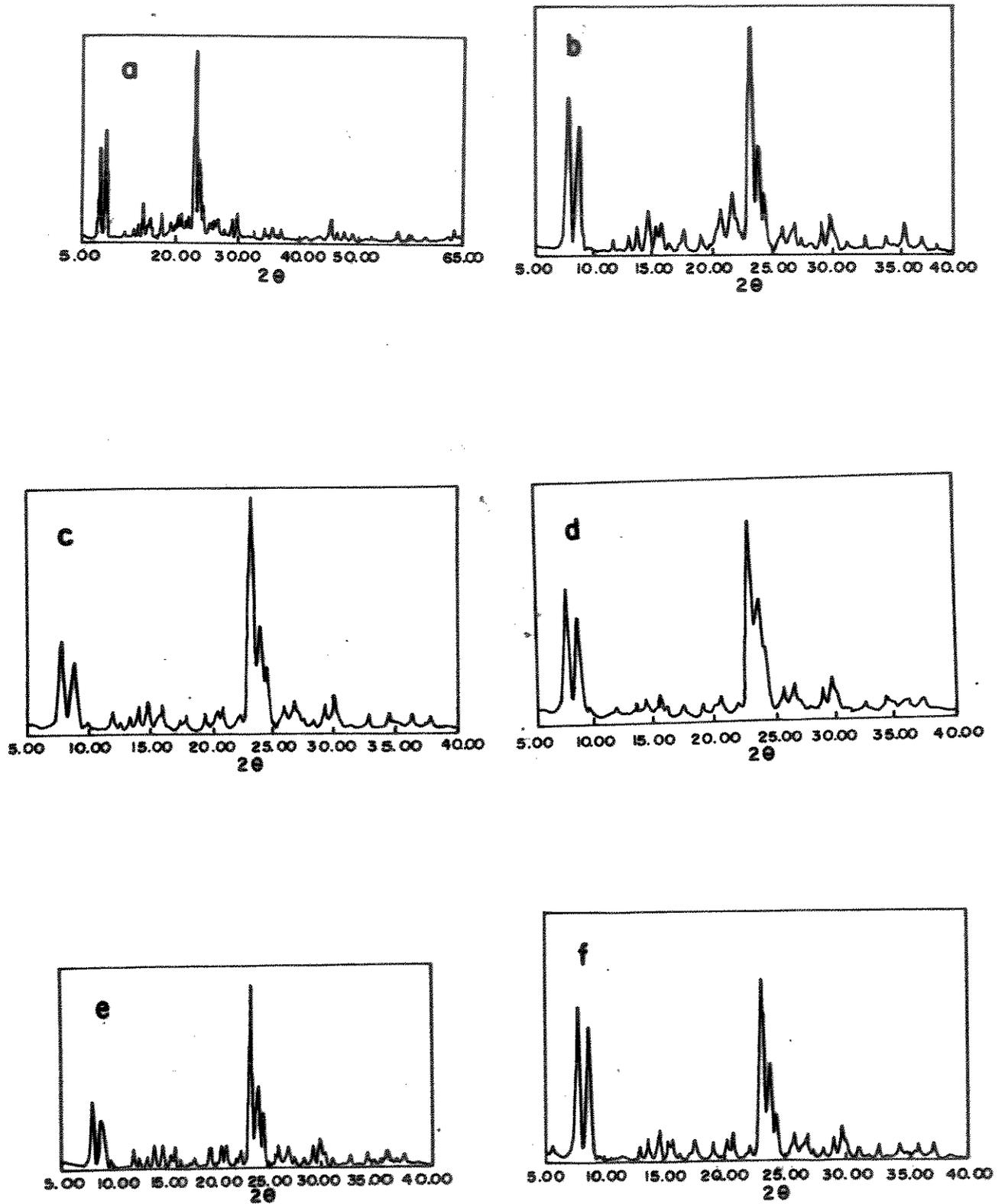


Figura 21. Difratomogramas de raios X das zeólitas MFI: a. A6P2, b. B6P2, c. C6P2, d. D6P2, e. E6P2. f. F6P2

Os difratogramas de raios X das amostras de aluminossilicatos pentasil na forma ácida apresentaram dubletes em lugar de singletes; as linhas em 2θ aproximadamente $24,4^\circ$, $29,2^\circ$ e $48,6^\circ$ são dubletes, na simetria monoclnica²¹⁴.

CATLOW¹⁷⁰ e KUNINGSVELD¹⁷¹ fizeram simulações dessa transição de fase para o aluminossilicato de estrutura pentasil e reportaram que o processo envolve somente distorções de estrutura e não quebra de ligações (Si-O-Si) ou (Si-O-Al).

Nota-se ainda que, para as distâncias interplanares próxima de 5θ , as intensidades relativas variam conforme o tipo de direcionador utilizado, indicando uma influência destes, nas intensidades dos picos.

A análise quantitativa por difração de raios X foi realizada calculando-se o grau de cristalinidade das amostras zeolíticas através da expressão dada ao item 6.8.3.3.1.

Observa-se, através de difratogramas (Figuras 22), que a cristalização ocorre progressivamente com o tempo de tratamento hidrotérmico e para maiores tempos de síntese, ocorre redução na pureza das amostras, verificadas pelo aparecimento de α -quartzo.

Em nosso trabalho, a amostra B6P2 de 100% de cristalinidade foi adotada como referência.

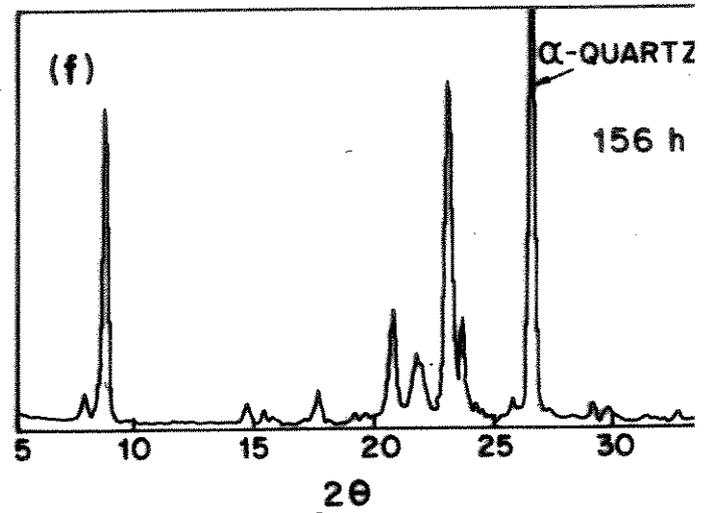
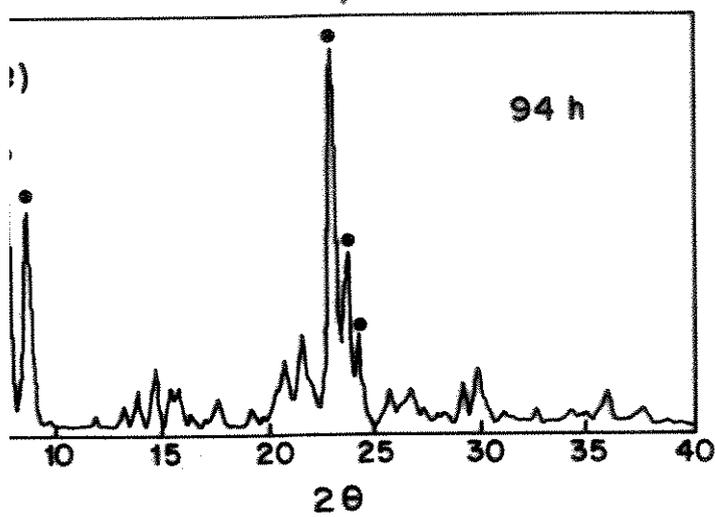
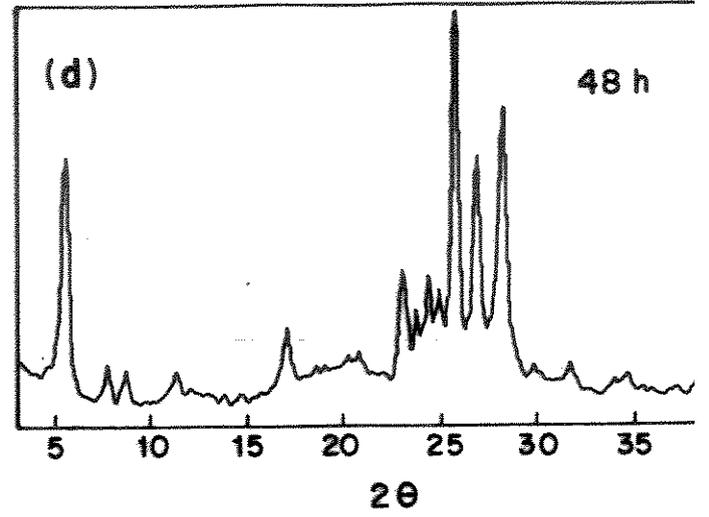
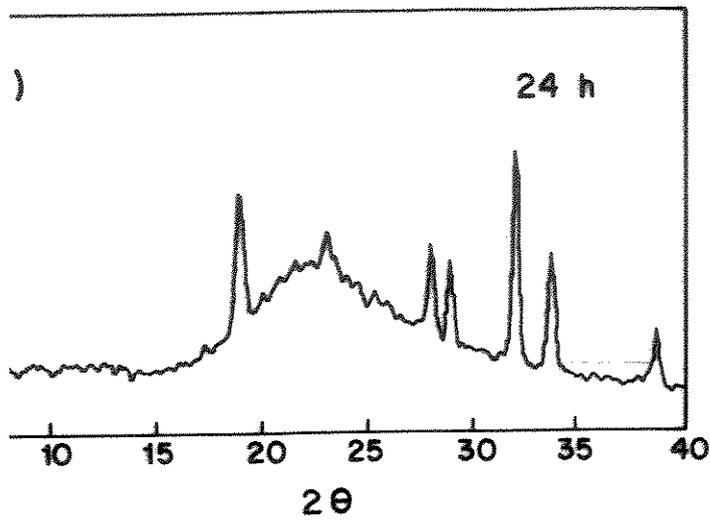
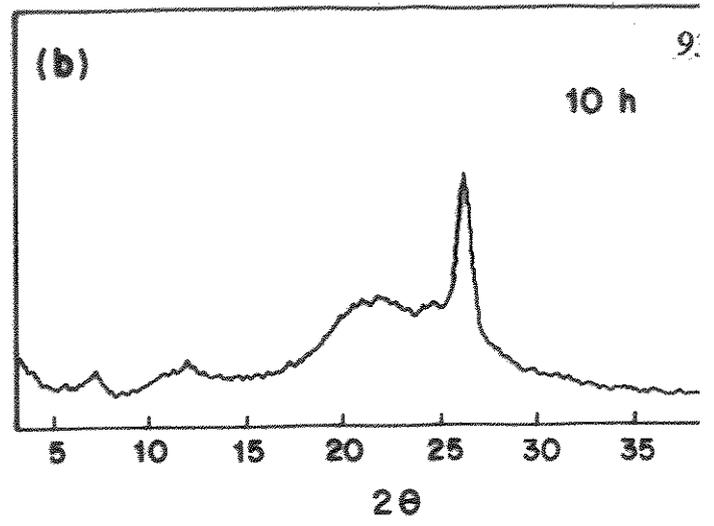
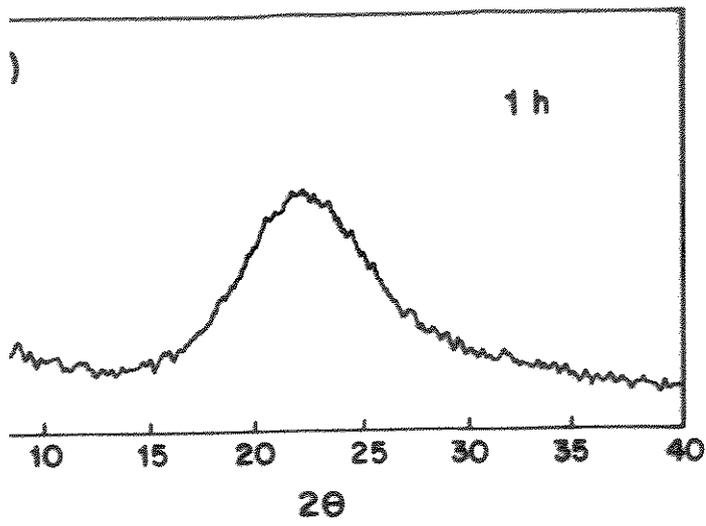


Figura 22. Difratoogramas por difração de raios X de evolução das fases da zeólita [Cr]-MFI: a. 1h., b. 10h., c. 24h., d. 48h., e. 94h., f. 156h.

A Figura 23 mostra para as amostras de aluminossilicatos e borossilicatos, modificadas com cobalto, difratogramas característicos da MFI, identificáveis pelas intensidades e posições dos picos referentes aos planos de BRAGG (111), (200) que se encontram em 2θ de aproximadamente $36,6^\circ$ e $43,4^\circ$ são provavelmente óxidos de cobalto, e os picos (100) e (101) que se apresentam em 2θ de aproximadamente $41,7^\circ$ e $47,2^\circ$ são de cobalto³⁹.

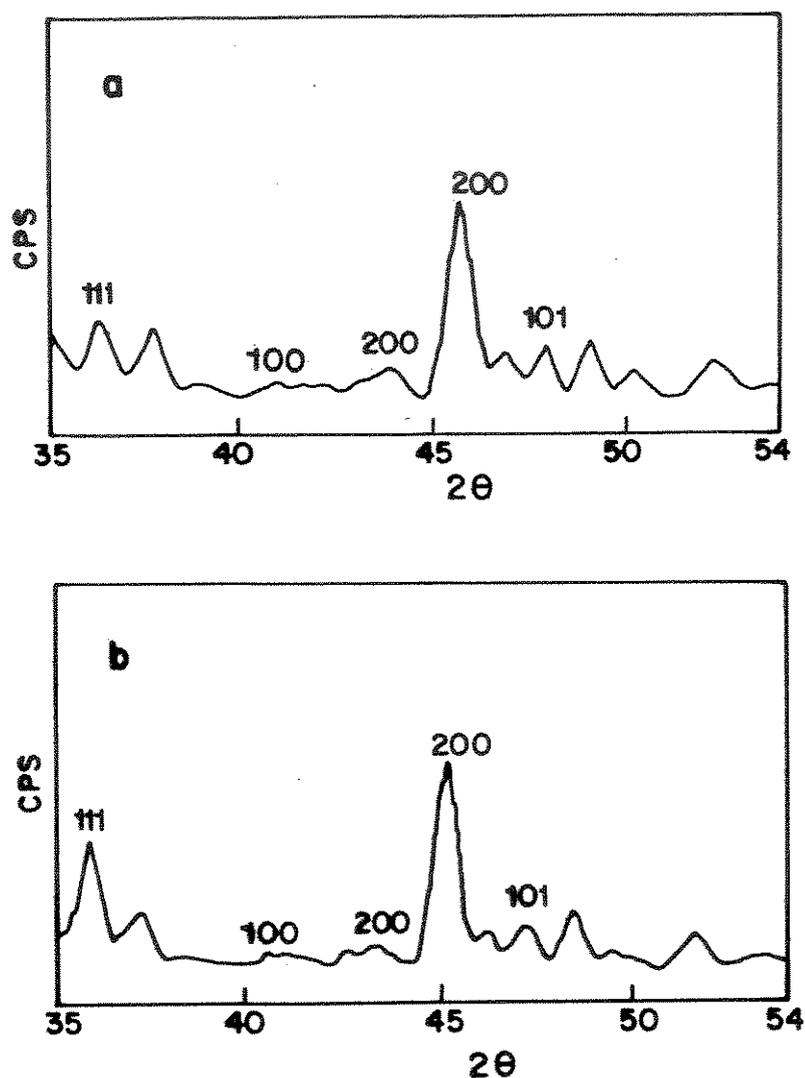


Figura 23. Difratogramas por difração de raios X das zeólitas Co[Al]-MFI e Co[B]-MFI: a. E6P2, b. B6P2.

Devido à incorporação de cátions trivalentes maiores do que silício na estrutura zeolítica como cromo e ferro, as peneiras moleculares tem um padrão de difração de raios X cujos sinais encontram-se deslocados para ângulos de difração menores do que aqueles observados para a silicalita. Por outro lado, borossilicato apresentou ângulos de difração maiores devido ao menor tamanho do boro, implicando, desse modo, em distâncias interplanares maiores e quase da mesma ordem de grandeza do que na silicalita.

A Tabela 7 mostra as fórmulas teóricas das celas unitárias em condições especificadas no item 6.8.1.3 e parâmetros de cela unitária conforme item 6.8.3.4.

Tabela 7. Composição e parâmetros da cela unitária das zeólitas MFI anidras.

AMOS- TRAS	COMPOSIÇÃO DA CELA UNITÁRIA	PARÂMETROS DE CELA UNITÁRIA		
		a/A ^o	b/A ^o	c/A ^o
A2P1	Na _{0.64} Si _{95.36} Al _{0.64} O ₁₉₂	20,11	19,91	13,41
A6P2	Na _{0.64} Si _{95.37} Al _{0.64} O ₁₉₂	20,12	19,86	13,42
HA6P2	H _{0.58} Na _{0.05} Si Al _{0.63} O ₁₉₂	20,10	19,71	13,40
A31P2	Na _{0.64} Si _{95.36} Fe _{0.05} Al _{0.58} O ₁₉₂	20,96	19,71	13,42
A42P2	Na _{0.61} Si _{95.39} Fe _{0.04} Al _{0.57} O ₁₉₂	20,98	19,82	13,42
A43P2	Na _{0.62} Si _{95.38} Fe _{0.08} Al _{0.54} O ₁₉₂	20,99	19,81	13,41
B2P1	Na _{0.64} Si _{95.36} B _{0.64} O ₁₉₂	19,85	19,66	13,31
B6P2	Na _{0.63} Si _{95.36} B _{0.63} O ₁₉₂	19,94	19,68	13,36
HB6P2	H _{0.44} Na _{0.04} Si _{95.52} B _{0.48} O ₁₉₂	19,71	19,61	13,34
C2P1	Na _{0.61} Si _{95.39} Cr _{0.61} O ₁₉₂	21,82	19,71	13,62
C6P2	Na _{0.64} Si _{95.36} Cr _{0.64} O ₁₉₂	21,81	19,73	13,67
HC6P2	H _{0.27} Na _{0.03} Si _{95.70} Cr _{0.30} O ₁₉₂	21,63	19,70	13,69
C15P2	Na _{2.66} Si _{93.34} Al _{0.11} Fe _{0.05} Cr _{2.50} O ₁₉₂	21,74	19,76	13,69
C18P2	Na _{1.35} Si _{94.66} Al _{0.08} Fe _{0.02} Cr _{1.25} O ₁₉₂	21,64	19,78	13,64
C22P2	Na _{1.12} Si _{94.88} Al _{0.06} Fe _{0.02} Cr _{1.04} O ₁₉₂	21,68	19,73	13,68
D2P1	Na _{0.063} Si _{95.36} Fe _{0.63} O ₁₉₂	21,32	19,81	13,51
D6P2	Na _{0.60} Si _{95.4} Fe _{0.60} O ₁₉₂	21,21	19,83	13,52
HD6P2	H _{0.09} Na _{0.03} Si _{95.88} Fe _{0.12} O ₁₉₂	21,01	19,73	13,54
D46P2	Na _{2.31} Si _{93.69} Al _{0.10} Fe _{2.21} O ₁₉₂	21,92	19,74	13,63
D32P2	Na _{1.52} Si _{94.43} Al _{0.07} Fe _{1.50} O ₁₉₂	21,86	19,78	13,66

D21P2	$\text{Na}_{0.95} \text{Si}_{9.05} \text{Al}_{0.04} \text{Fe}_{0.91} \text{Fe}_{0.91} \text{O}_{192}$	21,73	19,82	13,68
E2P1	$\text{Na}_{0.19} \text{Si}_{9.36} \text{Al}_{0.64} \text{Co}_{0.45} \text{O}_{192}$	20,99	19,81	13,48
E6P2	$\text{Na}_{0.02} \text{Si}_{9.55} \text{Al}_{0.45} \text{Co}_{0.43} \text{O}_{192}$	20,97	19,80	13,46
HE6P2	$\text{H}_{0.02} \text{Si}_{9.75} \text{Al}_{0.25} \text{Co}_{0.23} \text{O}_{192}$	20,44	19,82	13,52
E31P2	$\text{Na}_{0.05} \text{Si}_{9.5} \text{Al}_{0.85} \text{Co}_{1.5} \text{O}_{192}$	20,86	19,71	13,62
E27P2	$\text{Na}_{0.05} \text{Si}_{9.7} \text{Al}_{2.3} \text{Co}_{1.3} \text{O}_{192}$	20,88	19,74	13,68
E16P2	$\text{Na}_{1.3} \text{Si}_{9.2} \text{Al}_{1.8} \text{Co}_{2.5} \text{O}_{192}$	20,89	19,76	13,63
F2P1	$\text{Na}_{0.08} \text{Si}_{9.62} \text{B}_{0.38} \text{Co}_{0.26} \text{O}_{192}$	20,96	19,92	13,68
F6P2	$\text{Na}_{0.02} \text{Si}_{9.36} \text{B}_{0.4} \text{Co}_{0.25} \text{O}_{192}$	20,91	19,83	13,68
HF67P2	$\text{Na}_{0.041} \text{Si}_{9.92} \text{B}_{0.04} \text{Co}_{0.04} \text{O}_{192}$	20,89	19,81	13,46
F17P2	$\text{Na}_{0.01} \text{Si}_{9.97} \text{B}_{0.025} \text{Co}_{0.028} \text{O}_{192}$	20,78	19,76	13,40
F19P2	$\text{Na}_{0.03} \text{Si}_{9.95} \text{B}_{0.05} \text{Co}_{0.31} \text{O}_{192}$	20,82	19,78	13,44
F23P2	$\text{Na}_{1.30} \text{Si}_{9.50} \text{B}_{2.5} \text{Co}_{1.5} \text{O}_{192}$	20,99	19,84	13,52

A incorporação de cromo e ferro causaram expansão da cela unitária (Tabela 7), pois os comprimentos de ligações Cr-O, Fe-O, em geometria tetraédrica, são maiores do que Si-O, sendo respectivamente 1,75 e 1,61 Å. Por outro lado, a incorporação do boro leva a uma redução no parâmetro de rede; pelas mesmas razões, o comprimento da ligação B-O é 1,48Å.

7.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nesta etapa de caracterização utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura com a finalidade de se determinar visualmente a morfologia e as dimensões dos cristalitos, bem como identificar a presença de outras fases nas amostras estudadas.

As amostras foram preparadas conforme procedimento descrito abaixo as áreas externas dos cristalitos foram calculadas através dos dados obtidos diretamente na tela do microscópio.

A Figura 24 mostra micrografias das zeólitas [Al]-MFI, [Fe]-MFI e [Cr]-MFI.

A preparação das amostras para realização destas análises seguiu o seguinte procedimento:

1. A amostra foi dispersa em acetona dentro de um Becker e posteriormente submetida ao tratamento com ultrassom, com a finalidade de dispersar os aglomerados de cristalitos.
2. Em seguida, a dispersão dos cristalitos foi depositada sobre uma placa de grafite ou alumínio, com auxílio de um conta-gotas, e deixada em repouso até evaporação completa da acetona.
3. Posteriormente, a placa com a amostra foi recoberta com uma fina camada de ouro, por vaporização.

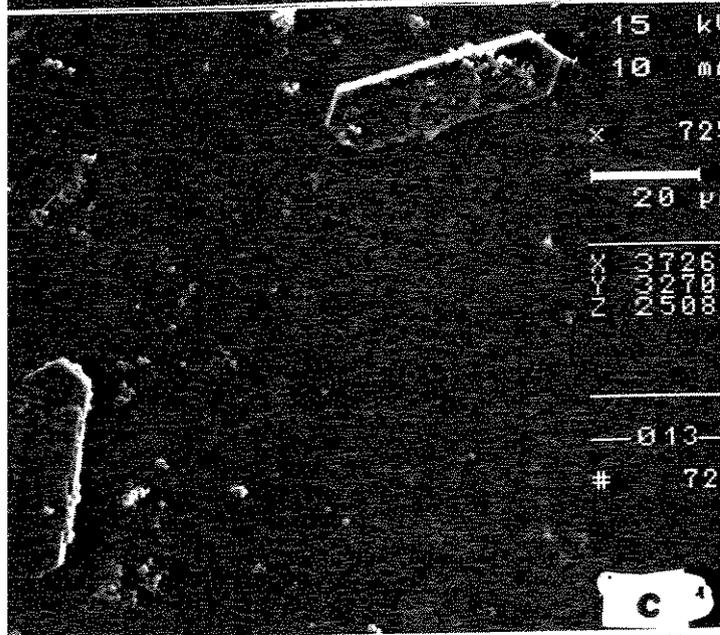
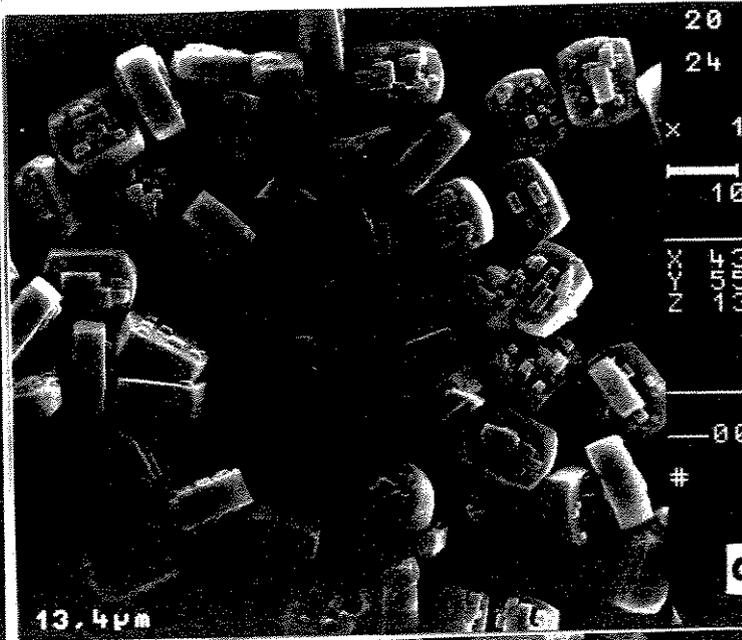
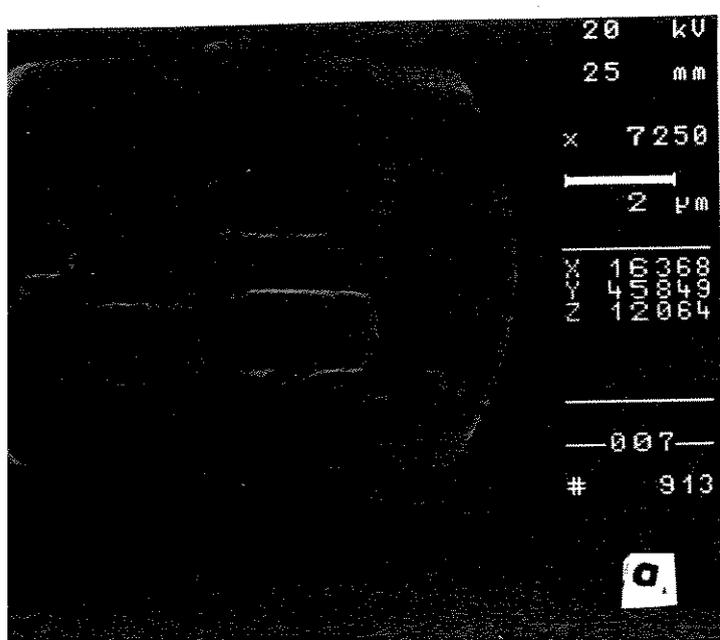


Figura 24. Micrografias de zeólitas MFI: a [Al]-MFI, b[Fe]-MFI, c.[Cr]-MFI.

Após estas etapas, a amostra estava pronta para ser analisada por microscopia eletrônica de varredura.

As amostras de alumino⁻, ferri⁻ e cromossilicatos de máxima cristalização não apresentaram fases distintas as dos cristalitos da zeólita pentasil, com morfologia hexagonais (que, para efeito de cálculo de área, foram aproximadas a do paralelepípedo).

As amostras de borossilicato apresentaram somente as fases referentes à zeólita MFI. Os resultados obtidos na forma sódica (Figura 25) mostraram que os cristalitos desta série são morfologicamente arredondados (ou esferulitas). Provavelmente esta alteração na forma destes cristais, em relação aos prismáticos observados em alumino⁻, ferri⁻ e cromossilicatos, deve-se à adição de hidróxido de sódio à mistura reacional, que aumentou o pH.

A Tabela 8 mostra a variação no tamanho de cristalitos com o tempo de envelhecimento do gel de síntese.

As amostras de alumino⁻, ferri⁻ e cromossilicatos envelhecidos até quatro dias, apresentaram uma diferença de tamanho. Procurando-se observar melhor o efeito do tempo de envelhecimento do gel no tamanho dos cristalitos finais, estendeu-se este tempo de quatro para sessenta dias, nos ensaios de borossilicatos.

A Figura 25 mostra micrografias das zeólitas MFI de boro envelhecidas.

Tabela 8. Tamanho dos cristalitos de MFI com o tempo de envelhecimento do gel de síntese.

AMOSTRA	TEMPO DE ENVELHE- CIMENTO (dias)	TAMANHO MÉDIO (μm)
A5P2	0	28,02
A6P2	2	21,02
A7P2	3	13,42
A8P2	4	5,02
B5P2	0	29,92
B6P2	2	20,91
B7P2	3	12,70
B8P2	4	4,93
C5P2	0	14,60
C6P2	2	11,02
C7P2	3	10,27
C8P2	4	9,01
D5P2	0	21,17
D6P2	2	16,02
D7P2	3	15,44
D8P2	4	13,02

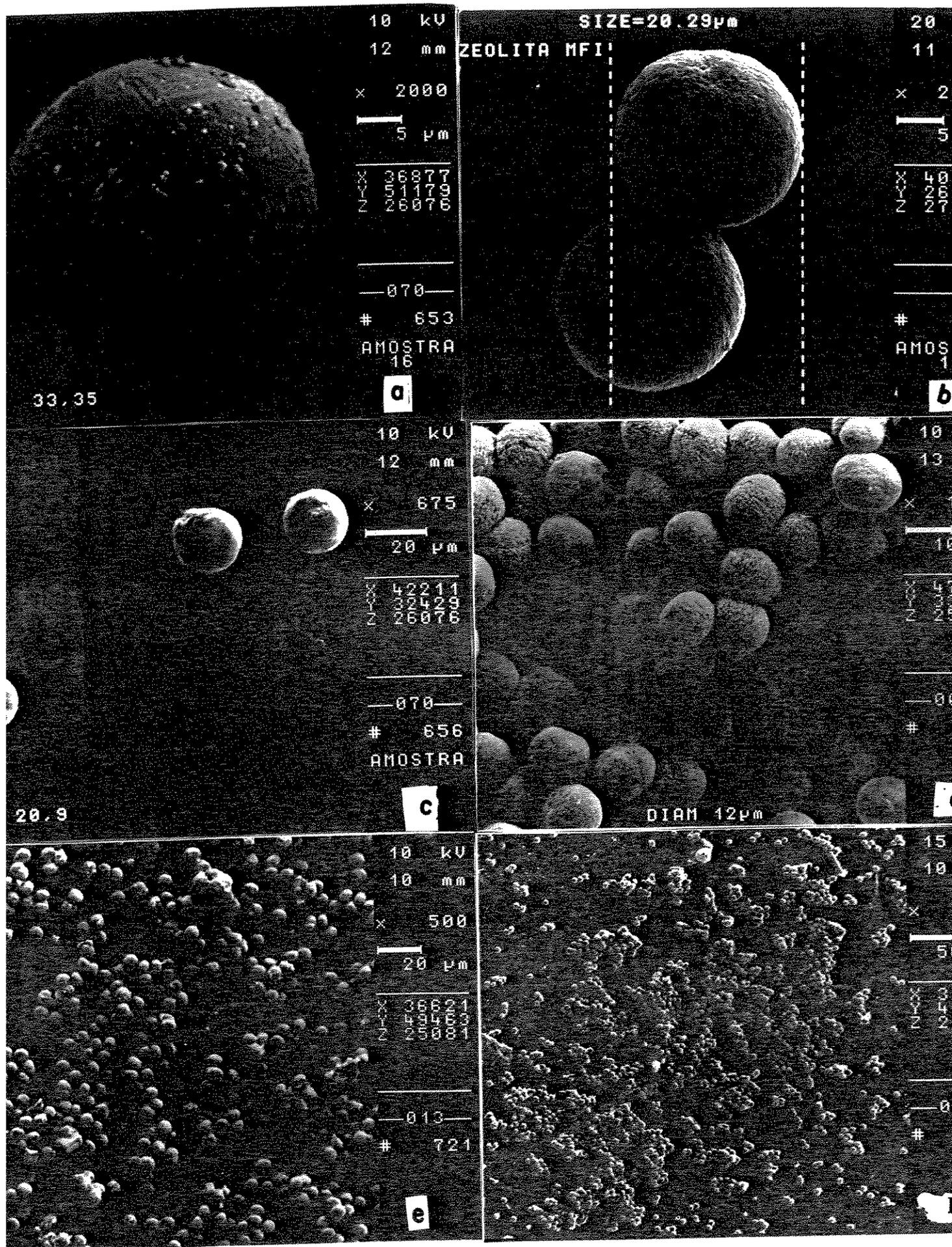


Figura 25. Micrografias de zeólitas [B]-MFI: a. recém-sintetizada; b. 1 dia; c. 2 dias; d. 3 dias; e. 20 dias; f. 60 dias.

Observando-se a Figura 25 e Tabela 8, constatou-se que o tamanho dos cristalitos finais proveniente do envelhecimento dos géis reduziu-se com tempo de envelhecimento, dentro da mesma série.

Pode-se afirmar portanto que o tamanho dos cristalitos dependem do tempo de envelhecimento, concordando com os resultados obtidos por BRONNIC¹⁵⁷ ZHDANOV¹³ para a zeólita tipo A.

Os resultados de micrografias obtidas através da microscopia eletrônica de varredura das amostras E6P2 e F6P2 e usando a técnica de microanálise por E.D.S., permitiram determinar o mapeamento da distribuição de cobalto no cristal. As maiores porcentagens deste metal foram encontradas na superfície do cristal (Figura 26).

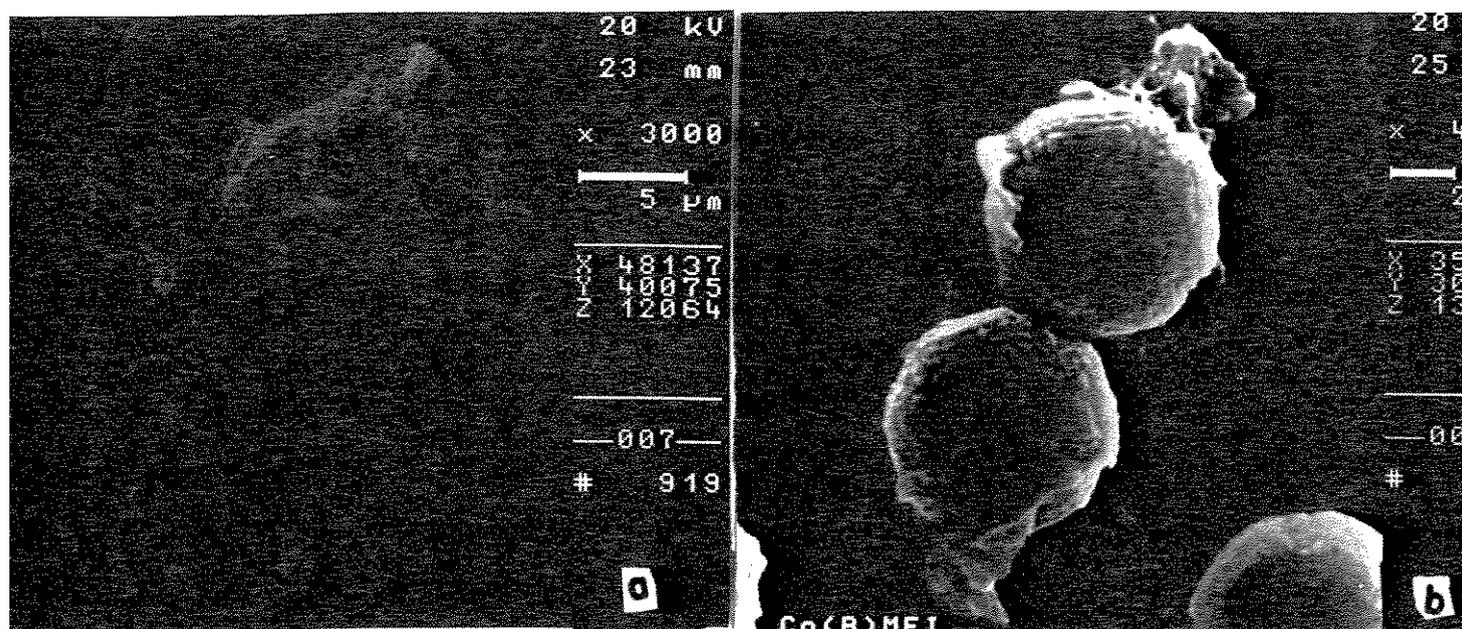


Figura 26. Micrografias de zeólitas MFI: a. E6P2; b. F6P2.

7.6. Análise química

A análise da composição química da fase MFI recém-sintetizada e na forma ácida, foi realizada por espectroscopia de absorção atômica, dispersões de energia (EDS) e comprimento de onda (WDS). O preparo das amostras e as condições de análise foram descritas nos itens 6.8.1 e 6.8.1.1. Os resultados das análises globais para aluminossilicatos, borossilicatos, cromossilicatos e ferrissilicatos nas formas sódica e ácida são apresentadas na Tabela 9.

A partir dos resultados da Tabela 9, pode-se dizer que a razão Si/Al global no aluminossilicato de estrutura pentasil mantém-se praticamente constante, ocorrendo apenas uma pequena desaluminação (perda de alumínio da estrutura zeolítica). Com base nestes dados pode-se afirmar que os processos térmicos e de troca-iônica não influenciaram significativamente a composição química das amostras estudadas.

Dos resultados da Tabela 9, pode-se verificar a influência dos tratamentos térmicos e de troca-iônica nas zeólitas de borossilicato, ferrissilicato e cromossilicato, aluminossilicato e alumino- e borossilicato com cobalto.

Tabela 9. Análise química para o alumínio, boro, cromo, ferro e cobalto.

AMOS- TRA	Si/Al (zeólita)	Si/Al (gel)	Si/B (zeólita)	Si/B (gel)	Si/Cr (zeólita)	Si/Cr (gel)	Si/Fe (zeólita)	Si/Fe (gel)	Si/Co (zeólita)	Si/Co (gel)
A6P2	149	150								
HA6P2	152	150								
B6P2			151	150						
HB6P2			199	150						
C6P2					149	150				
HC6P2					319	150				
D6P2							149	150		
HD6P2							799	150		
E6P2									212	191
HE6P2									416	
F6P2									239	191
HF6P2									399	

A análise global de borossilicatos de estrutura pentasil, na forma ácida mostrou um aumento na relação Si/B global. Este resultado está provavelmente relacionado com o processo de "desborização" (retirada de átomos de boro estruturais).

Os resultados da análise global de ferrissilicatos de estrutura pentasil na forma ácida revelam uma maior mudança na relação Si/Fe global em relação às séries anteriores. Ainda podemos observar que para valores superiores a 85% de troca-iônica e tratamento de calcinação a 500°C, acentua-se a degradação da estrutura, devido à remoção de Fe^{3+} de posições estruturais. A remoção dos óxidos de ferro dos canais da zeólita foi realizado segundo procedimento descrito por DEROUANE e colaboradores¹⁷². Deve-se ressaltar que nenhuma modificação na estrutura destas zeólitas após tratamento de extração, foi observado por difração de raios X.

Devido à elevada instabilidade de cromo (III) em cromossilicato de estrutura pentasil sob temperatura superior a 300°C, como mostram os ensaios de E.P.R. e fotoacústica, os resultados das análises elementares das amostras na forma ácida, apresentaram a maior relação Si/Cr global de todas as séries pesquisadas.

Os óxidos de cromo extra-estruturais foram removidos através do procedimento descrito por HEMIDY¹⁷³. Nenhuma fase diferente da MFI foi observada por difração de raios X após o tratamento de extração.

Verifica-se na Tabela 9, que as zeólitas de aluminossilicatos e borossilicatos ocluídos com cobalto, não sofreram alterações nas razões Si/Al e Si/B durante os processos de troca-iônica. É importante salientar que átomos de sódio não foram observados, ou foram observados em quantidades reduzidas após

a síntese destas zeólitas por análise elementar, provavelmente devido a substituição dos átomos de sódio por cobalto durante o processo de preparação. Apenas uma pequena alteração foi observada nas relações Si/Al global, e uma maior mudança na relação Si/B global após o tratamento térmico.

7.7. Análise superficial - Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS)

As superfícies das amostras zeolíticas foram analisadas por XPS.

Na Tabela 11, estão indicadas as energias de ligação dos elementos Al, B, Fe, Cr, Si, Co e O, obtidas por análise de XPS.

As energias de ligação dos elementos alumínio Al 2p 74,6 e V; boro, B 1s 193,1 e V; ferro, Fe 2p^{3/2} 711,9 eV e cromo Cr 3p^{3/2} 539,7 eV são características destes elementos de oxidação trivalentes¹⁷⁴.

O elemento oxigênio apresenta os valores 532 eV e 530 eV. Segundo KOTASTHANE¹⁵, STENCEL e colaboradores¹⁷⁵, quando o valor se aproxima de 532 eV, o oxigênio encontra-se ligado na rede cristalina.

Os valores apresentados na Tabela 11 indicam que todas as amostras analisadas apresentam oxigênio estrutural e que apenas as amostras recém sintetizadas de cromossilicatos apresentam oxigênio com energia de ligação 530 eV, extra-estruturais. Acredita-se que o valor de 530 eV deve-se à deposição de compostos de cromo nos canais e poros da rede cristalina.

Sob o ponto de vista quantitativo observa-se na Tabela 10, um aumento nas razões atômicas Si/Fe, Si/B, Si/Cr, devido à remoção de átomos de ferro, boro ou cromo estruturais durante os processos térmicos e de troca-iônica.

Tabela 10. Razões atômicas por XPS para as amostras MFI, recém-sintetizadas e nas formas ácidas.

SÉRIE	AMOS- TRA	Al/Si	Fe/Si	Cr/Si	B/Si	Co/Si	O/Si
[Al]-MFI	A6P2	0,046					1,9
[Al]-MFI	HA6P2	0,040					1,8
[B]-MFI	B6P2				0,028		1,8
[B]-MFI	HB6P2				0,023		1,8
[Cr]-MFI	C6P2			0,070			2,2
[Cr]-MFI	HC6P2			0,030			2,0
[Fe]-MFI	D6P2		0,019				1,8
[Fe]-MFI	HD6P2		0,012				1,7
Co[Al]-MFI	E6P2					0,082	1,9
Co[Al]-MFI	HE6P2					0,046	1,9
Co[B]-MFI	F6P2					0,240	2,1
Co[B]-MFI	HF6P2					0,041	1,9

Tabela 11. Energias de ligação por XPS para os elementos das amostras MFI.

SÉRIE	AMOSTRA	Si 2p	Al 2p	Fe 2p	Cr 2p ^{3/2}	B 1s	Co 2p ^{3/2}	O 1s
[Al]-MFI	A6P2	103,4	74,6 (2,4)					532,7 (2,4)
[Al]-MFI	HA6P2	103,4	74,5 (2,6)					532,7 (2,3) 530,8 (1,7)
[B]-MFI	B6P2	109,4				193,1 (2,2)		532,7 (2,2)
[B]-MFI	HB6P2	103,4				193,3 (2,1)		532,7 (2,2) 530,3 (1,5)
[Cr]-MFI	C6P2	103,4			577,5 (2,5)			532,6 (2,4) 530,1 (1,4)
[Cr]-MFI	HC6P2	103,4			579,7 (2,8)			532,5 (2,3) 530,2 (1,4)
[Fe]-MFI	D6P2	103,4		712,1 (5,9)				532,2 (2,1)
[Fe]-MFI	HD6P2	103,4		711,9 (5,7)				532,4 (2,2) 530,4 (1,6)
Co[Al]-MFI	E6P2	103,4					782,7	532,7 (2,1) 530,7 (1,2)
Co[Al]-MFI	HE6P2	103,4					782,7	532,7 (2,4) 530,9 (1,3)
Co[B]-MFI	F6P2	103,4					782,9	532,6 (2,3) 530,5 (1,4)
Co[B]-MFI	HF6P2	103,4					782,7	532,7 (2,1) 530,8 (1,3)

Observação: Representa-se entre parenteses () os valores da largura a meia altura das bandas respectivas.

Isso ocorre, provavelmente porque, em temperatura acima de 400°C, a desidroxilação da estrutura gera vapor d'água que hidroliza ferro, cromo ou boro estruturais, formando vacâncias na rede¹⁷⁶, pontos de fragilidade desta estruturas.

Nas amostras ácidas, observa-se através da Figura 27b uma redução nas intensidades dos picos, devido à remoção de ferro, boro ou cromo da rede cristalina.

A energia de ligação Co 2P_{3/2} 781,7 eV, encontrada na literatura, é típica de cobalto em estado bivalente de oxidação¹⁷⁷.

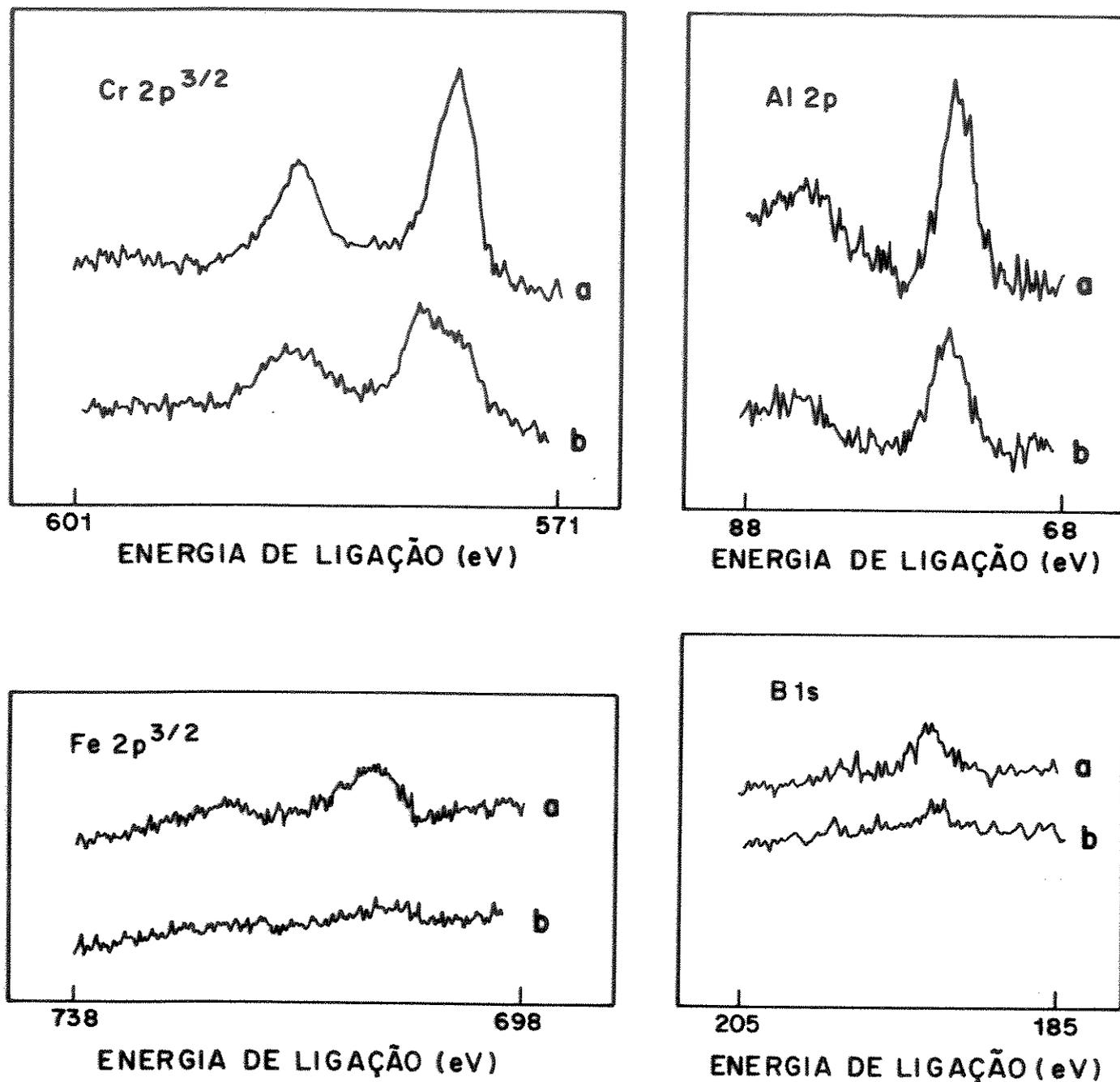


Figura 27. Espectros de XPS dos elementos Cr, Fe, Al e B nas amostras de [Cr]-MFI, [Al]-MFI, [Fe]-MFI, [B]-MFI; a. recém-sintetizada, b. calcinada a 500 °C na forma ácida.

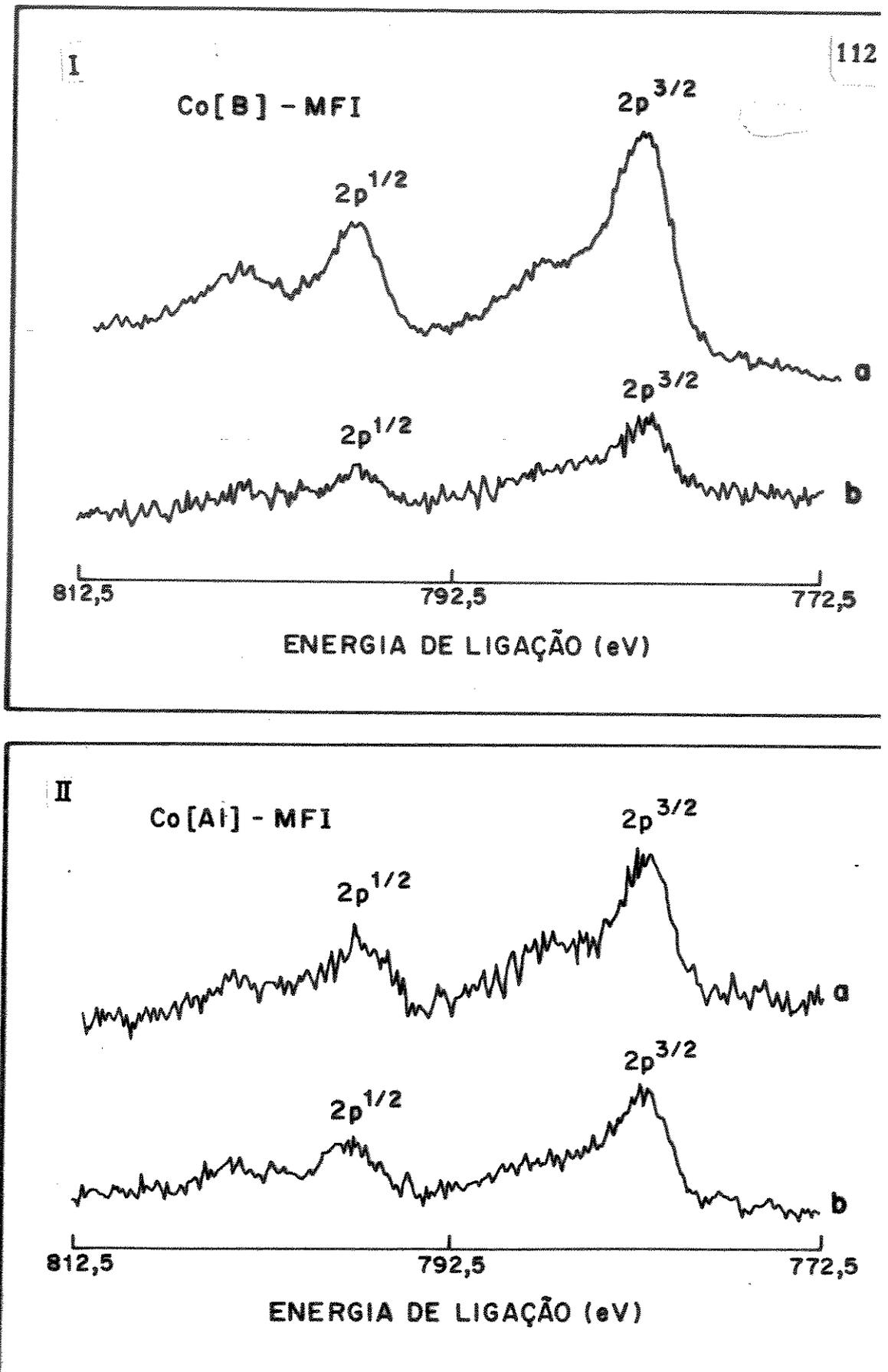


Figura 28. Espectros característicos por XPS do elemento cobalto nas amostras E6P2 e F6P2: a. recém-sintetizada, b. calcinada a 500 °C na forma ácida.

Entretanto, as amostras de alumino- e borossilicatos com cobalto (Figura 28, I e II) apresentam um deslocamento na banda de 781,7 eV para 782,7 eV, uma diferença de 1 eV. Em outras palavras, isso significa que íons cobalto devem estar presentes em sítios diferentes daqueles normalmente encontrados para íons de Co^{2+} , provavelmente em sítios estruturais.

Com relação às amostras ácidas de alumino- e borossilicatos com cobalto, verifica-se uma diminuição nas intensidades das bandas em 787,7 e 782,7 eV e na largura de linha a meia altura em 14,8 eV. Isso deve-se provavelmente à presença de óxidos de cobalto na superfície dos cristalitos.

Esse deslocamento de banda foi observado por CHIN¹⁷⁸ e colaboradores em cobalto suportado por alumina (γ - Al_2O_3). Segundo esses pesquisadores, o deslocamento de banda é devido à uma interação entre as estruturas internas da alumina e os átomos de cobalto.

7.8. Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TG)

Estas técnicas tiveram a finalidade de fornecer informações relativas à presença de diferentes direcionadores na rede cristalina das zeólitas [Al]-MFI.

Segundo a literatura¹⁷⁹ os sítios de oclusão do cátion tetrapropilamônio (TPA^+) em zeólitas [Al]-MFI são quatro, caracterizados pelos seguintes picos:

1. Entre 310 e 350°C relacionado à decomposição do TPA^+ não ocluído, mas que está adsorvido sobre a superfície externa da zeólita.
2. Na faixa de 370 a 420°C, indica a dessorção e decomposição dos produtos de quebra do TPA^+ que estão mais fracamente ligados à rede da zeólita sobre os sítios onde não há nenhum alumínio presente.
3. Entre 440 e 470°C correspondendo à dessorção dos produtos de quebra dos cátions TPA^+ que estão mais fortemente ligados à zeólita, sobre os sítios de alumínio.
4. Entre 470 e 500°C indica provavelmente a presença de TPA^+ como contrabalanceador de carga de grupos silanol e conseqüentemente com cristais defeituosos na estrutura zeolítica.

Na Tabela 12 encontram-se os resultados das perdas de massa por TG e os sinais observados nas curvas de DSC em nosso trabalho.

Tabela 12. Resultados de termogravimetria e os sinais observados nas curvas de DSC para as zeólitas MFI

AMOSTRA	DSC		TG	
	T/°C	ATRIBUIÇÃO	T/°C	MASSA PERDIDA (%)
A6P2	394	exterior	T<350	3,5
	423	canais (TPABr ou TPA-OH)	350 à 600	9,2
	456	Canais (contraíons)		
	472	Canais (contraíons)		
B6P2	387	exterior	T<350	3,4
	418	Canais (TPABr ou TPA-OH)	350 à 600	9,6
	443	Canais (contraíons)		
	471	canais (contraíons)		
C6P2	354	exterior	T<350	2,5
	408	canais (TPA-Br ou TPA-OH))	350 à 600	6,5
	451	canais (contraíons)		
	460	canais (contraíons)		

D6P2	380	exterior	T<350	3,2
	421	canais (TPA-Br ou TPA-OH)	350 à 600	7,8
	446	canais (contraíons)		
	478	canais (contraíons)		
E6P2	391	exterior	T<350	4,8
	419	canais (TPA-Br ou TPA-OH)	350 à 600	10,0
	446	canais (contraíons)		
	778	canais (contraíons)		
F6P2	338	exterior	T<350	4,8
	410	canais (TPA-Br ou TPA-OH)	350 à 600	9,8
	444	canais (contraíons)		
	476	canais (contraíons)		

De maneira geral, as amostras estudadas em nosso trabalho apresentaram liberação de água fracamente adsorvida, observável pela variação de massa na faixa de 250 a 350°C, variação de 1,5 a 5% na Tabela 12.

Em temperaturas mais altas (faixa de 250 a 600°C) as amostras mostraram perdas de massa que variam de 6,5% para o cromossilicato a 9,6% para o aluminossilicato pentasil cobalto apresentando picos endotérmicos na região de 400-490°C, devido a decomposição do TPA⁺. Os picos na faixa 390-420°C correspondem à desorção e decomposição dos produtos de quebra do TPA⁺ fracamente ligados, sobre sítios de Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺ e B³⁺ nas intersecções dos canais. Picos na região 440-480°C correspondem a desorção do TPA⁺ mais fortemente ligado sobre esses sítios.

É possível observar que o grau de organização do TPA⁺ nos canais aumenta com a natureza da zeólita.

Através dos valores apresentados na Tabela 12 pode-se observar que a zeólita de cromossilicato não tem muita facilidade para fixar o TPA⁺ nos canais, pois a perda de massa na região de 350-600°C é de apenas 6,5%, enquanto as demais estão na faixa de 8-9% de perda, provavelmente devido a presença de óxidos de cromo nos canais da zeólita.

Tabela 13. Resultados de TG e DSC para a zeólita [Al]-MFI com diferentes direcionadores.

DIRECIONADOR	AMOS-TRA	DSC		TG	
		T ^o C	ATRIBUIÇÃO	T ^o C	MASSA PERDIDA (%)
n-but	A31P27	273	exterior	< 350 ^o	3,10
		370	canais (n-but-OH)	350 à 600	14,73
		460	canais (contraíons)		
TBA ⁺	A42P27	315	exterior	< 350 ^o	4,4
		382	canais (TPA-OH)	350 à 600	8,22
		462	canais (contraíons)		
TBP ⁺	A43P28	300	exterior	< 350 ^o	1,53
		380	canais (TPA-OH, TPB-Br)	350 à 600	7,81
		428	canais (contraíons)		

Os picos entre 350 e 500°C encontrado, na n-butilamina provavelmente esteja relacionado à decomposição oxidativa deste direcionador estabilizado na rede cristalina. O pico em 370°C para n-butilamina provavelmente corresponde ao pico entre 390 e 420°C para a decomposição do TPA⁺. A temperatura mais baixa para a sua desorção e decomposição pode ser devido ao fato que a n-butilamina não seja tão efetiva quanto o TPA⁺ para ligar-se a rede sendo desorvida e decomposta em temperaturas mais baixas. O pico a 460°C corresponde aquele entre 440 e 480°C observado para o TPA⁺. É provável que o cátion n-butilamônio se ligue mais fortemente ao alumínio que a uma carga negativa de um defeito da rede cristalina¹⁸⁰.

O direcionador cátion tetrabutilamônio apresentou um alargamento no pico em 382°C, provavelmente correspondente ao pico entre 390 e 420°C para a decomposição oxidativa do TPA⁺. A temperatura mais baixa para a desorção e decomposição é devida à sua menor capacidade para se ligar à estrutura cristalina que o TPA⁺.

Pelos dados da Tabela 13, observa-se que o TBA⁺-MFI tem um caráter mais hidrofílico que os demais, uma vez que a perda de massa inicial (temperatura menor que 350°C) é uma medida da quantidade de água presente.

O direcionador, cátion tetrabutilfosfônio (TBP⁺) apresenta um pico em 380°C, correspondente à decomposição e remoção do composto orgânico em temperatura bem inferior que o TPA⁺. Isto deve ser consequência desta substância orgânica não ser um direcionador tão eficaz observado pelo maior tempo de cristalização da zeólita [Al]-MFI, quando comparado com o TPA⁺.

7.9. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Desde o trabalho pioneiro de FLANIGEM¹⁸¹ que os pesquisadores têm-se utilizado das propriedades de absorção na região do infravermelho para identificação das zeólitas.

CULLTY¹⁸² e SCHOLLE¹⁸³ afirmam que amostras amorfas aos raios X podem apresentar núcleos de zeólitas cujas comprovações só podem ser verificadas por análises de infravermelho.

Esta técnica tem sido empregada para examinar as vibrações internas do tetraedro TO_4 e aquelas relacionadas à estrutura (Si-O-T).

Além das vibrações próprias da estrutura zeolítica, essa técnica fornece o grau de pureza relativa das amostras, através das razões de absorção ótica das bandas de aproximadamente 550 e 450 cm^{-1} . A banda de aproximadamente 550 cm^{-1} é devida às vibrações das unidades secundárias de construção 5-1, característica da zeólita pentasil, enquanto que a banda próxima de 450 cm^{-1} corresponde às vibrações internas dos tetraedros TO_4 (T=Si, Al.....).

Os espectros de várias amostras listadas na Tabela 14 são mostrados na Figura 29.

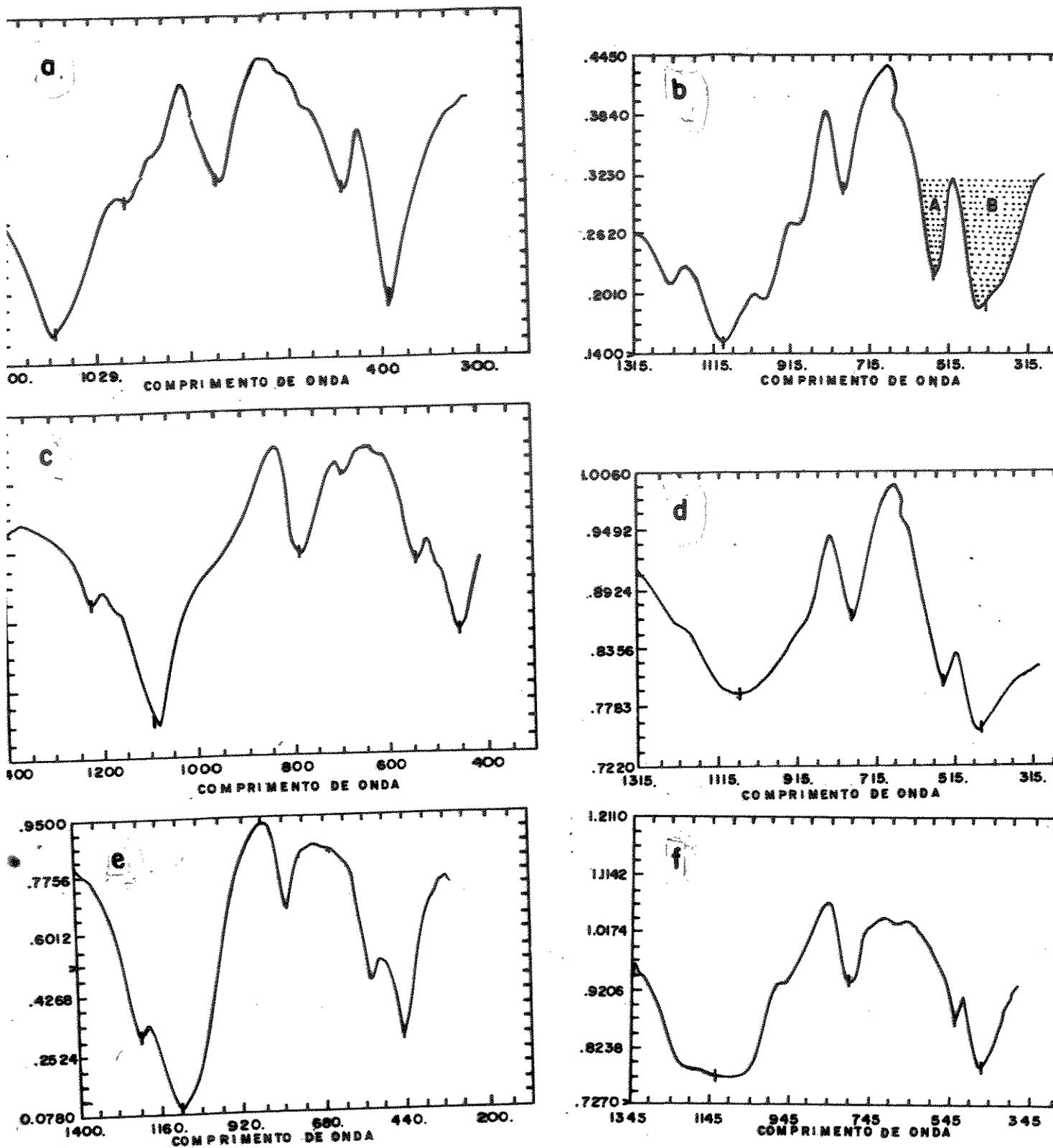


Figura 29. Espectros de infravermelho para as amostras de zeólitas MFI:

a. A6P2; b. B6P2; c. C6P2; d. D6P2; e. E6P2.

Tabela 14. Estiramentos simétricos (ν_s) e assimétricos (ν_a) dos grupos $-(\text{Si-O-Si})_n^-$ e $-(\text{Si-O-T})_n^-$, T=Al, B, Fe ou Cr, razões A_{450}/B_{550} e demais bandas de absorção no infravermelho observadas para as zeólitas MFI.

MFI recém-sintetizada						
AMOS- TRA	$A_{450}/$ B_{550}	$\nu_s(\text{SiOSi})$	$\nu_s(\text{SiOT})$	$\nu_a(\text{Si-O-}$ Si) $\nu(\text{TO}_4)$	OU- TRAS	ABSOR- ÇÕES
A6P2	0,834	795	690	1229 1090	3631 (Si-OH)	981
B6P2	0,825	799	670	1230 1101	920,700 3700	(B-O-Si) 3605,980 (Si-OH)
D6P2	0,730	794	690	1219 1067	3643 (Si-OH)	978
C6P2	0,690	780	690	1216 1058	3645 (Si-OH)	987
E6P2	0,815	786	690	1220 1086	3641 (Si-OH)	979
F6P2	0,819	797	670	1231 1099	923 (B-O-Si) 3631	700 982 (Si-OH)

A Figura 29 mostra resultados de espectroscopia ao infravermelho na região de vibração da rede entre 200 à 1400cm^{-1} , onde são observadas as bandas A e B citadas na literatura¹⁵⁵.

Observa-se na Tabela 14 uma alteração de posição nas bandas correspondentes ao estiramento simétrico (região 800cm^{-1}) e assimétrico (região 1050cm^{-1}) da ligação Si-O-T (onde T=Si, Al, B, Cr, Fe ou Co) da amostra A6P2 com as amostras B6P2, C6P2, D6P2. Esta alteração é causada, provavelmente pela diferença de massa entre os cátions trivalentes em relação ao silício, nas estruturas cristalinas de cada zeólita. A menor massa do átomo de boro causa um deslocamento das bandas para maiores comprimento de onda, com diminuição do parâmetro de rede. Por outro lado, cromo e ferro apresentando maior massa, causam deslocamento nestas bandas para valores maiores, com aumento do parâmetro de rede. Deslocamentos semelhantes de bandas tem sido observados por vários pesquisadores¹⁸⁴⁻¹⁸⁶.

No espectro da amostra E6P2 de aluminossilicato com cobalto, verifica-se que não houve variação nas posições das bandas em 450 e 550cm^{-1} . Este fato também se repetiu para a amostra E6P2 de borossilicatos contendo cobalto. O que confirma a presença da fase MFI nestas amostras.

Recentemente, alguns pesquisadores, baseados em dados experimentais com metalossilicatos, verificaram que a incorporação de ferro na estrutura pentasil causou o aparecimento de uma banda em 650cm^{-1} , atribuída ao estiramento simétrico $-(\text{Si-O-Fe})_n^-$, juntamente com o alargamento da banda em aproximadamente 1050cm^{-1} , devido à contribuição dos estiramentos assimétricos. Os mesmos efeitos foram observados neste trabalho para as zeólitas

pentasil de ferro, cromo, boro e alumínio, servindo como outro indicador da presença do cátion trivalente à rede da zeólita MFI.

O acompanhamento da evolução da cristalinidade em função do quociente da intensidade das bandas A e B, é apresentada na Tabela 15, juntamente com a posição de máximo das bandas.

Tabela 15. Porcentagem de cristalinidade das amostras de zeólita MFI obtidas, por espectroscopia de infravermelho.

AMOS- TRA	I_A/I_B	% C_{IV}	AMOS- TRA	I_A/I_B	% C_{IV}
A1P1	0,610	73,14	B1P1	0,570	68,34
A2P1	0,800	95,92	B2P1	0,770	92,32
A3P1	0,780	92,52	B3P1	0,735	88,12
A4P1	0,740	89,72	B4P1	0,648	77,69
A5P2	0,770	92,32	B5P2	0,780	92,52
A6P2	0,834	100,00	B6P2	0,834	98,80
A7P2	0,820	98,32	B7P2	0,798	95,68
A8P2	0,801	95,92	B8P2	0,770	92,00
C1P1	0,585	70,14	D1P1	0,472	56,34
C2P1	0,648	77,69	D2P1	0,691	70,74
C3P1	0,615	73,74	D3P1	0,572	59,93
C4P1	0,521	62,34	D4P1	0,541	64,74
C5P1	0,551	65,94	D5P2	0,600	71,94

C6P2	0,690	84,00	D6P2	0,730	92,52
C7P2	0,650	78,00	D7P2	0,715	91,36
C8P2	0,621	75,21	D8P2	0,700	77,93
E1P1	0,472	56,35	F1P1	0,532	62,82
E2P1	0,852	89,92	F2P1	0,833	85,88
E3P1	0,701	83,93	F3P1	0,715	85,73
E4P1	0,600	71,94	F4P1	0,619	69,12
E5P1	0,581	59,54	F5P2	0,572	67,82
E6P2	0,815	97,92	F6P2	0,819	98,66
E7P2	0,715	85,83	F7P2	0,750	85,93
E8P2	0,712	73,14	F8P2	0,700	61,75

Pode-se observar, através da Tabela 15, que a cristalinidade das amostras aumenta com o tempo de envelhecimento.

7.9.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

A técnica de ressonância magnética nuclear de alta resolução, utilizando simultaneamente desacoplamento (DEC) e rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS) quando aplicada às zeólitas com direcionador tem a finalidade de fornecer informações da interação direcionador-zeólita, bem como investigar a presença dos átomos de silício, boro e alumínio na estrutura zeolítica.

Na literatura¹⁸⁷, encontram-se resultados da zeólita [Al]-MFI (denominada comercialmente ZSM-5) contendo geralmente o cátion tetrapropilamônio (TPA^+), mas poucos resultados são encontrados para n-butilamina (n-BTA) brometo de tetrabutilamina (TBA^+) e brometo de tetrabutílfosfônio (TBP^+).

O pico correspondente ao carbono do grupo metil (C_3), apresenta-se desdobrada em dois picos de igual intensidade. Isso ocorre porque as moléculas dos direcionadores estão localizadas na secção transversal de dois canais não equivalentes da estrutura, com dois grupos propil, alojados em cada canal, Figura 30, provocando o desdobramento¹⁸⁷.

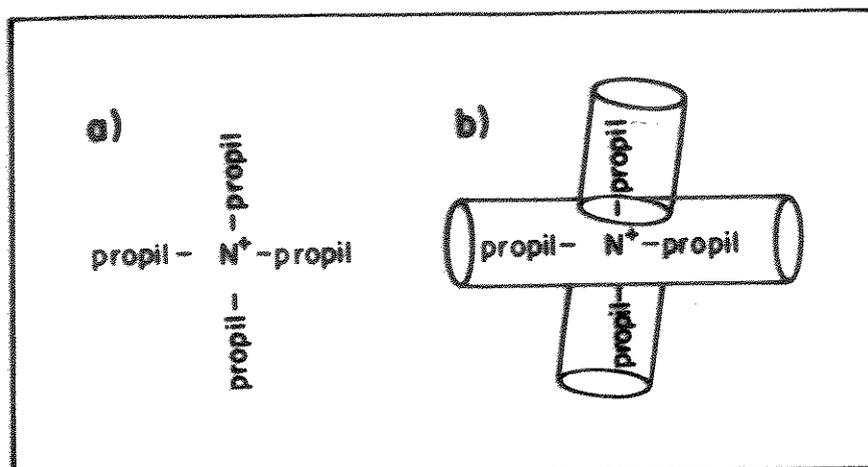
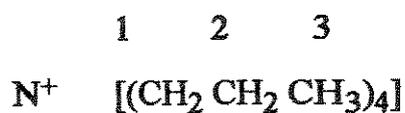


Figura 30. a. TPA⁺ na zeólita-gel; b. TPA⁺ alojada na zeólita.

Para a zeólita [B]-MFI, obteve-se os seguintes resultados apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Deslocamentos químicos obtidos para TPA[B]-MFI



ZEÓLITA	DESLOCAMENTO QUÍMICO RELATIVO AO TMS (ppm)			
	C ₁	C ₂	C ₃	C' ₃
TPA[B]-MFI (zeólita)	62,6	16,2	11,2	10,0
TPA[B]-MFI (gel)	60,5	15,3	10,4	-

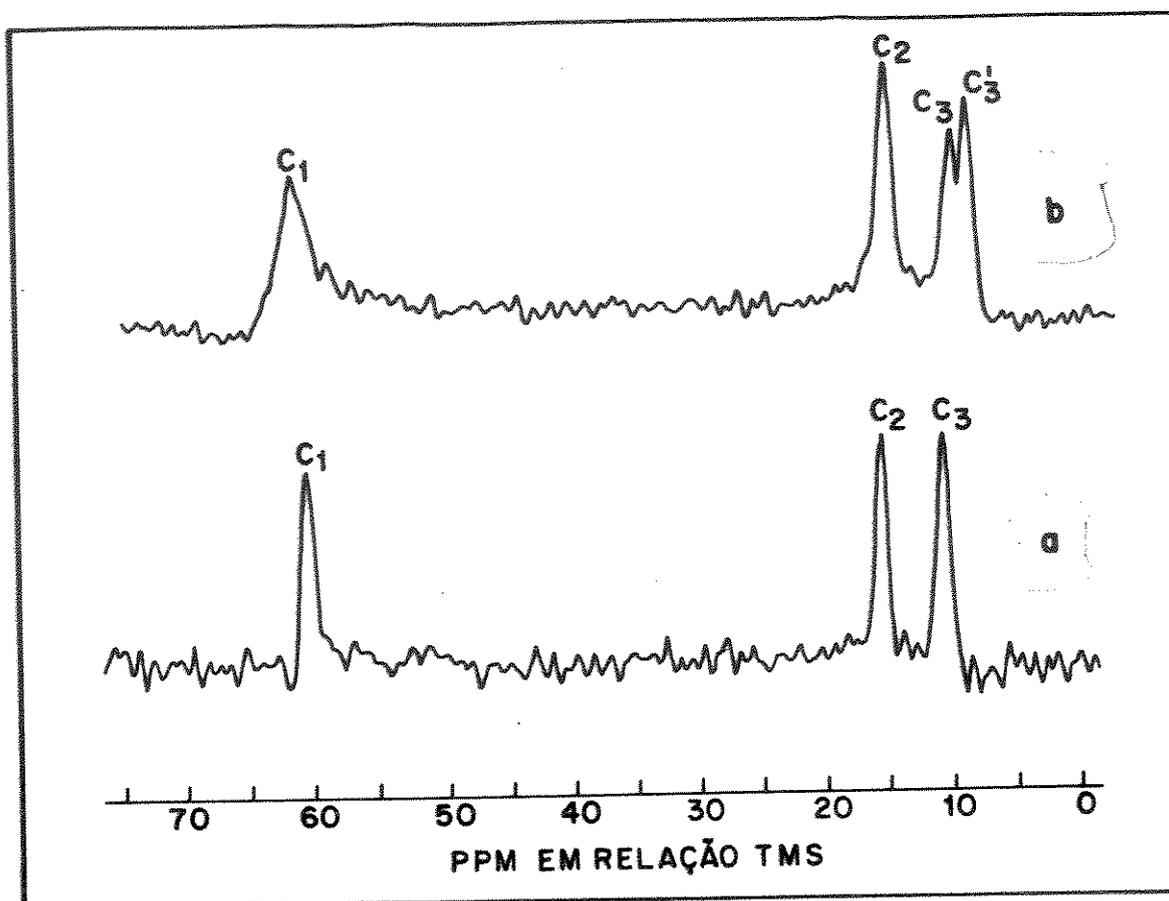


Figura 31. Na forma de gel (a), a zeólita [B]-MFI ainda não está formada, assim o grupo metil não apresenta o desdobramento de linha, que só será observado quando a zeólita [B]-MFI atingir a formação completa (b).

Tal fenômeno também pode ser observado, para as zeólitas [Fe]-MFI e [Cr]-MFI obtidas a partir da substituição de um núcleo estrutural pelo ferro. Para estas amostras, obteve-se os espectros da Figura 32, cujos deslocamentos químicos estão na Tabela 17.

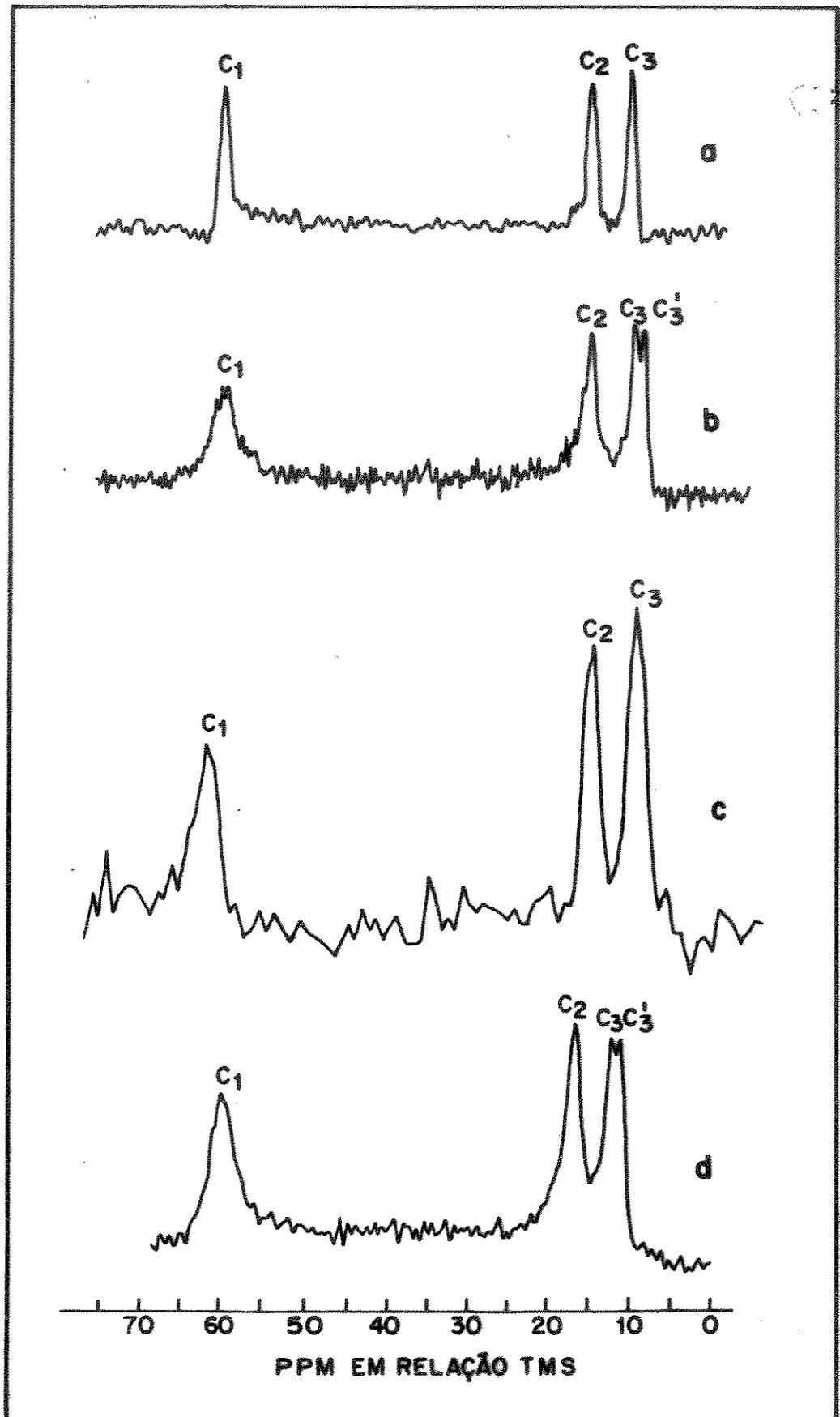


Figura 32. Amostras de TPA-[Fe]-MFI e TPA[Cr]-MFI: a. na forma de gel; b. zeólita; TPA[Cr]-MFI; c. na forma de gel; d. zeólita.

Tabela 17. Deslocamento químico obtidos para TPA(Fe)-MFI

AMOSTRA	DESLOCAMENTO QUÍMICO RELATIVO AO TMS (ppm)			
	C ₁	C ₂	C ₃	C' ₃
TPA[Fe]-MFI (gel)	62,51	16,10	10,81	-
TPA[Fe]-MFI (zeólita)	62,50	16,10	10,80	9,90
TPA[Cr]-MFI (gel)	62,50	16,10	11,10	-
TPA[Cr]-MFI (zeólita)	62,52	16,15	11,12	10,11

Deve-se ressaltar que a oclusão de cobalto nos géis de aluminossilicatos e borossilicatos não alteram as posições do TPA⁺ nos canais destas zeólitas como mostra a Figura 33 e os deslocamentos químicos da Tabela 18.

Tabela 18. Deslocamentos químicos obtidos para TPA-Co[Al]-MFI e TPA-Co[B]-MFI.

AMOSTRA	DESLOCAMENTO QUÍMICO RELATIVO AO TMS (ppm)			
	C ₁	C ₂	C ₃	C' ₃
TPA-Co[Al]-MFI	62,70	16,10	11,10	9,90
TPA-Co[Al]-MFI (gel)	62,73	16,11	11,83	-
TPA-Co[B]-MFI	62,70	16,10	11,10	9,91
TPA-Co[B]-MFI (gel)	62,60	15,80	10,80	-

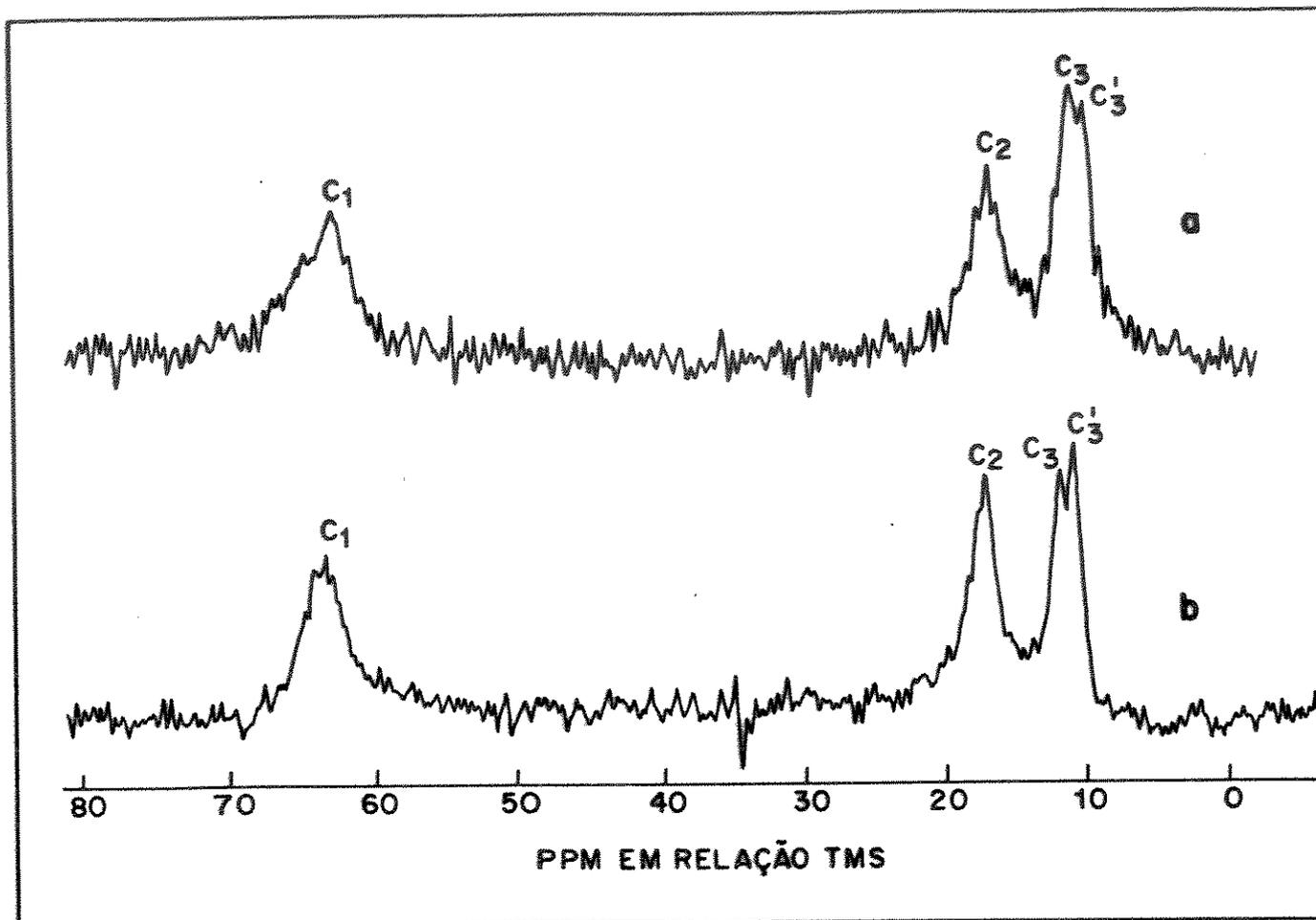


Figura 33. Espectros de zeólitas MFI por RMN: a. TPA-Co[Al]-MFI e b. TPA-Co[B]-MFI

Outra versão da MFI, foi obtida utilizando-se como direcionador, o brometo de tetrabutilamina (TBA^+). Das medidas realizadas com esta zeólita, foi

obtido o espectro da Figura 34. Os deslocamentos químicos ^{13}C desta molécula direcionadora estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Deslocamentos químicos observados para o TBA(Al)-MFI

AMOSTRAS	DESLOCAMENTO QUÍMICO RELATIVO AO TMS (ppm)				
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C' ₄
TPA-[Al]-MFI (zeólita)	60,6	24,1	20,6	14,7	12,7
TPA-[Al]-MFI (gel)	60,5	24,0	23,8	14,5	-

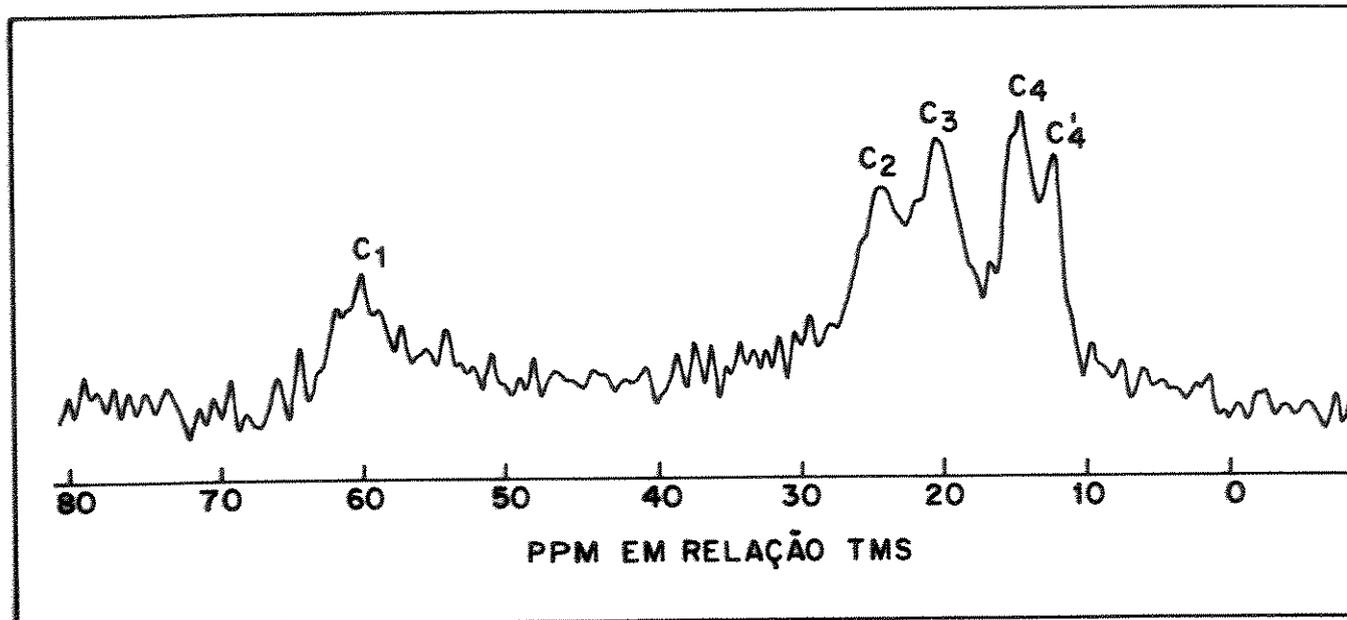


Figura 34. Zeólita [Al]-MFI com o direcionador tetrabutilamina (TBA).

Os valores de deslocamento químico da zeólita [Al]-MFI sintetizada com tetrabutílfosfônio são mostrados na Tabela 20 e na Figura 35.

Tabela 20. Deslocamentos químicos observados para o TBP[Al]-MFI

AMOSTRAS	DESLOCAMENTO QUÍMICO RELATIVO AO TMS (ppm)				
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C' ₄
TBP-[Al]-MFI (zeólita)	19,1	23,2	23,2	12,7	12,63
TBP-[Al]-MFI (gel)	19,0	23,8	23,1	12,6	-

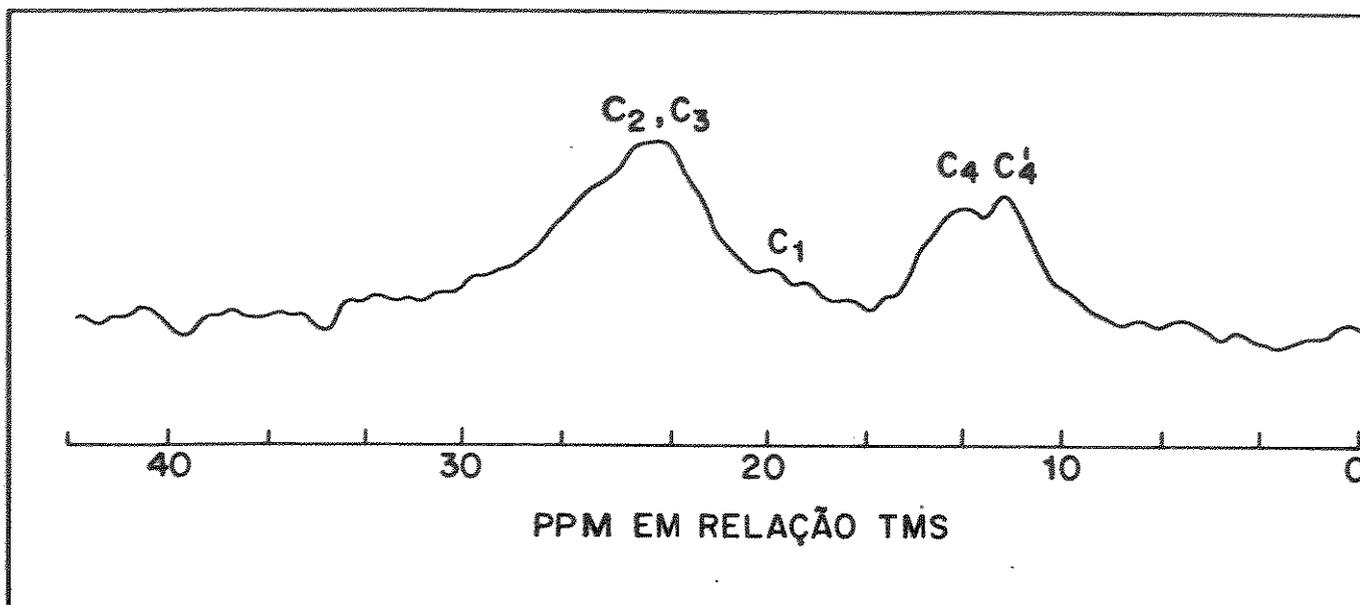


Figura 35. Zeólita [Al]-MFI, sintetizada com o direcionador tetrabutílfosfônio (TBP⁺).

Os espectros de ^{13}C de amostra de zeólita sintetizadas dos direcionadores de TPA⁺, TBA⁺ e TBP⁺ mostram claramente suas presenças nos canais da zeólita, apresentando deslocamentos químicos compatíveis com os da literatura estudada.

Como já foi apresentado anteriormente, a espectroscopia de alta resolução em sólidos permite a identificação de ^{27}Al e ^{11}B pertencente ou não às estruturas zeolíticas. Dentro das estruturas, estes apresentam coordenação tetraédrica, emitindo sinais de RMN na posição aproximadamente de 60 ppm

(Figura 36a), em relação ao alumínio do $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e -3ppm (Figura 37a), em relação ao ácido bórico, respectivamente.

Nas zeólitas de [Al]-MFI e [B]-MFI na forma sódica, apenas as linhas de alumínio e boro tetraédricos foram observados, como mostram as Figuras 36 e 37.

Entretanto, devido às aplicações das zeólitas em catálise, certas propriedades necessárias desta zeólita são conseguidas através de diversos tratamentos, entre eles, os térmicos e os de troca-iônica, seguido pelo de desamoniação, por meio das quais é possível dar as zeólitas as propriedades desejadas.

De modo que se pode observar por ressonância magnética nuclear a remoção de boro ou alumínio da rede que passam então a ocupar outras coordenações.

As Figuras 36 e 37 mostram a resolução dos espectros correspondentes aos alumínio e boro tetraédricos nas formas sintetizadas e ácidas.

O sinal de RMN em 60 ppm da amostra na forma sódica em relação ao alumínio $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ é característico de alumínio tetraédrico^{187,188}.

Para o caso da amostra na forma ácida, $\text{H A}_6\text{P}_2$, observa-se uma diminuição do sinal em 60 ppm e o aparecimento de um sinal em 0 ppm característico de alumínio octaédrico.

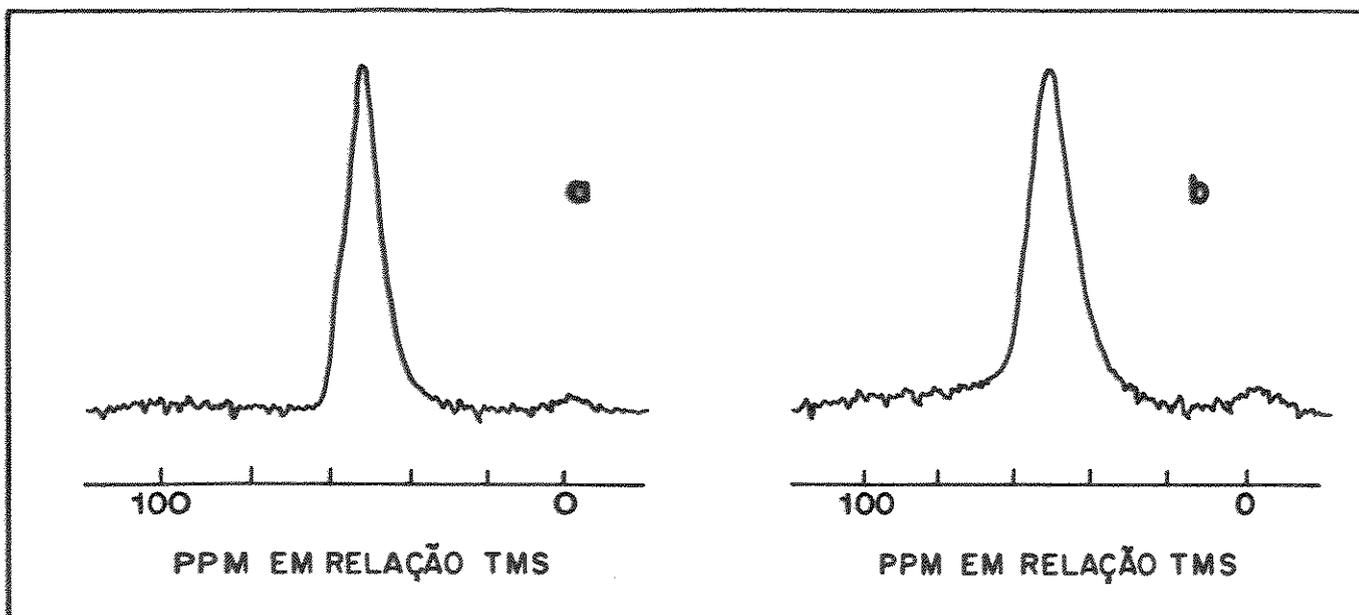


Figura 36. Espectros de R.M.N. de ^{27}Al em [Al]-MFI ; a. recém-sintetizado; b. na forma ácida.

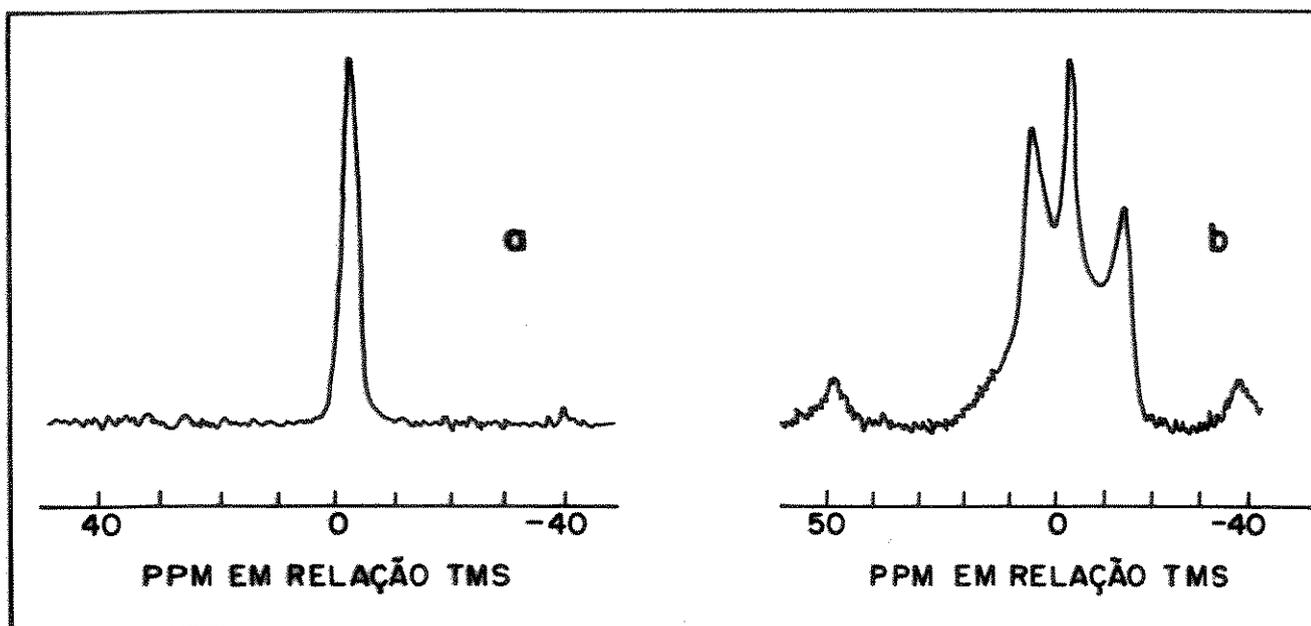


Figura 37. Espectros de R.M.N. de ^{11}B em [B]-MFI; a. recém-sintetizado; b. na forma ácida.

Na Figura 37 pode-se observar que o sinal -3 ppm para o boro na zeólita [B]-MFI em sua forma sódica em relação ao ácido bórico é característico deste elemento em unidade tetraédrica BO_4 ¹⁸⁹. Os processos de calcinação, troca-iônica e desamoniação de [B]-MFI causaram mudanças nos espectros de ^{11}B por RMN. Quando na forma ácida, essa peneira molecular exibe uma diminuição na intensidade da linha BO_4 e uma segunda ressonância; o aparecimento de triplete com um perfil largo característico de interação quadrupolar. Alguns pesquisadores¹⁹⁰ explicam essas mudanças espectrais observadas, como hidrólise de parte das ligações Si-O-B no esqueleto zeolítico, acompanhada de migração do cátion B^{+3} de posições tetraédricas da estrutura para sítios de menor simetria nas cavidades e canais.

O espectro de ^{29}Si (Figura 38c) obtido por ressonância magnética nuclear de alta resolução, apresenta sinal em -105 ppm, característico de ^{29}Si em coordenação tetraédrica¹⁹¹ ligado a um átomo de alumínio.

As Figuras 38b e a, apresentam -110,9 e -110,8 provavelmente este deslocamento deve-se a presença de ferro na estrutura zeolítica.

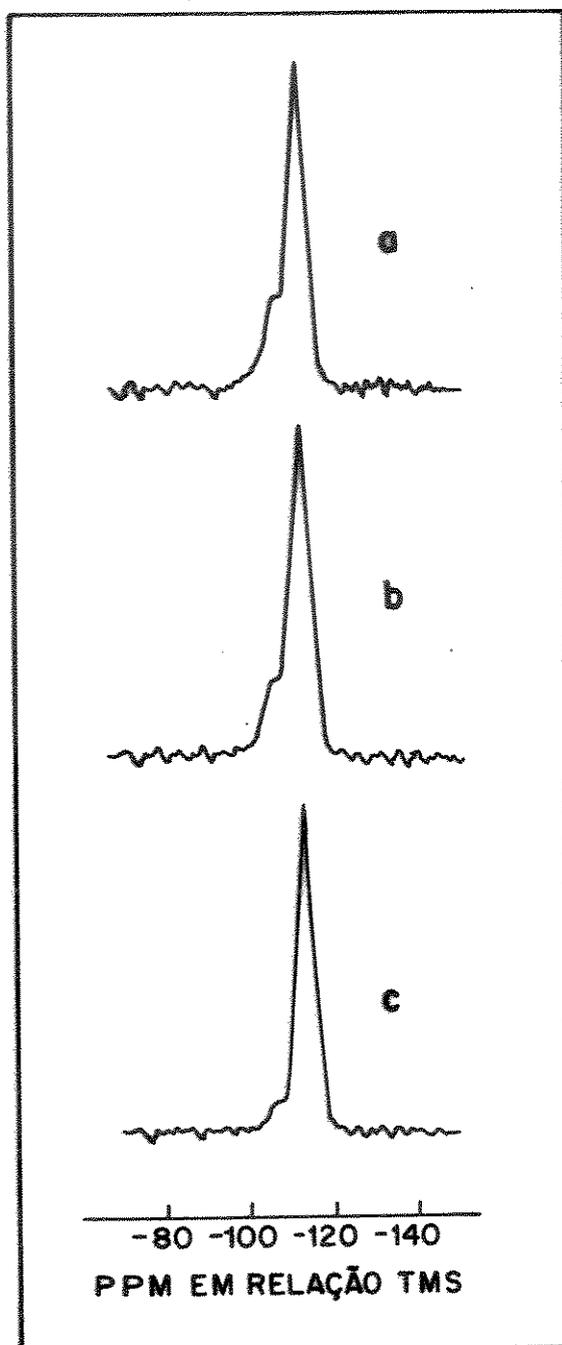


Figura 38. Espectro de R.M.N. de ^{29}Si em zeólitas a. [Fe]-MFI, b. [Cr]-MFI e c. [Al]-MFI.

7.9.2. Ressonância paramagnética de elétrons (EPR)

Neste trabalho a técnica de EPR foi utilizada para estudar a distribuição de ferro, cromo ou cobalto pelos diferentes sítios da estrutura pentasil.

a. Ferrissilicatos

Os espectros de EPR para a amostra D6P2 de ferrissilicato de estrutura pentasil são apresentados na Figura 39.

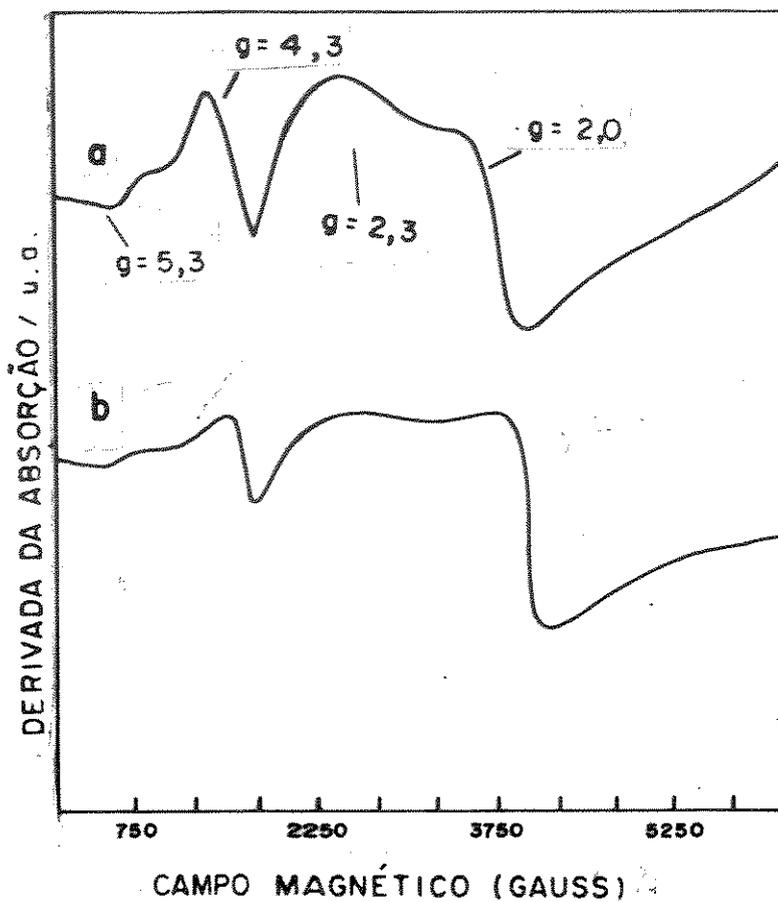


Figura 39. Espectros de EPR da amostra de ferrissilicato de estrutura pentasil. a. recém-sintetizado; b. calcinado a 500 °C em presença de N_2 e ar seco.

Observam-se da Figura 39 sinais em $g = 5,3; 4,3; 2,3$ e $2,0$.

A distribuição dos diferentes sítios pode ser especificada através dos parâmetros de g e comparados com dados da literatura¹⁹²⁻¹⁹⁴.

A - A linha 1, de $g = 5,3$ é provavelmente de sítios de íons Fe^{+3} estruturais, apresentando uma distorção de simetria.

B - A linha 2, de $g = 4,3$, é atribuída a íons Fe^{+3} em coordenação tetraédrica, devido a substituição isomórfica de silício na estrutura cristalina

C - A linha 4, de $g = 2,3$, pode ser atribuída a óxidos ferromagnéticos ocluídos nas cavidades e canais das estruturas zeolíticas.

D - A linha 3, de $g = 2,0$, pode ser atribuída a contraíons $Fe(III)$, que neutralizam a carga gerada pela incorporação de íons ferro(III) a sítios de $Si(IV)$, na estrutura zeolítica.

Com a elevação de temperatura para $500\text{ }^{\circ}C$ observa-se uma redução na amplitude de linha em $g = 4,3$ provavelmente devido a remoção de Fe^{+3} estrutural.

Além disso foram observadas as variações do espectro de EPR com o grau de cristalinidade das amostras.

Os espectros de EPR para as amostras de ferrissilicatos em diferentes porcentagem de cristalinidade estão mostrados na Figura 40.

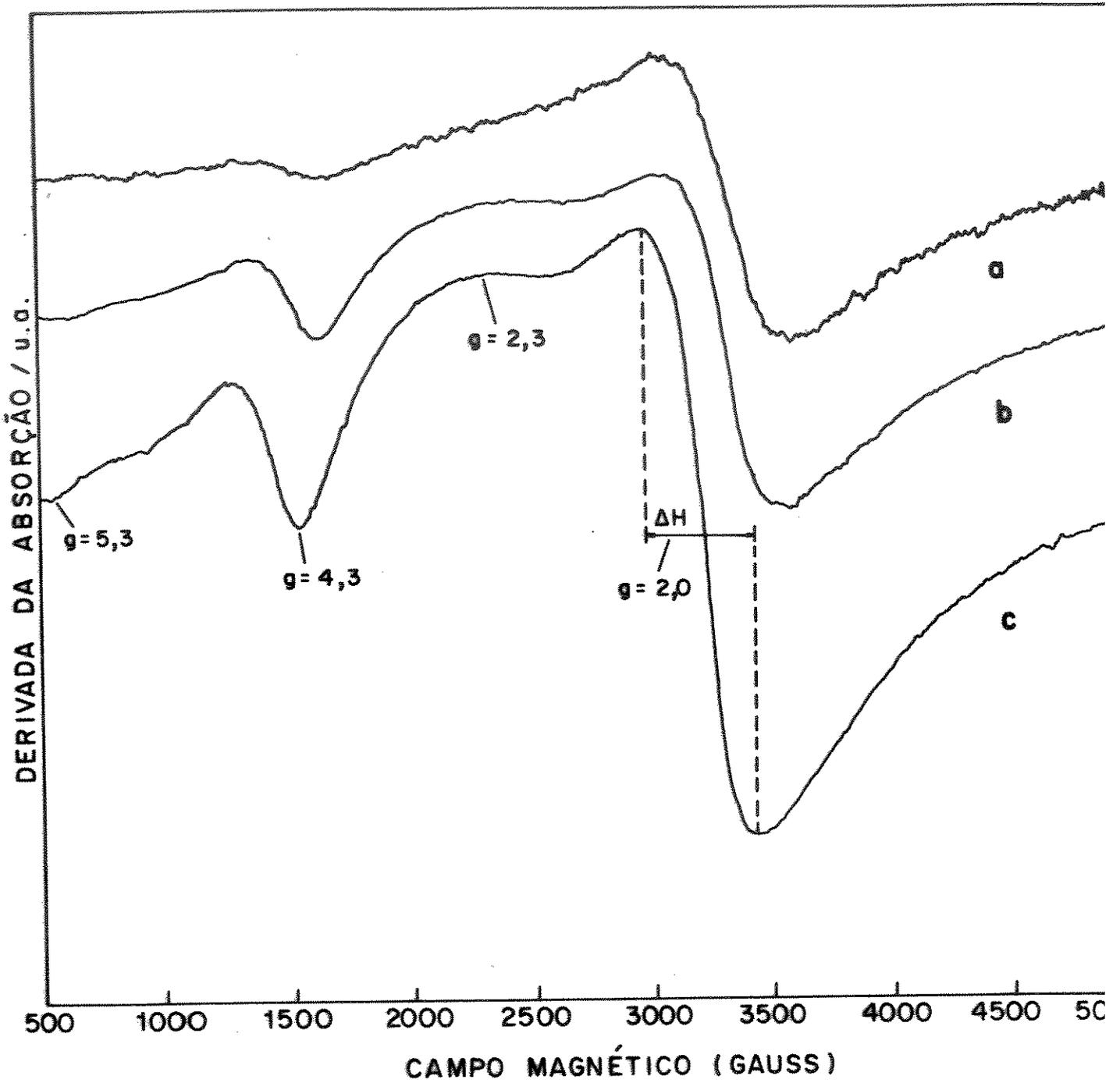


Figura 40. Espectros de EPR das amostras de ferrissilicatos em diferentes graus de cristalinidade: a. D1P1 (300k); b. D2P1 (300k); c. D6P2 (300K).

Observam-se da Figura 40 sinais em $g = 5,3$; $4,3$; $2,3$ e $2,0$.

As larguras de linhas relativa ao sinal em $g = 4,3$ obtidas por EPR são apresentadas na Tabela 21.

Tabela 21. Parâmetro de EPR para amostras de ferrissilicatos em diferentes porcentagens de cristalinidade e sinal em $g = 4,3$.

AMOSTRAS	% C*	ΔH_{300K}	ΔH_{77K}
D1P1	68	181	240
D2P1	90	302	302
D6P2	93	384	384

* % cristalização, calculado através da equação 6.8.3.3.1.

Podemos perceber, através dos dados da Tabela 21, que a diferença na largura de linha (ΔH) de D1P1 é devido às fases amorfas existentes na superfície externa dos cristalitos, enquanto que a manutenção da largura de linha D2P1 e D6P2 é provavelmente devido a estabilização dos íons Fe^{+3} nas redes destas estruturas cristalinas.

Verifica-se (Figura 40) redução na amplitude relativa do sinal em $g = 4,3$ nas temperaturas estudadas, com a diminuição da cristalinidade das

amostras. Provavelmente tal efeito está relacionado a uma menor incorporação de ferro à rede destas peneiras moleculares.

b. Cromossilicatos

A técnica de ressonância paramagnética de elétrons foi utilizada como ferramenta direta para se obter informações a respeito do estado de oxidação, coordenação e distribuição de íons de cromo em diferentes sítios da peneira molecular.

Os espectros de EPR (Figura 41) das amostras de cromossilicatos, nas formas recém-sintetizadas e calcinadas a 500°C em vácuo e posteriormente rehidratadas durante 60 (sessenta) dias, apresentam apenas um sinal com linha isotrópica de $g_x = 1,97$. Este valor é característico de Cr(III)^{195} provavelmente incorporado à rede zeolítica.

Para confirmar a influência da temperatura de calcinação na amostra C6P2, vários ensaios de tratamento térmico foram realizados. A variação do ambiente de cromo foi acompanhada por EPR. Além da variação do espectro de EPR com o tempo de calcinação e temperatura, este tipo de experimento também fornece condições para a verificação de migração de átomos de cromo da estrutura para cavidades e canais da zeólita.

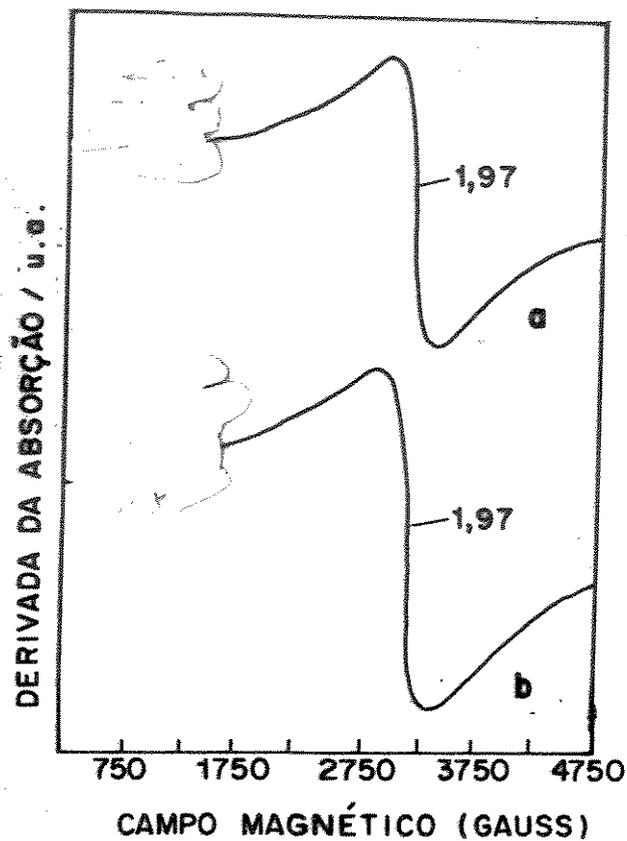


Figura 41. Espectros de EPR da zeólita [Cr]-MFI: a) como sintetizado; b) calcinado à 500°C em vácuo e rehidratado durante 60 dias.

A Figura 42 mostra o processo de tratamento térmico de uma amostra C6P2, sob fluxo de oxigênio à temperatura 500°C.

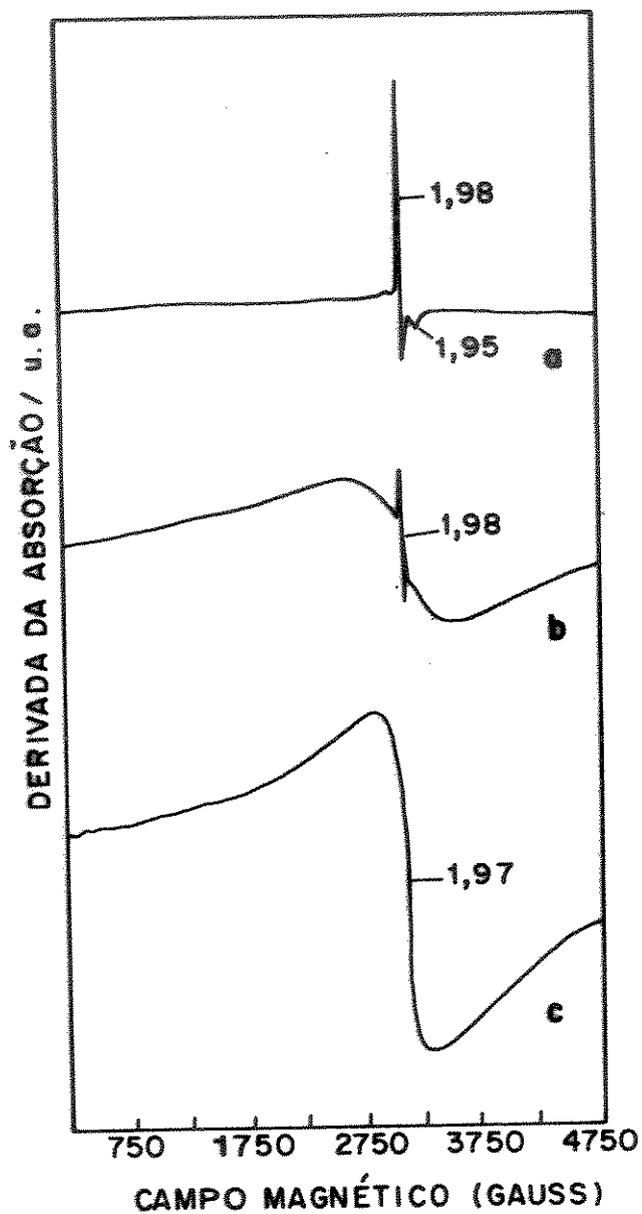


Figura 42. Espectros de EPR da zeólita [Cr]-MFI: a. calcinada à 500°C em fluxo de oxigênio durante 13 horas; b. calcinada à 500°C em fluxo de oxigênio durante 40 horas; c. após tratamento químico com hidróxido de sódio.

A Figura 42 mostra o processo de tratamento térmico da amostra C6P2, sob fluxo de oxigênio durante um intervalo de tempo pré-determinado à temperatura 500°C. Observa-se nas amostras calcinada durante 4 (quatro) horas. O aparecimento de uma nova forma de sinal com $g_x = 1,98$, provavelmente de Cr(V) em coordenação tetraédrica¹⁹⁶.

Com o aumento no tempo de tratamento térmico para 13 (treze) horas, verifica-se uma nova forma no sinal com $g_x = 1,98$ e $g_y = 1,9$, típico de Cr(V) em coordenação octaédrica¹⁹⁷.

Em nosso trabalho, verificamos o desaparecimento de todas as linhas de EPR, após 40 (quarenta) horas de calcinação em presença de O₂.

Os mecanismos que podem ser responsáveis por essas mudanças são os seguintes:

1. Remoção dos átomos de cromo (III) estruturais e a sua oxidação a íons Cr(V), provavelmente em coordenação tetraédrica, estando localizados nas cavidades e canais.
2. O aumento gradual do número de íons Cr(V) com o tempo de aquecimento, provoca mudanças na coordenação dos íons cromo (V), passando de tetraédrico para octaédrico.
3. O desaparecimento dos sinais de EPR deve-se provavelmente a oxidação dos íons Cr(III) à Cr(VI) já que o Cr(VI) não é ativo no EPR, o que foi também observado por outras técnicas como espectroscopias de fotoacústica (PAS) e de fotoelétrons (XPS).

4. Após o processo de remoção dos íons de cromo extra-estruturais com hidróxido de sódio, observa-se que o espectro desta amostra é idêntica a obtida na amostra recém-sintetizada.

Estas observações permitem supor a existência de outros sítios não pertencentes a estrutura, então, a oxidação deve alterar estas espécies das cavidades. Os sítios estruturais foram estáveis à oxidação, portanto, somente os sítios não substitucionais foram oxidados, o que indica a presença de dois sítios de baixa simetria na amostra recém-sintetizadas, um dos sítios pode ser oxidado a Cr(VI) e Cr(V) e são instáveis na estrutura zeolítica e o outro pertence a rede cristalina sendo mais estável ao tratamento térmico.

c. Alumínio e Borossilicato com cobalto

A técnica de EPR foi utilizada para se determinar a provável coordenação dos íons cobalto, bem como o seu estado de oxidação nas amostras de alumino⁻ e borossilicatos com cobalto de estruturas pentasil.

Os espectros de E.P.R. das amostras de alumino⁻ e borossilicato com cobalto estão representados nas Figuras 43 e 44.

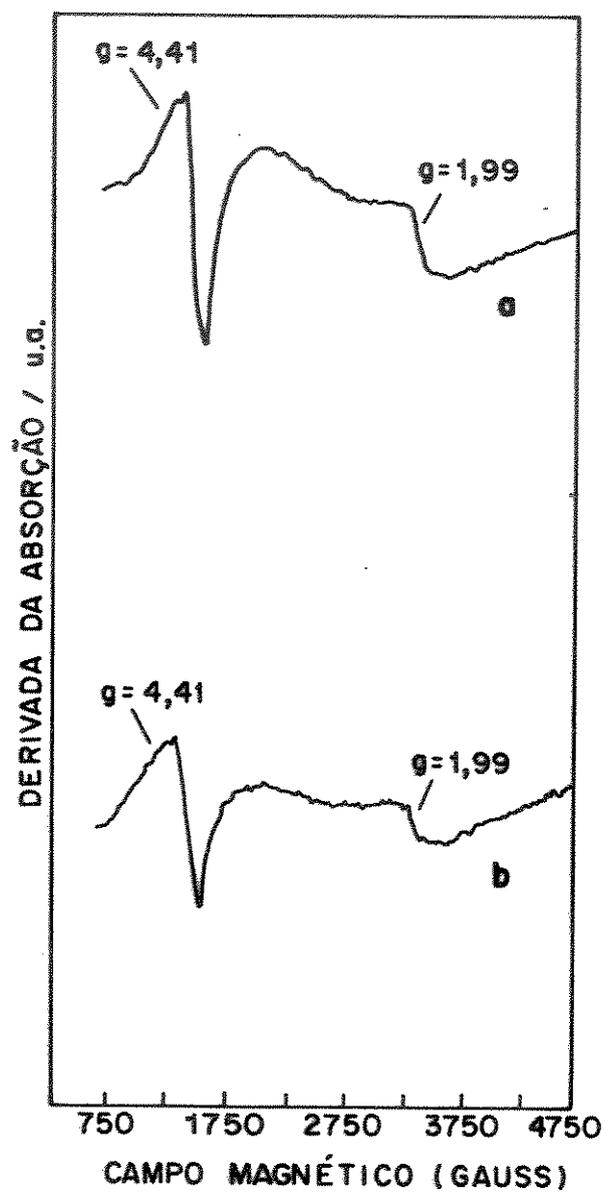


Figura 43. Espectros de EPR da zeólita, Co[Al]-MFI: a) recém-sintetizada; b) calcinado a 200°C.

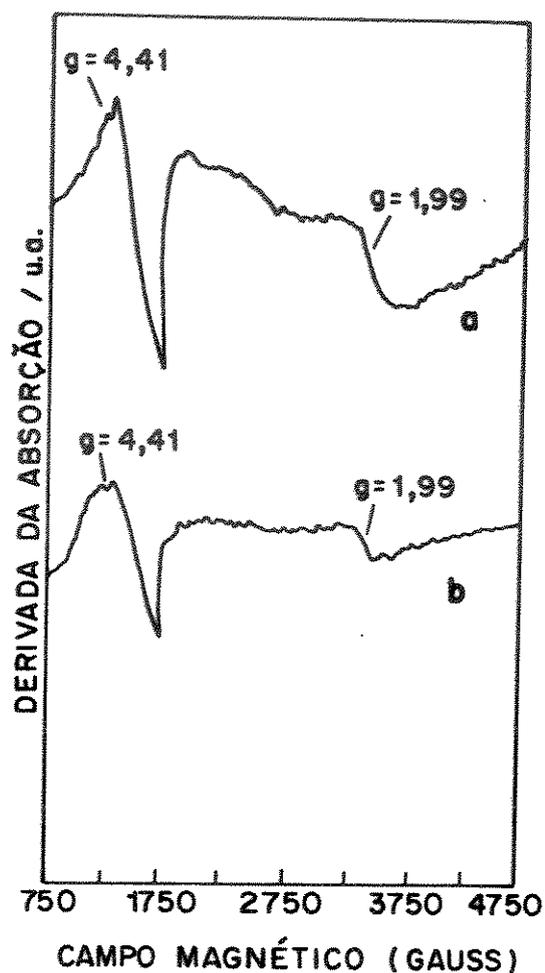


Figura 44. Espectros de EPR da zeólita Co[B]-MFI: a) recém-sintetizada; b) calcinado a 200°C.

Nas Figuras 43 e 44 observa-se sinais com $g = 1,99$ e $g = 4,41$ e uma amplitude comparada com os valores de Co(II) encontrado por HEILBORN e VICKERMAN¹⁹⁸.

Quando são comparadas as Figuras 43a e b, observam-se intensidades de absorção diferentes. A diminuição na amplitude na Figura 44b e na Figura 43b deve ser devida à alteração na vizinhança do Co, provocada pela calcinação da amostra, em atmosfera de O₂.

Segundo ITON e colaboradores¹⁹⁹, íons Co(III) não contribuem para o espectro EPR. Por outro lado a coloração azul da amostra calcinada não sugere a existência de íons (Co(III) (de coloração amarela esverdeada) e sim íons Co(II) coordenado tetraédricamente, provavelmente na estrutura cristalina.

7.9.3. Espectroscopia de fotoacústica (PAS)

A técnica de fotoacústica foi utilizada para estudar o efeito da calcinação sobre o estado de oxidação desses elementos na rede zeolítica.

A espectroscopia de fotoacústica oferece vantagens em relação à espectroscopia ultravioleta e visível convencional; entre elas podemos destacar:

1. facilidade em examinar superfícies irregulares de amostras opacas;
2. possibilidade de analisar as diferenças ópticas ao longo de sua espessura, devido seu grande poder de penetração;
3. detecção de informações a partir da intensidade e da fase do sinal obtido, proporcional à absorção da radiação.

3. detecção de informações a partir da intensidade e da fase do sinal obtido, proporcional à absorção da radiação.

a. Cromossilicatos

Os espectros de PAS da amostra C6P2 recém-sintetizada e calcinada encontram-se na Figura 45.

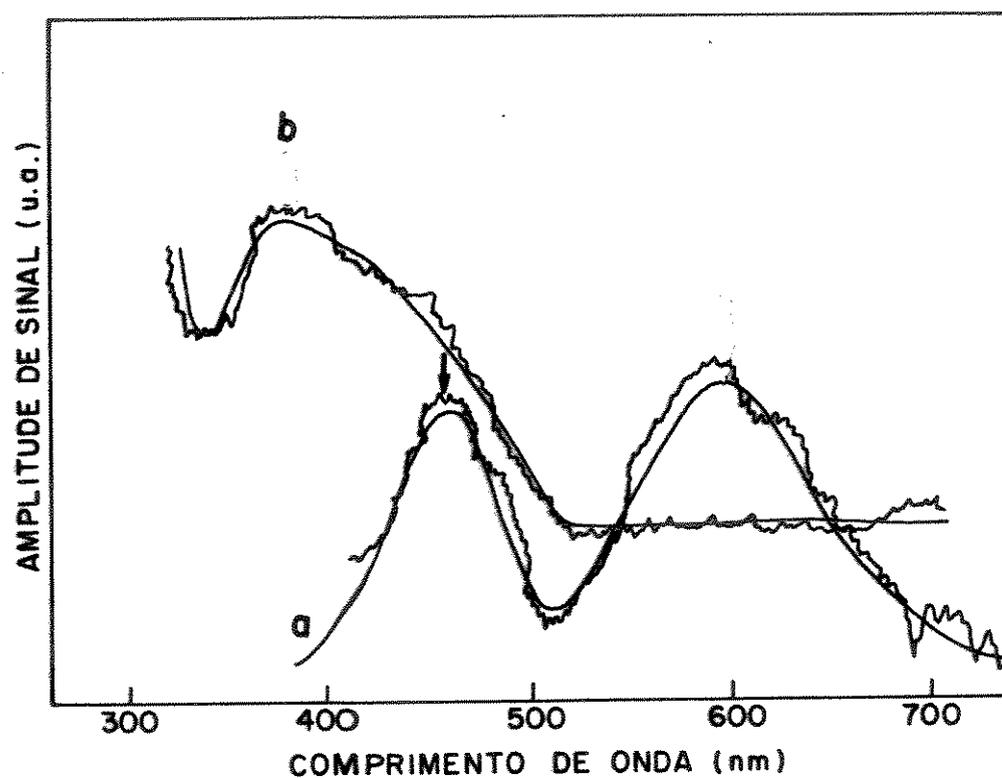


Figura 45. Espectros fotoacústicos do cromossilicato, C6P2: a) recém-sintetizado; b) calcinado a 500°C em presença de oxigênio durante 40 horas.

A Tabela 22 mostra os resultados obtidos por espectroscopia fotoacústica (PAS).

Pode-se verificar, através da Tabela 22, que a amostra C6P2 recém-sintetizada apresenta bandas em 453 e 630 nm, referentes às transições ${}^4A_2 \rightarrow T_1$, e ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, características de Cr(III)^{200,201}. A calcinação desta zeólita a 500°C durante 40 horas, em presença de O₂, provocou uma predominância de uma banda de transferência de carga de aproximadamente 380 nm (Figura 45b), típica de Cr(VI)²⁰². Entretanto, a presença das bandas de Cr(III) após este tratamento térmico, mesmo que em escala reduzida, sugere a presença dos íons de Cr(III) em sítios inacessíveis, possivelmente em estruturas zeolíticas.

Tabela 22. Resultados de espectroscopia fotoacústica (PAS) para a amostra C6P2.

AMOSTRA	λ_{\max}	LARGURA	INTENSI- DADE	ÁREA
Recém-sintetizada	630,22	159,18	0,68	96,49
	452,95	95,82	0,63	52,92
calcinação à vácuo	629,22	159,01	0,67	96,38
	451,95	95,80	0,63	52,71
calcinação em presença de O ₂	629,48	137,10	0,300	36,38
	450,99	105,21	0,35	32,03
	381,77	165,26	1,07	26,02

b. Alumino e borossilicato com cobalto

As Figuras 46 e 47 mostram espectros fotoacústicos de Co[Al]-MFI e Co[B]-MFI, cujos resultados obtidos encontram-se na Tabela 23.

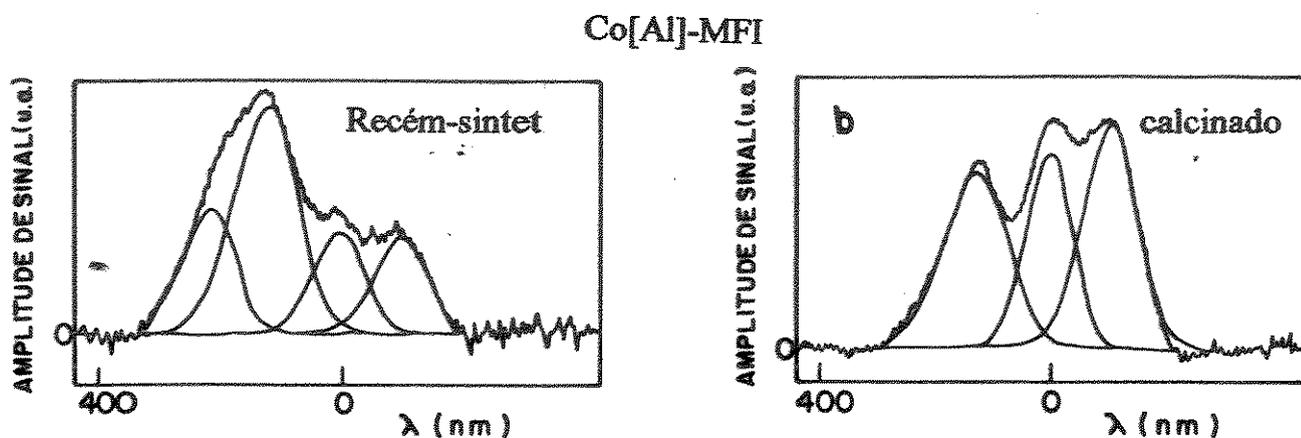


Figura 46. Espectros de Co[Al]-MFI por PAS: a) recém sintetizado; b) calcinado a 200°C, com desdobramento (deconvolução).

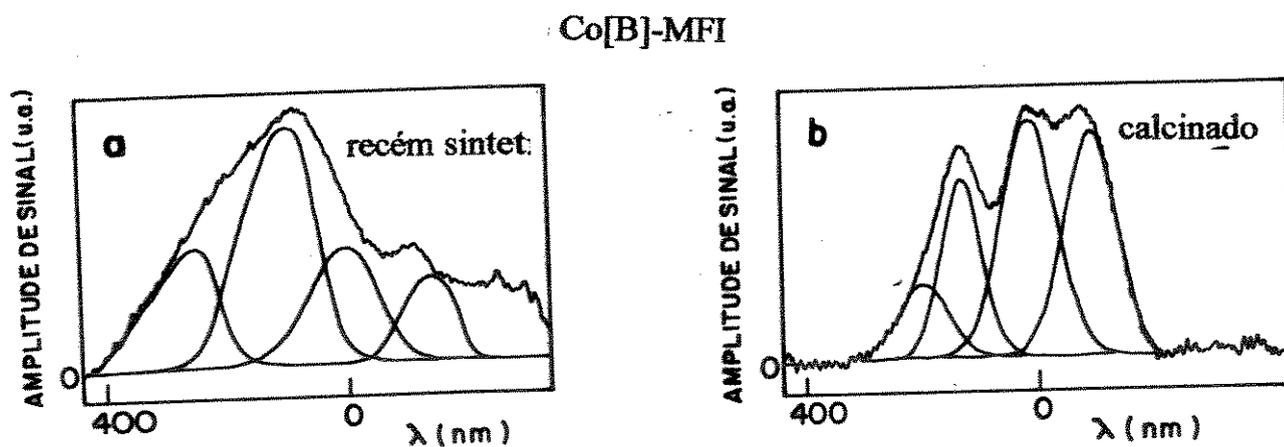
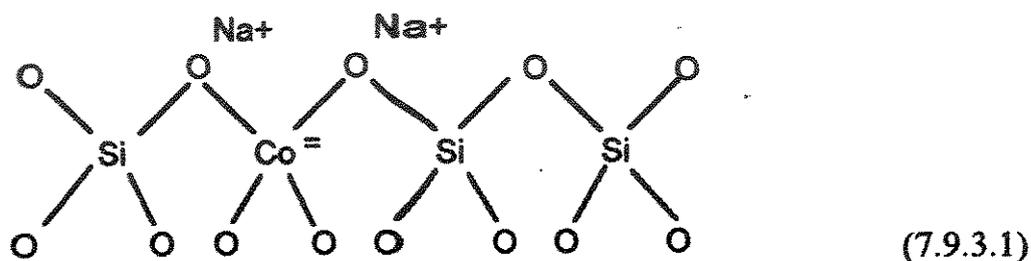


Figura 47. Espectros de Co[B]-MFI por PAS: a) Recém-sintetizado; b) calcinado a 200°C, com desdobramento (deconvolução).

Tabela 23. Resultados de espectroscopia fotoacústica (PAS) para as amostras E6P2 e F6P2.

SÉRIE	AMOS- TRA	λ_{max}	LARGU- RA	INTENSI- DADE	ÁREA
Co[Al]-MFI (recém- sintetizada)	E6P2	480,32	56,23	0,42	21,29
		533,05	71,85	0,86	54,63
		592,87	49,18	0,96	41,64
		639,16	59,42	1,09	57,38
Co[Al]-MFI (calcinada)	E6P2	481,46	57,82	0,43	22,30
		527,89	72,70	0,81	52,01
		589,79	58,69	0,36	18,47
		642,87	61,23	0,34	18,38
Co[B]-MFI recém- sintetizada	E6P2	501,15	57,56	0,41	18,01
		534,26	47,40	0,83	35,41
		590,43	62,14	1,10	61,65
		640,30	57,98	1,07	54,71
Co[B]-MFI calcinada	E6P2	502,25	57,87	0,35	18,02
		535,36	47,40	0,84	35,40
		591,44	62,50	1,15	61,69
		642,30	58,19	1,06	54,79

Pode-se verificar através das Figuras 46 e 47 e da Tabela 23, que as amostras de alumino e borossilicato com cobalto apresentam três bandas simétricas entre 530 a 650 nm, atribuídas a Co^{2+} correspondentes às transições ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{P})$, provavelmente em geometria octaédrica e localizados sobre a superfície dos cristalitos^{203,204}. Além desse tripleto, revela-se através do espectro de PAS, uma nova banda entre 480-500 nm possivelmente relacionada a $\text{Co}(\text{II})$ em posições estruturais, como empiricamente mostrado no esquema 7.9.3.1.



As amostras de $\text{Co}[\text{Al}]\text{-MFI}$ e $\text{Co}[\text{B}]\text{-MFI}$ calcinadas apresentaram um aumento na intensidade (Figura 46b e 47b) da banda tripleto que pode ser interpretado com formação de Co^{2+} em coordenação tetraédrica sobre a superfície da rede cristalina²⁰⁵. Observa-se também a presença de uma banda próxima de 500 nm, devida provavelmente a íons de Co^{2+} na estrutura zeolítica.

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÕES

A partir dos resultados experimentais das diferentes zeólitas MFI sintetizadas e caracterizadas, pode-se concluir que:

8.1. Zeólitas [Al]-MFI

Para as condições utilizadas neste trabalho, a velocidade de formação da fase [Al]-MFI é bastante rápida quando os géis apresentam relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 150.

O aumento do tempo de envelhecimento provoca aumento na velocidade de formação da fase [Al]-MFI; isto provavelmente ocorre devido ao aumento do número de núcleos em solução.

As zeólitas [Al]-MFI sintetizadas com n-butilamina, brometo de tetrabutylamina ou brometo de tetrabutylfosfônio, apresentam distâncias interplanares de difração de raios-X bastante próximas dos padrões de literatura. Isto sugere por exemplo, que a n-butilamina pode ser utilizada como direcionador

na síntese da [Al]-MFI, com vantagem sobre os sais de tetrapropilamônio por ser menos onerosa e de maior disponibilidade no mercado interno.

A interação direcionador/gel aumenta com o tempo de envelhecimento, devido à crescente organização do gel, como evidenciado por espectroscopia de infravermelho.

Os espectros de RMN de alta resolução, de ^{13}C de moléculas direcionadoras de TPA, TBA e TBP mostram claramente que estas moléculas estão presentes nos canais da zeólita e apresentam deslocamentos químicos compatíveis com os da literatura estudada.

As amostras recém-sintetizadas de [Al]-MFI de maior cristalização apresentaram, por RMN, linhas em 60 ppm característico do alumínio tetraédrico.

8.2. Zeólitas [B]-MFI

É possível substituir isomorficamente silício por boro em sítios tetraédricos estruturais, como observado através da análises de ^{11}B por RMN.

Para verificar-se a influência da alcalinidade na velocidade de cristalização aumentou-se a razão OH^-/SiO_2 de 0,18 para 0,5 na composição dos géis B2P1 e B6P2, mantendo-se constante os demais parâmetros. Esta alteração

na composição dos géis proporcionou uma redução na velocidade de cristalização destas amostras em relação à série [Al]-MFI.

A mudança na forma dos cristalitos de borossilicatos como mostrada por MEV deve-se, possivelmente ao aumento na relação OH/SiO₂.

O tamanho dos cristalitos da [B]-MFI diminui com o aumento do tempo de envelhecimento, devido ao aumento do número de núcleos em solução.

As amostras preparadas a partir de géis envelhecidos apresentam uma maior homogeneidade nos tamanhos de cristalitos, devido à melhor distribuição de massa sobre os núcleos, quando estes estão em maior número.

O envelhecimento não influencia a morfologia dos cristalitos.

O tratamento térmico ou calcinação a 500°C e em presença de oxigênio mostrou um aumento na razão Si/B global e superficial, revelando que houve remoção do boro em sítios estruturais.

8.3. Zeólitas [Fe]-MFI

É possível substituir isomorficamente silício por ferro em sítios estruturais de zeólitas da família pentasil, sintetizadas em sistemas com envelhecimento do gel de síntese, como observado por ressonância paramagnética de elétrons (EPR) e fotoeletron (XPS).

A velocidade de formação da fase [Fe]-MFI diminuiu em relação a do boro⁻ e aluminossilicatos.

Com a diminuição do teor de ferro na composição química do gel, mantidas as demais condições, observou-se aumento na velocidade de formação da [Fe]-MFI e no tamanho dos cristalitos formados.

Nas zeólitas [Fe]-MFI sintetizadas, as análises de DSC/TG evidenciaram uma menor interação direcionador/gel.

Observou-se que alumínio, embora não adicionado à mistura reacional, foi encontrado no produto final, quando utilizou-se silicato de sódio (Riedel de Haën, 63% SiO₂, 18% Na₂O, 18% H₂O) como fonte de silício. Admitiu-se que o alumínio tenha facilitado a formação da estrutura zeolítica, podendo ainda estar presente nas posições tetraédricas da rede cristalina. Entretanto, quando se utilizou sílica ludox, não foram observados íons alumínio como impureza através da espectroscopia por absorção atômica. As espécies Fe(OH)_x participam do gel, prejudicando a formação de [Fe]-MFI por levar a uma formação mais lenta desta zeólita, isto é, essas espécies seriam amorfas, levando a um menor grau de cristalização de MFI.

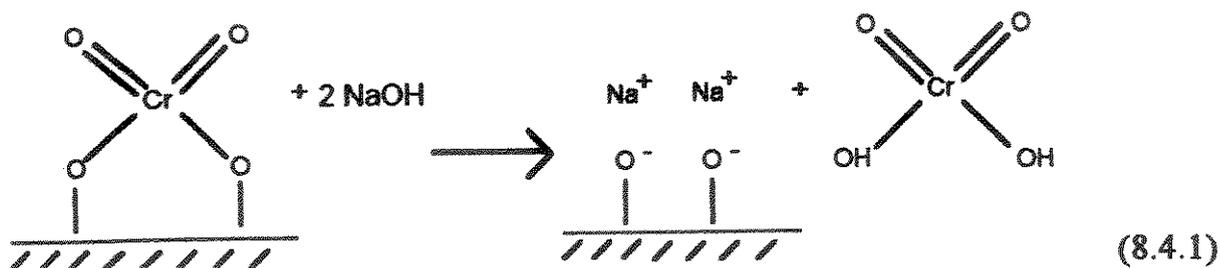
8.4. Zeólitas [Cr]-MFI

A velocidade de cristalização quando a pureza da fase [Cr]-MFI é máxima, é menor em relação às de alumínio, boro e ferrissilicatos estudadas neste trabalho.

As técnicas de DSC e TG revelaram pequena interação direcionador/gel devido, provavelmente a uma menor organização do gel nestes sistemas.

As técnicas de EPR e PAS utilizadas para estudar as modificações estruturais destas zeólitas, durante o tratamento térmico revelaram que a estabilidade térmica da zeólita [Cr]-MFI é muito dependente do tempo de calcinação e da temperatura. Abaixo de 400°C, o material pode ser mantido cristalino, desde que em condições anidras. Acima de 300°C, em atmosfera úmida irá ocorrer a oxidação de Cr(III) à Cr(V). Em calcinação prolongadas acima de 40 horas observa-se a oxidação de cromo (III) a cromo (VI), conforme mostram os resultados de fotoacústica (PAS).

A forma estabilizada [Cr]-MFI é alcançada por intermédio de tratamento químico adequado, com solução diluída de hidróxido de sódio provocando a saída de cromo (VI) extra-estruturais da zeólita, conforme mostra o esquema 8.4.1.



8.5. Zeólitas Co[Al]-MFI e Co[B]-MFI

A adição inicial sulfato de cobalto durante a fase gel diminuíram o período de síntese.

A introdução de cobalto pelo método utilizado neste trabalho não chegou a modificar a estrutura cristalina da zeólita, conforme observado nos difratogramas de raios-X.

A distribuição do cobalto nas amostras E6P2 e F6P2, examinados por microscopia eletrônica de varredura, ocorre parcialmente na superfície dos cristais, em geometria octaédrica.

Além disso, os espectros de PAS das amostras E6P2 e F6P2 recém-sintetizadas mostraram ainda Co(II) em geometria tetraédrica na estrutura zeolítica. Isto é, além das três bandas simétricas observadas nos espectros de PAS entre 500 e 600 nm, típicas de Co^{2+} , foi detectada uma nova banda entre 400-480nm. Tal banda pode ser atribuída a presença de Co^{2+} em posições estruturais.

Aquecimento a 250°C causa modificação na coloração, de rosa para azul e diminuição na intensidade dos espectros de PAS e EPR, típicas de Co^{2+} extra-estruturais em geometria tetraédrica.

APÊNDICE A

A.1. PRINCÍPIOS DO MÉTODO DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA DE ELÉTRONS²⁰⁶⁻²⁰⁸

Um elétron livre possui momento angular S (ou simplesmente spin), o qual, em uma dada direção Z , pode assumir dois valores, $M_s = 1/2$ e $M_s = -1/2$ e momento magnético, M_s , colinear e antiparalelo ao spin, dado pela expressão abaixo:

$$\mu_s = g_e \mu_B S \quad (\text{A.1.1.})$$

onde:

g_e = elétron livre

μ_B = magneton de Bohr

A energia de interação do momento magnético do elétron com um campo externo, pode ser dado pela expressão A.1.2.

$$E = - \mu_s B \quad (\text{A.1.2.})$$

onde

B = densidade de fluxo magnético, medido em Gauss.

Utilizando o operador hamiltoniano (\mathcal{H}), teremos:

$$\mathcal{H} = g_e \mu_B B S \quad (\text{A.1.3.})$$

e assumindo que B , situa-se na direção Z , a energia de interação correspondente será:

$$\mathcal{H} = g_e \mu_B S_z \quad (\text{A.1.4.})$$

que é simplesmente um exemplo do spin-hamiltoniano.

As energias correspondentes às duas orientações do spin são portanto:

$$E = (\pm 1/2) g_e \mu_B B \quad (\text{A.1.5})$$

esses dois níveis de energia são freqüentemente denominados como níveis Zeeman (Figura A.1).

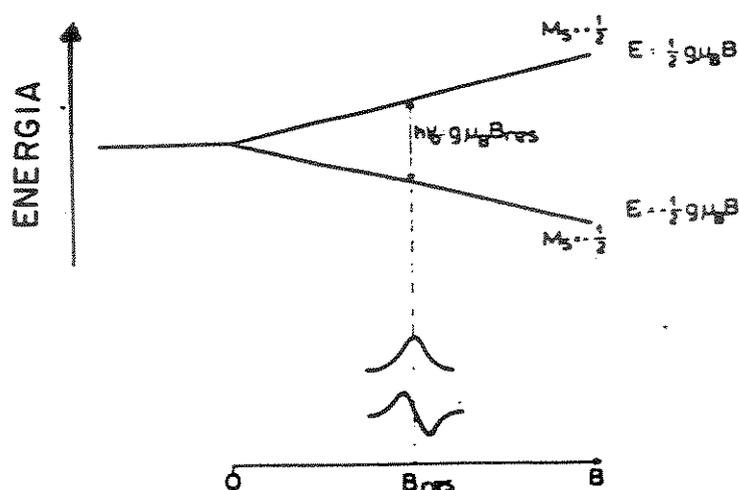


Figura A.1. Níveis de energia Zeeman de um elétron livre sob um campo magnético externo.

O nível de menor energia, corresponde a $\mu_s = -1/2$, condição onde B e μ_B são paralelos. Quando B e μ_B são antiparalelos, $\mu_s = +1/2$ e corresponde ao nível de maior energia.

A diferença de energia entre esses dois níveis é:

$$\Delta E = g_e \mu_B B \quad (\text{A.1.6})$$

Segundo MAXWELL-BOLTZMAN, no estado de equilíbrio térmico, as populações de spins, dividem-se em dois níveis, sendo:

$$n_1/n_2 = e^{-\Delta E/KT} \quad (\text{A.1.7.})$$

onde:

K = constante de Boltzman

T = temperatura absoluta

n_1/n_2 = populações de spins caracterizadas por valores $\mu_s + 1/2$ e $-1/2$.

As transições entre esses níveis Zeeman podem ser observadas, irradiando-se o sistema paramagnético com uma radiação eletromagnética adequada, em uma dada frequência ν , que satisfaça as condições de ressonância:

$$h \nu = g_e \mu_B B \quad (\text{A.1.8})$$

Essa condição é satisfeita quando a frequência for de 2,8 MHz. Isto significa, que para o campo magnético usualmente empregado no laboratório, a radiação requerida pertence à região de microondas.

A energia de absorção necessária para promover elétrons, do menor para o maior nível de energia, representa o sinal da ressonância. Através deste processo de absorção as populações dos dois níveis energéticos μ_1 e μ_2 tendem a se igualar. Os elétrons desemparelhados do nível superior liberam quantum $h \nu$ ao retornar ao nível de energia e satisfazendo a lei de equilíbrio de Maxwell Boltzmann. Esta energia pode ser dissipada dentro do retículo como fonons, isto é, energia vibracional, rotacional e translacional. O mecanismo através do qual ocorre este espalhamento é conhecido como relação "spin-rede", e é caracterizado por um decaimento exponencial de energia em função de tempo.

A constante exponencial de tempo é denominada T_{1e} ou tempo de relaxação spin-rede.

O equilíbrio inicial pode também ser alcançado por diferentes processos: poderá haver uma troca de energia entre os spins, sem transferência de energia ao retículo. Este fenômeno, conhecido como relaxação "spin-spin", é caracterizado por um tempo constante T_{2e} chamado de tempo relaxação spin-spin. Quando ambos spin-spin e relaxação spin-rede contribuem para a linha EPR, a largura da linha de ressonância pode ser escrita como:

$$\Delta H \propto 1/T_{1e} + 1/T_{2e} \quad (\text{A.1.9})$$

Geralmente, $T_{1e} > T_{2e}$ e a largura da linha depende principalmente das interações spin-spin: T_{2e} aumenta com o decréscimo da concentração de spin, isto é, com a distância spin-spin no sistema. Por outro lado, quando T_{1e} torna-se muito curto, ao redor de 10^{-7} sec, seu efeito no tempo de vida das espécies, de um dado nível de energia, representa uma contribuição importante na largura de linha. Em alguns casos, as linhas EPR são alargadas além da detecção T_{1e} e é inversamente proporcional à temperatura absoluta ($T_{1e} \propto T^{-n}$), com n dependendo do mecanismo preciso de relaxação.

Em tal caso, um período de resfriamento na amostra, aumenta T_{1e} e usualmente produz linhas detectáveis ao EPR. Assim, freqüentemente, as experiências de EPR são realizadas ao ponto de ebulição do nitrogênio líquido (77K) ou hélio líquido a 4,2 K. Por outro lado, se o tempo de relaxamento T_{1e} for bastante longo, os elétrons não tem tempo para retornar ao estado inicial. As populações dos dois níveis (n_1 e n_2) tendem portanto a igualar-se e a intensidade do sinal diminui, não sendo mais proporcional ao número de spins presentes na

amostra. Este efeito, conhecido como "saturação" pode ser evitado expondo as amostras a microondas de baixa intensidade.

A forma típica das linhas EPR é Gaussiana ou Lorenziana. As expressões das duas funções são:

$$y = a \cdot e^{-bx^2} \quad (\text{Gaussiana}) \quad (\text{A.1.10})$$

$$y = a/(1+bx^2) \quad (\text{Lorenziana}) \quad (\text{A.1.11})$$

No estado sólido temos que considerar que, de modo geral, os íons paramagnéticos acham-se cercados por outros íons próximos, diamagnéticos. Tais íons exercem uma interação elétrica sobre o íon paramagnético por meio de um campo eletrostático (campo ligante).

Estas interações, que contribuem para a energia do íon, podem ser descritas pelo hamiltoniano geral:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{cr} + \mathcal{H}_{l-s} + \mathcal{H}_{s-s} + \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{hf} + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_n \quad (\text{A.1.12})$$

onde:

\mathcal{H}_0 = energia cinética e potencial do átomo livre ($\approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$)

\mathcal{H}_{cr} = energia potencial eletrostática devida ao campo cristalino ($\approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$)

\mathcal{H}_{l-s} = energia de interação spin-órbita ($\approx 10^3 - 10^2 \text{ cm}^{-1}$).

\mathcal{H}_{s-s} = energia de interação spin-spin ($\approx 0,03 \text{ cm}^{-1}$)

\mathcal{H}_z = energia Zeeman ($1-0,3 \text{ cm}^{-1}$)

\mathcal{H}_{hf} = energia de interação entre dipolos magnéticos eletrônico e nuclear ($10^{-1} - 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$).

\mathcal{H}_Q = energia do acoplamento entre o momento de quadruplo elétrico nuclear e a carga eletrônica ($\approx 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$)

\mathcal{H}_n = energia Zeeman nuclear, de interação do núcleo com o campo magnético externo ($g_n \beta_n H \approx 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)

Nos experimentos de EPR a energia da radiação incidente é da ordem de $0,3 \text{ cm}^{-1}$, portanto os termos deste hamiltoniano que podem ser considerados neste tipo espectroscopia são \mathcal{H}_{s-s} , \mathcal{H}_Z e \mathcal{H}_{hf} .

As amostras preparadas em nosso trabalho constituem-se de átomos metálicos (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+}) dispersos em uma matriz de sílica, portanto a interação spin-spin é desprezível.

Nestes casos, a interação hiperfina não existe. Entretanto estes íons estão localizados onde o campo elétrico local é significativo e apresenta distorções da simetria cúbica.

Assim, o hamiltoniano para esses sistemas é:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{cr} + \mathcal{H}_Z \quad (\text{A1.13})$$

onde

$$\mathcal{H}_Z = g_{ij} \beta \mathcal{H}_i S_j \quad (\text{A.1.14})$$

\mathcal{H}_Z = hamiltoniana do termo Zeeman

β = magneton de Bohr

g_{ij} = tensor do fator giroscópico

\mathcal{H}_i = vetor campo magnético estático

S_j = vetor do spin eletrônico

e,

$$\mathcal{H}_{cr} = B_4 (O_4^0 + 5O_4^4) + D[S_Z^2 - (S/3)(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2)$$

O primeiro termo refere-se à simetria cúbica, B_4 é uma constante que depende da parte radial do ion O_4^0 e O_4^4 são operadores de Stevens. O segundo termo envolve a distorção axial e o último termo, distorção rômica. As constantes D e E são parâmetros de distorção.

Os íons Fe^{3+} , Cr^{3+} e Co^{2+} são respectivamente $3d^5$, $3d^3$ e $3d^7$. Como estes são subníveis incompletos e externos sofrem grande influência do campo cristalino imposto pelos ligantes, assim o hamiltoniano expresso em A.3.13 descreve adequadamente estes sistemas.

Se D e E são desprezíveis, esperaríamos ressonâncias com g isotrópico e valores próximos de 2.

Nestes casos, as distorções não são desprezíveis, são comparáveis aos termos Zeeman. A aplicação da teoria do campo ligante mostra que a energia de Zeeman vai remover a degenerescência dos termos do estado fundamental 2T_2 (Fe^{3+}) 4A_2 (Cr^{3+}) e 4A_2 (Co^{2+}). A aplicação do hamiltoniano às funções de onda destes íons fornece valores de g e espaçamentos entre níveis de energia dependentes da razão D/E, para o campo magnético paralelo às direções X, Y e Z.

A.2. PRINCÍPIOS DO MÉTODO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ALTA RESOLUÇÃO (RMN-DEC-MAS)²⁰⁹⁻²¹⁵

Os espectros de alta resolução de ^{13}C , ^{29}Si , ^{11}B , em zeólitas foram obtidos utilizando as técnicas de desacoplamento em alta potência (DEC) e rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS). Empregados a técnica DEC-MAS para investigar o comportamento estrutural do cátion orgânico alojado nos canais, bem como ^{27}Al , ^{29}Si e ^{11}B na estrutura zeolítica todos os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, usando um espectrômetro baseado em equipamentos das empresas Doty e Tecmag e outros construídos no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da USP - São Carlos e um magneto supercondutor de 2T. Utilizamos para obtenção dos espectros, 2048 pontos digitados, 10000 médias e frequência de rotação.

A RMN-DECMAS consiste em uma das mais poderosas ferramentas para a elucidação de estruturas moleculares orgânicas e inorgânicas e baseia-se em processos de absorção de energia por núcleos atômicos de amostras líquidas ou sólidas submetidas a um campo magnético intenso.

Este método espectroscópico utiliza a região de baixa energia do espectro eletromagnético e permite a determinação de diferenças de energia extraordinariamente pequenas.

Até recentemente, as medidas restringiam-se as amostras líquidas e eram investigadas em solventes adequados. Existem três razões principais que impediam a observação dos espectros de alta resolução em zeólita por RMN. A primeira razão é que normalmente as linhas de ressonância são muito alargadas pelas interações dipolares e quadrupolares, levando a uma largura de linha da

ordem de KHz até alguns MHz. A segunda razão é o fenômeno de anisotropia de deslocamento químico, que para o pó, leva a um complexo alargamento de linha. Estas interações anisotrópicas estão, em princípio, também presentes em líquidos, porém são promeditadas a zero devido ao rápido movimento browniano das moléculas. Finalmente, em sólidos, os núcleos atômicos apresentam tempo de relaxação spin-rede, muito longos, particularmente aqueles ditos raros (^{13}C , ^{29}Si , ^{11}B , ^{27}Al), onde o fator giromagnético é pequeno e a abundância natural muito baixa.

Nos últimos anos, pode se obter espectros de alta resolução em sólidos comparáveis aos espectros em líquidos através da combinação de técnicas sofisticadas como desacoplamento (DEC), rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS) e polarização cruzada (CP).

O desacoplamento (DEC) é feito através da redução do momento magnético do núcleo abundante, pela aplicação de um campo de radiofrequência (RF), Hz, que mantém o momento de dipolo magnético (μ) do mesmo, em alta rotação e assim, o valor médio de μ torna-se nulo.

A interação dipolar (hetero ou homonuclear) é eliminada pela rotação da amostra em torno do ângulo mágico ($\theta_m = 54^\circ 44'$). O efeito da rotação da amostra em ângulo mágico pode ser visto na figura A.2.1. onde os diferentes vetores internucleares com distintos θ_{ij} são girados sobre cones diversos, mas devido à alta rotação, suas direções permanecem, em média, ao longo do eixo de rotação, o qual é comum a todos. Desta forma obtemos $\langle \theta_{ij} \rangle = \theta_m$ e a interação dipolar se anula.

Para superar os problemas relativos à baixa sensibilidade dos núcleos raros e seus longos tempos de relaxação spin-rede, surgiu o método de dupla ressonância denominada polarização cruzada. A idéia básica deste método é usar a relativamente intensa polarização de spins abundantes para aumentar, por

transferência de polarização, a pequena polarização dos núcleos raros. Desta técnica resultam um sinal de maior intensidade para os núcleos raros e uma grande redução em seus tempos de relaxação spin-rede.

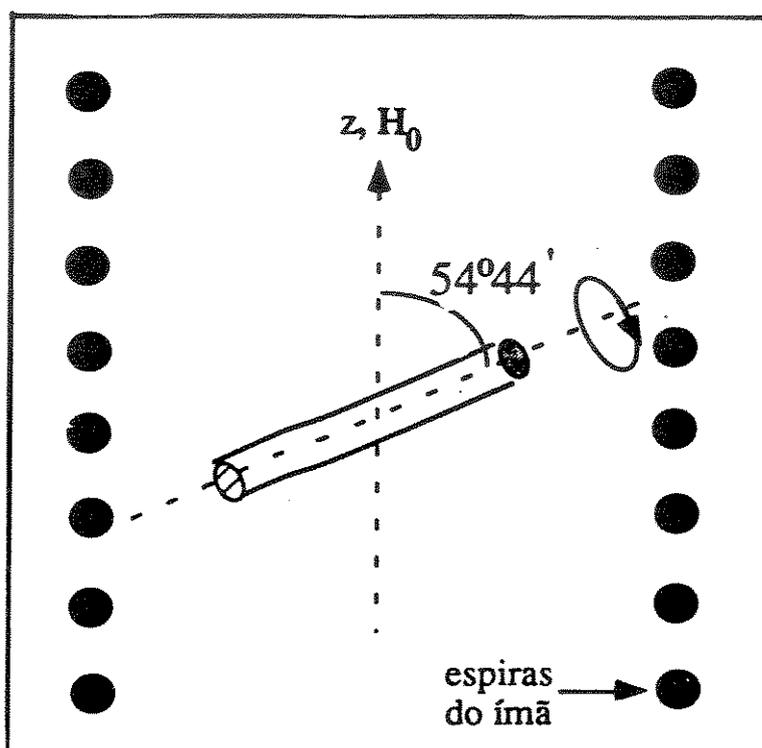


Figura A.2.1. Rotação da amostra na presença de um campo magnético externo, H_0 sob a condição de ângulo mágico.

No espectrofotômetro RMN, (Fig. A.2.2) utilizado em nosso trabalho, existe um gerador de radiofrequência altamente estável, um magneto que gera o campo magnético estático; um gerador de pulsos, que é programado por um computador, onde são conformados os diferentes intervalos de tempo

requeridos em um experimento de RMN; e um transmissor que produz os pulsos de RF, chaveando o sinal do gerador de radiofrequência em intervalos de tempo determinados pelo gerador de pulsos.

Depois de amplificados, tais pulsos são aplicados à bobina encarregada de excitar os núcleos presentes na amostra, através do campo magnético linearmente polarizado por ela produzido. A volta dos spins à condição de equilíbrio, induz nesta mesma bobina, sinais fracos de RMN. Estes por sua vez, são amplificados e detectados por um receptor. O sinal resultante, é enviado a um digitalizador, cuja função é armazená-lo digitalmente e posteriormente processá-lo.

Os sinais digitalizados e processados são transferidos para um computador, que também irá processá-los, mostrando os resultados no vídeo. Todo o sistema de geração e aquisição de dados é controlado por este computador, que programa o gerador de pulsos com os intervalos de tempos requeridos para as seqüências específicas de medidas.

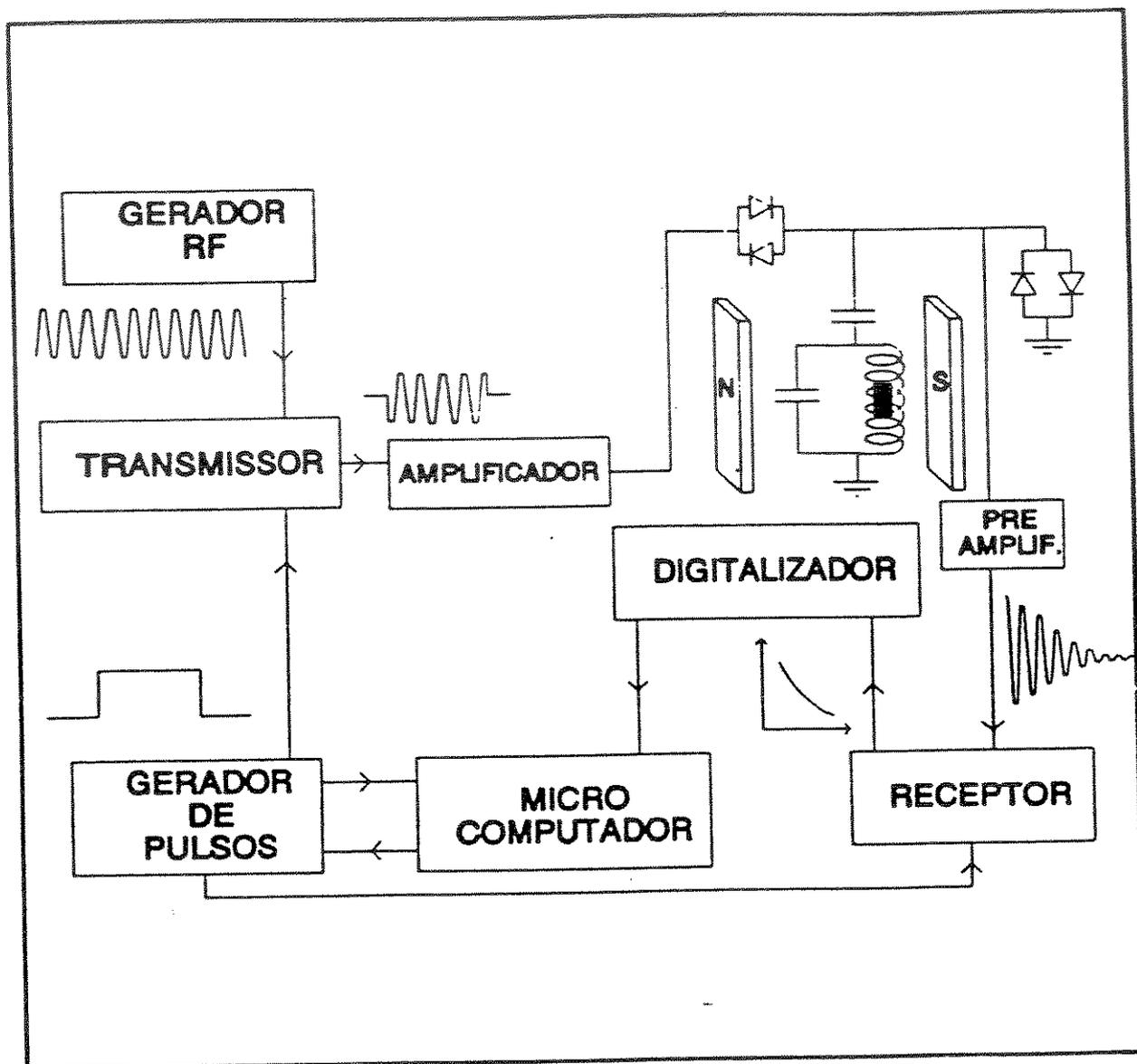


Figura A.2.2. Espectrômetro de RMN.

A.3. PRINCÍPIOS DO MÉTODO DE ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICO^{216,217}

O Efeito Fotoacústico foi descoberto por Alexander Graham Bell em 1880 e, embora fosse usado por muitos anos para fazer estudos óticos em gases, a partir de 1973 foi desenvolvida a Espectroscopia Fotoacústica (PAS = *Photoacoustic Spectroscopy*), para investigação de materiais sólidos.

O sinal fotoacústico em um determinado comprimento de onda surge devido à transformação da luz absorvida pela amostra em calor. Devido a isto, o sinal é proporcional à intensidade de luz absorvida pela amostra e, também, é proporcional à eficiência das conversões não radiativas dentro dela. O calor produzido dentro da amostra é conduzido até a sua superfície externa, sendo assim, o sinal fotoacústico depende das propriedades de transferência térmica da amostra. A onda de pressão acústica viaja através do gás, dentro da célula fotoacústica, da amostra até o microfone, então o sinal fotoacústico depende, também, das propriedades do gás e da geometria da célula. Portanto, podemos afirmar que a amplitude do sinal fotoacústico (S) em um determinado comprimento de onda λ é igual a:

$$S = K \cdot I_{\text{abs}} \cdot \eta \quad (\text{A.3.1})$$

onde:

K = constante de proporcionalidade dada pelas propriedades de transferência térmica da amostra, pela geometria da célula e pela instrumentação empregada no espectrômetro fotoacústico;

I_{abs} = intensidade de luz absorvida (W/cm^2) pela amostra no comprimento de onda λ ;

η = fator de eficiência das conversões não radiativas dentro da amostra devido à absorção de luz.

Assim, o sinal fotoacústico é proporcional à absorção de luz pela amostra e depende das propriedades térmicas dela.

Nota-se que o sinal fotoacústico aumenta linearmente com a intensidade da luz incidente na amostra. Assim, é vantajoso usar uma fonte de luz intensa e um monocromador de alta saída de luz (numero f baixo). A função do monocromador é tornar a luz da lâmpada de xenônio, que é de emissão de faixa larga, monocromática. O monocromador é da "Thermo Jarrel Ash Corporation", modelo 82-497. Ele possui razão focal $f/3,8$ e comprimento focal 275 mm, equipado com três redes de difração: uma para o ultravioleta, com 2400 sulcos/mm, "blaze" a 260 nm e dispersão de 1,5 nm/mm, para ser utilizada na região 200-450 nm; a segunda para o visível, com 1200 sulcos/nm, *blaze* a 520 nm e dispersão 3,0 nm/mm, para ser usada na região 380-900 nm; e a terceira para o infravermelho próximo, com 300 sulcos/nm, *blaze* a 2,0 μm e dispersão 12,0 nm/mm, para ser utilizada na região 1,3-3,6 μm . Estabelecemos 1,0 nm para a fenda de saída do monocromador, utilizando a rede de difração para o visível, correspondendo a uma resolução de 3 nm.

O "*chopper*" para modular a luz é "EG&G-PARC", modelo 194A. Ele é de natureza eletromecânica, possuindo ajuste de velocidade. Desta forma, possibilita ajustar a frequência de modulação da luz. Trocando-se o disco com as fendas para a passagem da luz, podemos conseguir uma faixa de variação de frequência de 3 a 500 Hz aproximadamente. O "*chopper*" pode ficar situado tanto

na frente como atrás do monocromador. As fibras óticas são utilizadas para a duplicação do feixe de luz e para levá-lo até as células fotoacústicas.

São utilizados dois "*lock-in*": um da "Stanford Research Systems", modelo SR 530, e outro da EG&G-PARC, modelo 5210. Esses amplificadores "*lock-in*" possuem pré-amplificador interno. O microcomputador usado é um compatível com o IBM PC-XT, conectado a uma impressora Epson, modelo "Apex 80", para a reprodução dos espectros obtidos. O sinal do "*lock-in* EG&G-PARC" entra no SRS para usar o interfaceamento deste com o microcomputador. O "*lock-in* SRS" converte os dois sinais analógicos vindos das células, depois de amplificados, em sinais digitais que entram simultaneamente no microcomputador. Este faz a divisão do sinal vindo da amostra pelo da referência, tirando, assim, do espectro fotoacústico da amostra o espectro de emissão da lâmpada. Desta maneira, o espectro da amostra já sai normalizado. O microcomputador controla, também, o motor de passo "Astrosyn da Minebea Company Ltd.", tipo 23PM-C406, através de um "*driver*" apropriado, ligado a uma porta digital dele. O motor de passo, acoplado ao monocromador, é necessário para varrer todo o espectro na região que se quer trabalhar. Os espectros obtidos podem ser gravados tanto no disco rígido ("*Winchester*") do microcomputador, como em disquetes, para posterior visualização dos espectros ou para se fazer cálculos matemáticos com eles, como, por exemplo, suavização dos espectros, soma, subtração, multiplicação ou divisão de um espectro por outro, média de vários espectros, etc.

As células fotoacústicas possuem microfones de eletreto, "*piezoelétricos*". o microfone capta o sinal acústico proveniente da variação periódica de pressão dentro da célula. O sinal acústico é coletado e amplificado pelo "*lock-in*". A função deste é amplificar sinais débeis e superpostos a ruídos elétricos. A amplificação se dá com base no sinal de referência vindo do

"chopper", ou seja, somente os sinais que possuem a mesma frequência de modulação da luz (devida ao "chopper") são amplificados pelo "lock-in". Assim, a maior parte do ruído elétrico, que está superposto ao sinal que se quer amplificar, é desprezado pelo "lock-in", que também é sensível à fase do sinal. Esta representa a defasagem que existe entre a luz incidente na amostra e o sinal fotoacústico coletado pelo "lock-in".

Outra maneira utilizada para minimizar os ruídos elétricos, além da utilização dos amplificadores "lock-in", é o cálculo do valor médio das medidas feitas pelo sistema de aquisição de dados. Esse cálculo é feito pelo microcomputador que comanda o sistema. A aquisição de dados pelo microcomputador é através de uma porta digital ligada ao "lock-in". Para cada ponto plotado no espectro, pode-se escolher o número de médias por ponto. Por exemplo, se o número de médias por ponto é igual a 50, o microcomputador adquire 50 dados por vez, calcula o valor médio dessas leituras e plota o ponto no espectro, que pode ser visualizado no monitor de vídeo acoplado a ele. Quanto maior o número de médias por ponto, mais devagar o espectro é varrido, devido ao aumento no tempo gasto pelo microcomputador para adquirir dados e realizar as médias. Desta forma, quando o sinal estiver fraco e ruidoso, deve-se aumentar o número de médias por ponto adquirido.

O sistema de aquisição de dados é controlado pelo "software" "Programa de Aquisição de Dados", desenvolvido pelo grupo de ótica do DFCM/IFQSC/USP. Esse programa fornece, também recursos para o usuário definir os passos executados pelo motor de passo entre um ponto adquirido e outro; o número de pontos adquiridos entre os limites da região espectral escolhida; o número de portas digitais lógicas (se forem definidas três portas, o espectro obtido é normalizado); a amplitude máxima do gráfico, isto é, do espectro fotoacústico; sentido da obtenção do espectro (se do menor para o maior

comprimento de onda e vice-versa) e a constante de tempo do motor de passo, que representa o tempo de espera do programa, depois de o motor de passo ter girado, para haver nova aquisição de dados. A constante de tempo do motor de passo deve ser definida com base na constante de tempo do filtro passa-baixa do "lock-in". Essa constante tem que estar relacionada com o tempo necessário para haver integração do sinal pelo "lock-in". Os pontos de cada espectro adquiridos com o nosso espectrômetro fotoacústico foram obtidos a cada 0,97 nm, correspondendo a 14 voltas exatas do motor de passo.

Depois de corrido o espectro, o programa fornece vários recursos para visualização dele, tais como: visualização em separado do espectro não normalizado e o espectro de emissão da lâmpada, ou, então, o espectro normalizado; suavização matemática dos espectros; acesso aos pontos dos arquivos de dados; impressão dos espectros em folha de papel; etc.

O espectrômetro fotoacústico utilizado em nosso trabalho é um feixe duplo, com duas células fotoacústica, uma contendo a amostra e a outra, um absorvedor negro, esta última servindo para a obtenção do espectro de emissão da lâmpada, para a normalização dos espectros obtidos. A Figura A.3.1. mostra o diagrama do espectrômetro fotoacústico.

A lâmpada de xenônio é da "Oriental Corporation", modelo 66021, de 450W, utilizando um "photofeedback", para manter constante a sua emissão, e uma fonte de potência reajustável até 1 KW. Regulamos a potência em 440W.

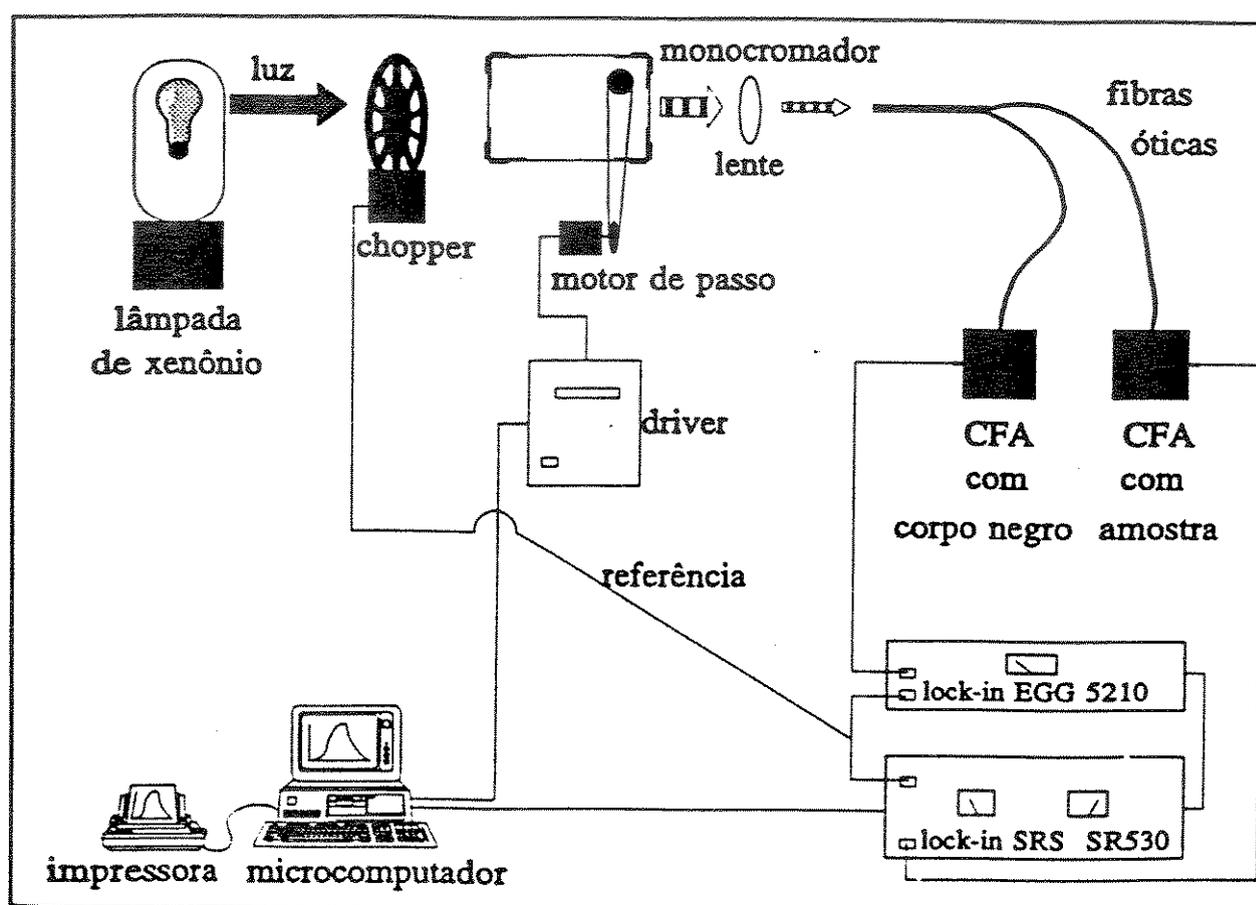


Figura A.3.1. Diagrama do espectrômetro fotoacústico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. RALDENES, E. - Coordenador, "Álcoolquímica" do CNP, Brasília, (1980).
02. DAMASCENO, V. - **Química e Derivados**, 254 (1988) 12.
03. GABELICA, Z.: GUTH, J.L., **Angew. Chem. Ind., Ed. Engl.**, 86 (1989) 81.
KOLFE, T.J.G.; GORK, R.J.; KOKOTAINHO, G.T.; **J. Catal.**, 116 (1989) 252. MEAGHEN, A.; NAOR, V.; SZOSTANK, R. e **Zeolitas**, (1988) 3.
04. McINTOSK, R. J. e SEDDON, D., **App. Catal.**, 6 (1983) 307, VEDRINE, J.; **J. Catal.**, 73 (1982) 147. KAEDING, W.W. e BUTTER, S. A., **J. Catal.**, 61 (1980) 158.
05. GUTH, J.L.; CAULLET, P., **J. Chim. Phys.**, 86 (1986) 155.
06. CIAMBELLI, P.; CORBO, P.; LIBERTI, L.; LOPES, A. e PORCELLI, C., **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 24 (1985) 539.
07. HAEGH, G. S., **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 24 (1985) 605.
08. ZHUKOBORSKY, **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 24 (1985) 547.
09. WARD, J. W., **ACS. Monograph.**, 171 (1976) 118.
10. MORTIER, W. J. e SHOONHEIDHT, R.A., **Prog. Solid St. Chem.**, 16 (1985) 1.
11. KAEDING, W.W., **U. S. Patent** 4.067.920, (1978).

12. COTTON, F. A. e WILKINSON, G., **Advanced Inorganic Chemistry**, John Wiley & Sons, New York, 1966, p.103.
13. ZHDANOV, S. P. e SAMULEVICH, N. N., **Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites**, London, 1980, p.75.
14. SUBOTIC, B. e BRONIC, J., **Preprints of Poster Papers, 7th International Zeolite Conference**, Tokyo, (1985) 54.
15. KOSTASTHANE, A. N.; SHIRALKAR, V. P.; HEGDE, S. G. e KULKARNI, S. B., **Zeolites**, **6** (1986) 253.
16. CRONSTED, A., **Adad. Handl. Stockholm.**, **18** (1756) 10.
17. McBAIN, J. W., **Sorption of Gases and Vapors by Solids**. Routledge and Sons, London, 1932, p.5.
18. DYBOWSKI, C.; LICHTER, R.L., **NMR Spectroscopy Techniques**, USA, Marcel Dekker, Inc., New York, 1987, p.5.
19. JOVANOVIC, N.; SKALA, D.; MARJANOVIC, M.; STANKOVIC, N. e ZERARKA, T., **Stud. Surf. Sci. Catal.**, **24** (1985) 653.
20. BARRER, R.M., **J. Soc. Chem. Ind.**, **64** (1945) 130.
21. BARRER, R.M., **U. S. Patent 2.306.610** (1942).
22. BARRER, R.M., **Nature**, **164** (1949) 112.
23. MILTON, R. M., **U. S. Patent 2.882.243** (1959).
24. MILTON, R. M., **U. S. Patent 2.882.244** (1959).

25. MILTON, R. M., **U. S. Patent** 728.057 (1958).
26. PLANK, C. J.; ROSINSKI, J. e RUBIN, M. K. - **U. S. Patent** 4.175.144 (1979).
27. ARGAUER, R. J. e LANDOLT, G. R., **U. S. Patent** 3.702.886, (1972).
28. INUI, T. e OKAZUMI, F., **J. Catal.**, **90** (1984) 366.
29. KAEDING, W.W. e BUTTER, S. A., **Appl. Catal.**, **6** (1983) 307.
30. NUNAN, J. e CUNNINGHEM, J., **J. Catal.**, **87** (1984) 77.
31. KAEDING, W.W.; CHU e YOUNG, L. B., **J. Catal.**, **67** (1981) 159.
32. YOUNG, L. B.; BUTTER, S. A. e KAEDING, W. W., **J. Catal.**, **76** (1983) 418.
33. INUI, T.; MATSUDA, H.; YAMASE, O.; NAGATA, H.; FUKUDA, K.; UKAWA, T. e MIYAMOTO, A., **J. Catal.**, **98** (1986) 491.
34. CHU, C. T.W.; CHANG, C. D.; **J. Phys. Chem.**, **89** (1985) 1569; CHU, C.T.W.; KUEL, G. H.; LAGO, R. M.; CHANG, C. D.; **J. Catal.**, (1985) 93.
35. SIMMONS, D.K.; SZOSTAK, R.; AERAWAL, P. K.; THOMAS, T. L., **J. Catal.**, **106** (1987) 237.
36. a. LIN, D. H.; CONDURIER, G.; VEDRINE, J. C.; **Stud. Surf. Sci. Catal.**, **49B** (1989) 1431; b. BORADE, R. B.; HALGERI, A. B.; RAO, T. S. R. P.; **Stud. Surf. Sci.**, **28** (1986) 851.
37. BALL, W. J.; BARRI, S. A. I.; CARTLIDGE, S.; MAUNDERS, R. M. e WALKER, D. W., **Stud. Surf. Sci. Catal.**, **28** (1986) 951

38. BORADE, R. B., *Zeolites*, **7** (1987) 398.
39. STENCEL, J. M.; RAO, V. U. S.; DIEHL, J. R.; RHEE, K. H.; DHERE, A. G. e DEANGELIS, R. J., *J. Catal.*, **84** (1983) 118.
40. SZOSTAK, R.; NAIR, V., *Energy Res. Abstr.*, **15** (1990) 13.
41. INUI, T.; MIYAMOTO, A.; MATSUDA, H.; NAGATA, H.; MAKIMO, Y.; FUKUDA, K. e ORAZUMI, F., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28** (1986) 859.
42. INUI, T.; MATSUDA, H.; YAMASE, O.; NAGATA, H.; FUKUDA, K. e MAYAMOTO, A., *J. Catal.*, **98** (1986) 491.
43. CHEN, N. Y. e GARWOOD, W. E. - *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **3** (1972) 702.
44. IRELAND, H. R.; REDINI, C.; RAFF, A. S. e FAVA, L., *Hydrocarbon Proc.*, **58** (1979) 119.
45. SZOSTAK, R.; NAIR, V.; SIMMONS, D. K.; THOMAS, T. L.; KUVADIA, R.; DUNSON, B. e SHIEH, D. C., *Innovation in Zeolite Materials Science*, GROBET, P. J., Ed., Elsevier, Amsterdam, 1989, p.403.
46. NAIR, V.; SZOSTAK, R.; AGRAWAL, P. K. e THOMAS, T. L., *Catalysis* (1987), WARD, J. W., Ed., Elsevier, Amsterdam, 1988, p.209.
47. ZULFUGAROV, Z. G.; SULEIMANOV, A. S. e SAMEDOV, C. H. R., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **18** (1984) 167.
48. ANDERSON, J. R. e TSAI, P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987) 1435.

49. NOTARI, B., **Innovation in Zeolite Materials Science**, GROBET, P. J., Ed. Elsevier Amsterdam, (1989) 413.
50. BRECK, D. W. - **Zeolite Molecular Sieves**, JOHN WILEY & SONS, New York, 1984, p.771.
51. SMITH, J. V., **Amer. Mineral Soc. Spec. Paper**, 1 (1963) 281.
52. RUREN, X. e WENQIN, P. - **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 24 (1985) 27.
53. BORADE, R. H.; HALGER, A. B.; PRASADA RAO, T. S. R. - **Proceeding of the 7th International Zeolite Conference**, (1986) 851.
54. GUTH, J. L.; KESSLER, H.; WEY, R.; FAUST A. C., **F. R Patent** 2.582.639 (1986).
55. CHU, P., **U. S. Patent** 4.120.910 (1978).
56. CHESTER, A. W. e Chu, Y. F., **U. S. Patent** 4.350.835 (1982).
57. DAVE, D.; HALL, A.; HAROLD, P., **Eur. Patent Appl.** 50021 (1982).
58. LOEWENSTEIN, W., **Am. Mineral**, 39 (1954) 92.
59. BUTTER, S. A. e KAEDING, W. W., **Patent** 3.965.209 (1976).
60. BUTTER, S. A., **Patents** 3.979.472 (1976) e 4.007.231 (1977).
61. IONE, K. G.; VOSTRIKOVA, I. A.; PETROVA, A. V. e MASTYKHIN, V. M., **"Structure and Reactivity of Modified Zeolites"**, Elsevier, Amsterdam, 1984, p.151.

62. TARAMASSO, M.; PEREGO, G. e NOTARI, B., **Proceedings of the 5th International Conference of Zeolites**, London, (1980) 40.
63. KLIER, K. e RALEK, M., **J. Phys. Chem. Solids**, **29** (1968) 95.
64. BARRER, R. M. e STUART, W. I., **Proc. Roy. Soc., London**, **249A** (1959) 464.
65. MEYER, W. M. - **Molecular Sieves**; Society of Chemical Industry, London, 1968.
66. DEROUANE, E. G. - **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 1984, p.1.
67. FLANIGEN, E. M.; BENNETTE, Y. M.; GROSE, R. W.; COHEN, J. P.; PATTON, R. L. e KIRCHNER, R. M. **Nature**, **271**, (1978) 512.
68. BABU, G. P., HEDGE, S. G.; LAWTON, S. L. & MEIER, W. M. **J. Catal.**, **81** (1983) 471.
69. OLSON, D. H.; KOKOTAICO, G. T.; LAWTON, S. L. & MEIER, W. M. **J. Phys. Chem.**, **85** (1981) 2238.
70. OLSON, D. H.; HAAG, W. O.; LAGO, R. M. - **J. Catal.**, **61** (1980) 390.
71. KOKOTAICO, G. T.; LAWTON, S. L.; OLSON, D. H. - **Nature**, **272** (1978) 437.
72. KONINGSVELD, H.; VAN JANSEN, J. C.; VAN BEKKUM, H.; **Zeolites**, **9** (1989) 253.
73. WU, E. L.; LAWTON, S. L.; OLSON, D. H.; ROHRMAN, J. A. C.; KOKOTAICO, G. T., **J. Phys. Chem.**, **83** (1979) 2777.

74. NAKAMOTO, H. e TAKAHASHI, H. - **Chem. Lett.**, (1981) 1013.
75. FRILETTE, V. J.; HAAG, W. O. e LAGO, R. M., **J. Catal.**, **70** (1981) 237.
76. DEROUANE, E. G.; **Zeolite: Science and Technology**, Nato ASI Series, Martins Nijhoff Publishers, the Hague, 1984, p.83.
77. CSICSERY, S. M. et alii - **Zeolites** **4** (1984) 32.
78. VENNUTO, P. B. e LANDIS, P. S. - **Adv. Catal.**, **18** (1968) 258.
79. WENDER, I., **Catal. Rev. Sci. Eng.**, **26** (1984) 303.
80. WHAN, D. A. - **Chem. Britain**, **17** (1985) 532.
81. KASANSKY, V. B., Structure e reactivity of modifiold Zeolites, JACOBS, P. A., Ed., Elsevier, Amsterdam, 1984.
82. NUNAN, J.; CRONIN, J. e CUNNINGHAM., **J. Catal.**, **87** (1984)77.
83. MORGAN, C. R.; WARNER, J. P. e YURCHAK, **Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.**, **20** (1981) 185. TANABE, K. Academic Press, New York (1970). FORNI, F. **Catal. Rev.**, **8** (1973) 69.
84. WARD, J. W., **A. C. S. Monograph**. 171 (1976) 118.
85. SAYED, M. B.; AUROUX, A. e VEDRINE, J. C., **J. Catal.**, **116** (1989) 1.
86. BOLTON, A. P. - **Molecular sieves zeolites**, in. ANDERSON, R. B. (Ed.) - **Experimental methods in catalitic research**, New York, Academic Press, **2** (1976) 1.

87. BRECK, D. W. e SKEELS, G. W. - **ACS 40 Symp. Ser.**, American Chemical Society, (1977) 271.
88. JACOBS, P. A. - **Carboniogenic, Activity of Zeolites**, Elsevier, Amsterdam, 1977, p.115.
89. COUGHLAN, B. B.; CARROLL, W. M. e NUNAN, J. - **J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1** (1983) 281.
90. CHEN, N. Y. e GAREOOD, W. E. - **Catal. Rev. Sci. Eng.**, 28 (1986) 185.
91. OLSON., D. H. e HAAG, O. - **ACS Symp. Ser. 248** (1984) 275.
92. DATKA, J.; POWAWARSKA, Z.; RAKOCZY, J. e SULIOWSKI, B. **Zeolites**, 8 (1988) 199.
93. YASHIMA, T.; SAKAGUCHI, Y. e NAMBA, S. - **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 7 (1981) 739.
94. CONDURIER, G. e VEDRINE, J. C., **Pura e Appl. Chem.**, 58 (1986) 1389.
95. BEZOUHANOVA, C. **Appl. Catal.** 21 (1986) 149.
96. PAPARATTO, G. **J. Catal.**, 15 (1987) 149.
97. WUNDER, F. A.; LEUPOLD, E. I. , **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.**, 19 (1980) 126.
98. CHANG, C. D., **Catal. Rev. Sci. Eng.**, 25 (1983) 1.
99. KAEDING, W. W. e BUTTER, S. A., **J. Catal.**, 61 (1980) 158.

100. VEDRINE, J. C.; AUROUX, A.; DEJAIFVE, P.; DUCARME, V.; HOSER, H. e SHOU, S., **J. Catal.**, **73** (1982) 147.
101. Netherlands, Mobil Oil Corp. **Patent 160**, 787 (1968)
102. DEROUANE, E. G. e GABELICA, Z., **J. Solid State Chem.**, **64** (1986) 296.
103. BARRER, R. M. - **Hidrothermal Chemistry of zeolites**, 1ª. Ed., N.Y., Academic Press, New York, 1982, p.360.
104. CHÃO, K. J.; CHEN, M. S., **J. Chem. Soc., Faraday Trans., I**, **77** (1981) 547.
105. MOSTOWICZ, R. e SAND, L. B. - **Zeolites**, **2** (1982) 143.
106. ERDEM, A. e SAND, L. B. - **J. Catal.**, **60** (1979) 241.
107. NAKAMOTO, H. e TAKAHASHI, H. - **Chem. Lett.**, (1981) 1739.
108. KULKARNI, S. B. et alii - **Zeolites**, **2** (1982) 313.
109. HOU, L. Y. e SAND, L. B. - **Proc. 6th Int. Zeolites Conf.**, (1983) 887.
110. ILER, R. K. - **The Chemistry of silica**: 1ª. Ed., John Wiley & Sons, New York, 1979, p.866.
111. DEROUANE, E. G.; DETREMMERIE, S.; GABELICA, Z.; BLOM, N. **Appl. Catal.** **1** (1981) 201.
112. BARRER, RM. - **Stud. Surf. Sci. Catal.** **24**, Ed. Elsevier, (1985) 1.

113. LE PAGE, J. F. - **Applied heterogeneous catalysis: Design - manufacture - use of solid catalysis**, Technip, Paris, 1987, p.515.
114. HONGYUAN, L. - **Stud. Surf. Sci. Catal.** 24, Ed. Elsevier, (1985) 89.
115. GAAG, F. J. ; JANSEN, J. C. and BEKKUM, H. - **Appl. Catal.** 17 (1985) 261.
116. DEBRAS, G. - **Zeolites** 5 (1986) 369.
117. HAZEL, F.; SCHOCK, R. U. e GORDON, M., **J. Am. Chem. Soc.**, 71 (1989) 2256.
118. SZOTAK, R. e THOMAS, T. L., **J. Catal.**, 100 (1983) 555.
119. GUTH, J. L.; KESSER, H.; WEY, R. e FAUST, A. C., **Fr. Patent** 85, 07978.
120. PORTER, R. A. e WEBER, W. J., **J. Inorg. Nucl. Chem.** 33 (1971) 2443.
121. GUTH, J. L.; KESSLER, H. WEY, R.; **Stud. Surf. Sci. Catal.** 28 (1986) 121.
122. PATARIN, J.; KESSLER, H. e GUTH, J. L., **Zeolites**, 10 (1990) 674.
123. GUTH, J. L.; KESSLER, H.; HIGEL, J. M.; LAMBLIM, J.M.; PATARIN, J.; SEIVE, A.; CHEZEAU, J. M. e WEY, R.; **ACS Symp. Ser.** 398 (1989) 176.
124. GHOSH, K. A. e KYDD, R. A., **Zeolites**, 10 (1990) 769.
125. CANNINGS, F. R., **J. Phys. Chem.** 72 (1968) 4691.

126. GHOSH, A. K. e CURTHOYS, G., **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, 79 (1983) 805.
127. BOXHOORN, G.; SUDMEIJER, O.; VAN KASTEREN, P. H. G., **J. C. S. Chem. Commun.**, (1983) 1416.
128. GROENEN, E. J. J.; KORTBECK, A. G. T. G.; MACKAY, M. and SUDMEIJER, O., **Zeolites**, 6 (1986) 403.
129. GABELICA, Z.; NAGY, Z. B.; BODART, P.; DEWAELE, N. e NASTRO, A., **Zeolites**, 7 (1987) 67.
130. NAGY, J. B.; BODART, P.; DEROUANE, E. G.; GABELICA, Z.; MASTRO, A. **Proc. 7th Int. Zeol. Conf.**, Tokyo, (1986) 231.
131. DAY, F. Y.; SUZUKI, M.; TAKAHASHI, H. e SAITO, Y., **Proc. 7th Inter. Zeolite Conf.**, Tokyo, (1986) 231.
132. HAYHURST, D. T. **ACS Symp. Ser. 368** (1988) 277.
133. CREA, F.; NASTRO, A.; NAGY, J. B.; AIELLO, R. - **Zeolites**, 8 (1988) 262
134. GHAMAMI, M. e SAND, L.B. - **Zeolites**, 3(1983) 155.
135. ROLLMANN, L. D. e VALYOCSIK, E. W. - **U. S. Patent. 4. 205. 053** (1980).
136. NASTRO, A.; COLELLA, C. e AIELLO, R. - **Stud. Surf. Sci. Catal. 24** (1985) 39.
137. NARITA, E. - **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, 24 (1985) 507.

138. CHANG, K. L.; TASI, T.C.; CHEM, M. S. e WANG, I., **J. Chem. Soc. Farad. Trans. I**, 77 (1981) 547.
139. MOSTOWICZ, R. e BERAK, J. M., **Stud. Surf. Sci. Catal.** 24 (1985) 65.
140. CHON, K.; AHN, B. J. e PARK, S. E., **Proc. 8th Int. Congr. Catal.** (1984) 555.
141. MARCILY, C. - **Revue de l'Institut François du Petrole, França**, 39 (1984) 189.
142. EGERTON, R. F., **Electron energy loss spectroscopy**, Plenum Press, 1986.
143. SCOTT, V. D. e LOVE, G., **Quantitative Electron - Probe Microanalysis**, Ellis Horwood, London, 1983.
144. REED, S. J. B. - **Electron Microprobe Analysis**, Cambridge University Press, Cambridge, 1975.
145. GOODHEW, P. J., **The transmission Electron Microscope, Engineering Materials Software Series**, Institute of Metals, London, 1987.
146. ADAMSON, A. W.; **Physical Chemistry of Surface**, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1976.
147. POWELL, C., **J. Surf. Int. Anal.**, 10 (1987) 349.
148. TOUCAARD, **Surf. Int. Anal.**, 8 (1986) 257.
149. STROHMEIR, B. R. e HERCULES, D. M., **J. Catal.**, 86 (1984) 266.
150. WAGNER, C. D.; GALE, L. H. e TAYMOND, R. H., **Anal. Chem.**, 51 (1979) 466.

151. BRIGGS, D. - Ed. **Handbook of X-Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy**, Heyden, London, 1977, p.390.
152. MAUGÉ, F. - **Contribution a l'étude du vieillissement structural des catalyseurs zeolitiques de craquage**, Tese de Doutorado, Universidade Claude Bernard, Lion I, França, (1984) 141.
153. BRECK, D. W. e SKEELS, G. W. - **5th Int. Conf.**, Napoles (1980) 335.
154. BRUNAUER, S. e EMMETT, P. W. e TELLER, E. - **J. Am. Chem. Soc.**, **60** (1938) 309.
155. CONDURIER, G.; NACCACHE, C. e VEDRINE, J. C. - **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, (1982) 1413.
156. COOK, J. D. e THOMPSON R. W. - **Zeolites**, **8** (1988) 322.
157. BRONIC, J.; SUBOTIC, B.; SMITH, I.; DESPOTOVIC, L. A.; **Stud. Surf. Sci. Catal.**, **37** (1988) 107.
158. CIRIC, J. - **J. Colloid and Interf. Sci.**, **28** (1968) 315.
159. WARZYWODA, J.; EDELMAN, R. D. e THOMPSON, R. W. - **Zeolites**, **9** (1989) 187.
160. FEOKTISTOVA, N. N. e ZHDANOV, S. P., **Zeolites**, **9** (1989) 136.
161. FRANKLIN, K. R. e LOWE, B. M., **Zeolites**, **8** (1988) 501.
162. VANGHAN, D. W., **Properties e Applications of Zeolites**, Soc. Chem. Ind., London, 1980.
163. ULKU, S. e MOVELI, M., **Stud. Surf. Sci. Catal.**, **49B** (1989) 511.

164. JUNG, D.; KHELIFA, N.; LAVEMANN, E. e SILMANN, R., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **24** (1985) 555
165. HAEBERLEN, U., *High Resolution NMR in Solids: selective averaging*, Academic Press, New York, 1976.
166. DYBOWSKI, C.; LICHTER, R. L., *NMR Spectroscopy Techniques*, Marcel Dekker, New York, 1987.
167. GOLDSTEIN, J. I.; NEWSBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; FIORI, C. e LIFSHIN, E., *Scanning electron microscopy and x-ray analysis*, Plenum Press, London, 1981.
168. ROSENCWAIG, A. e GERSHO, A., *J. Appl. Phys.*, **47** (1976) 64.
169. ABRAGAM, A. e BLEANEY, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford Press, Londres, 1970.
170. BELL, R. G.; JACKSON, R. A. e CATLOW, C. R. A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1990) 782.
171. KONINGSVELD, H., JANSEN, J. C. e BEKKUN, H., *Zeolites*, **10** (1990) 235.
172. DEROUANE, E. G.; MESTEDAGH, M. e VIELVOYE, L., *J. Catal.* **33** (1974) 169.
173. HEMIDY, J. F.; DELAVENNAT, F. e CORNET, D., *J. Chime. Physique*, **70** (1973) 1716.
174. BORADE, R. B.; ADNOT, A. e KALIAGUINE, S., *J. Cat.*, **126** (1990) 26.

175. STENCEL, J. M.; DIEHL, J. R.; DOUGLAS, L. J.; SPITLER, C. A.; CRAWFORD, J. E. e MELSON, G. A., *Colloids Surf.*, **4** (1982) 337.
176. CICHOCKI, A.; LASOCHA, W.; MICHALIK, M.; SAWLOWICZ, Z. e BUS, M., *Zeolites*, **10** (1990) 583.
177. CHUANG, T. J.; BRUNDLE, C. R. e RICE, D. W., *Surf. Sci.*, **59** (1976) 413.
178. CHIN, R. L. e HERCULES, D. M., *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 360.
179. PATARIN, J.; RESSLER, H. e GUTH, J. L., *Zeolites* **10** (1990) 674, GABELICA, Z.; NAGY, J. B. e BOUDART, P., *Thermochimica Acta*, **93** (1985) 749; CHOUDHARY, V. R. e SINGH, A. P., *J. Catal.* **94** (1985) 573.
180. GAMERO, P.; ZARATA, R.; BERMUDEZ, O. - *Anais do 11^o. Simp. Iberoam. Catal.*, México (19680) 1289.
181. FLANIGEN, E. M.; KHATAMI, H., e SZYMANSKI, H. A. *Adv. Chem. Ser.* **101**, (1972) 514.
182. CULLITY, B. D. - *X-ray diffraction*, 2.ed., Addison - Wesley, Massachussets, 1972, p.514.
183. SHOLLE, K. F. M. G. J. - *Appl. Catal.* **17** (1985) 233.
184. GABELICA, Z.; DEBRAS, G. e NAGY, B. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **19** (1984) 113.
185. SZOSTAK, R. and THOMAS, T. L., *J. Catal.*, **101** (1986) 546.

186. SZOSTAK, R. e THOMAS, T. L., *J. Catal.*, **100** (1986) 555.
187. NAGY, J. B.; GABELICA, Z. e DEROUANE, E. G., *Zeolites*, **3** (1983) 43.
188. BRUNNER, E.; ERNEST, H.; FREUDE, D.; HUNGER, M.; KRAUSE, C. B. e PRAGER, D., *Zeolites*, **9** (1989) 282.
189. GABELICA, Z.; NAGY, B.; BODART, J. e DEBRAS, G., *Chem. Lett.*, (1984) 1059.
190. KLINOWSHI, J.; CARPENTER, T. A. e GLADDEN, L. F.; *Zeolites*, **7** (1987) 73.
191. FYFE, C. A., STROBL, H.; KOKOTAILO, G. T., KENNEDY, G. J. e BARLOW, G. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 3373.
192. SINGER, L. S.; STAMIREN, D. N., *J. Chem. Phys.*, **42** (1965) 3299.
193. KHARLAMOV, G. V.; ROMANNIKOV, V. I.; KUZNETOV, V. I. ANUDRIENKO, V. F. *Kinetika i Kataliz*, **30** (1989) 1182.
194. KUCHEROV, A. V. e SLINKIN, A. A., *Kinetika i Kataliz.*, **30** (1989) 184.
195. HUANG, M., THESIS Ph.D., University of Auckland, Auckland, (1987).
196. KUCHEROV, A. V. e SLINKIN, A. A., *Zeolites*, **7** (1987) 38.
197. MORTIER, W. J., *Compilation of Extra Framework Sites in Zeolite*, Butterworths, Guilford, 1982.
198. HEILBRON, M. A. e VICKERMAN, J. C., *J. Catal.*, **33** (1974) 434.

199. ITON, L. E.; CHOI, I.; DESJARDINS, J. A. e MARONI, V. A., *Zeolites*, **9** (1989) 535.
200. BATEST, T., *Ligand Field Theory and Absorption Spectra of Transition Metal Ions in Glass, Modern Aspects of the Vitreous State*, J. D. Mackenzie, Ed., Butterworths, London, **2** (1962) 195. BRENDAN, C. J. *Coll. Int. Sci.*, **74** (1980) 136, ANDERSON, J. H., *J. Catal.*, **28** (1973) 76.
201. BALL, W. J.; DWYER, R. J.; GARFORTH, A. A. e SMITH, W. J., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **28** (1986) 137.
202. BERAN, S.; JIRU, P. e WCHTEROVA, *Zeolites*, **2** (1982) 252; KUCHEROV, A. V. e SLINKIN, A. A., *Zeolites*, **8** (1988) 110; KUSTOV, L. M.; KAZANSKY, V. B. e RATNASAMY, P., *Zeolites*, **7** (1987) 79.
203. KLIER, K.; KELLERMAN, R. e HUTTA, P. J., *J. Chem. Phys.*, **61** (1974) 4244
204. HOSER, H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, **70** (1974) 665.
205. COTTON, F. A. e WILKINSON, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1982, p.725.
206. CHE, M. e GIAMELLO, E. *Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford Press, Londres, 1990.
207. SLICHTER, C. P. *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, Berlin, 1980.
208. ABRAGAM, A. e BLEANEY, B. *Electron Paramagnetic Resonance of transition Ions*, Oxford Press, Londres, 1970.