

Grupo de
Peneiras
Moleculares
Micro- e
Mesoporosas

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Depto. Química Inorgânica

**“Preparação de MCM-22
em sistemas Estático e Agitado”**

Dissertação de Mestrado

Ana Lúcia Santos Marques

Orientadora: Heloíse de Oliveira Pastore

Campinas

Dez/2000

- Suporte financeiro: FAPESP -

"O heroísmo do trabalho

está em acabar cada tarefa"

Josemaría Escrivá.

**Dedico este trabalho aos meus pais, casal 20,
e a meus irmãos, Ana Cláudia e Ricardo.**

AGRADECIMENTOS

À Lolly, pela ajuda pessoal, pela amizade, e pela orientação do projeto que, para nós duas, durou não dois, mas cinco anos;

Aos professores da banca;

A todos os técnicos responsáveis pelas análises de caracterização, em especial à Helena, à Rachel, à Renata, à Luciane e à Sônia;

À Joice e ao Divino que me ajudaram quando precisei usar o laboratório de ensino;

Ao Giotto, e a UFSCar pelas análises feitas;

Ao Prof. José Luiz Monteiro;

A FAPESP pelo suporte financeiro;

Ao Prof. Baccan pela ajuda;

Aos amigos do grupo, os *GPMMM'etes*, que sempre ajudaram nem que fosse só com o sorriso;

Aos amigos do laboratório, em especial Alexandre e "Bichinho";

À Fabiana, técnica, pelos quebra-galhos;

Aos meus amigos de Brasília, que apesar de longe sempre me apoiaram e incentivaram, a presença deles fez muita falta;

Ao Joel, que é o responsável por tudo isso...;

Em especial à Erica, Tereza, Artur, Gustavo e Marcelo, que acompanharam tudo mais de perto.

À Ana e ao Pilha, à Lu e à Mari pela amizade incondicional;

Especialmente e com muito carinho ao William que esteve presente na fase mais difícil;

A Deus... não é preciso comentar...

Síntese do zeólito MCM-22 em sistemas estático e agitado.

Autora: Ana Lúcia Santos Marques

Orientadora: Profa. Dra. Heloíse de Oliveira Pastore

RESUMO

O zeólito MCM-22 foi desenvolvido por pesquisadores da Mobil em 1990. É um aluminossilicato com características de peneiramento molecular e com amplas aplicações em processos catalíticos devido a sua estrutura de dois sistemas de canais independentes.

Neste trabalho, estudou-se as condições reacionais de preparação deste zeólito utilizando um tratamento hidrotérmico estático e um tratamento hidrotérmico sob agitação. Variou-se também a basicidade, a diluição e a quantidade de direcionador utilizados no gel de síntese, assim como o envelhecimento ao qual é submetido. O MCM-22 foi obtido como fase pura em sistemas estático e agitado, no entanto, apenas sob algumas condições reacionais muito específicas.

Os materiais obtidos foram caracterizados. Pôde-se constatar que, independentemente do tipo de tratamento hidrotérmico utilizado, as características dos materiais obtidos são praticamente as mesmas, sendo diferente apenas a morfologia das partículas formadas, uma vez que ao se empregar um sistema agitado o material encontra-se desfolhado, e utilizando-se um sistema estático, obteve-se partículas em forma de anéis, cujas dimensões podem variar dependendo das razões molares dos reagentes empregados em sua síntese.

O MCM-22 foi também obtido com uma quantidade menor de alumínio do que aquela considerada viável pela literatura. Nesses casos, observou-se a contaminação do material com magadiíta e quenaiíta, silicatos lamelares pertencentes a uma mesma família.

Dessa forma, constatou-se a viabilidade da síntese do MCM-22 em sistema estático com um tempo de tratamento hidrotérmico mais curto que o que havia sido reportado e com as mesmas qualidades e características do material obtido em sistema agitado.

Static and dynamic synthesis of the MCM-22 zeolite

Author: Ana Lúcia Santos Marques

Supervisor: Heloíse de Oliveira Pastore

ABSTRACT

Zeolite MCM-22 was first synthesized by Mobil researchers in 1990. It is an aluminosilicate with molecular sieving characteristics and several applications in catalytic processes because of its two independent pore systems.

In this work we studied the synthesis conditions for this zeolite using either static or stirred hydrothermal treatment. The basicity, dilution, quantity of template and the temperature of ageing used in the reaction mixtures were varied. Zeolite MCM-22 was obtained using both systems (static and stirred) but only under very specific reactions conditions.

The products obtained were characterized. It was observed that independent of the type of the hydrothermal treatment used, the characteristics of the zeolites obtained were practically the same, only the morphology of the particles was different; in a stirred system the particles were as thin dispersed platelets and in a static system the particles were like rings with the dimensions varying with the molar ratio of the reagents used in its synthesis.

MCM-22 was obtained with less aluminum than that indicated in the literature. In these cases, we observed contamination of magadiite and kenyaite, members of a same family of hydrated silicates.

In that way, we indicate the possibility of MCM-22 synthesis in static systems with a shorter hydrothermal treatment than that reported in the literature, and with the same quality and characteristics of that one obtained with a dynamic hydrothermal treatment.

Ana Lúcia Santos Marques

Bacharel em Química pela Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

25 anos

1. FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

- 1998-2000 Mestrado em Química
Título: Síntese do zeólito MCM-22 em sistemas estático e agitado.
Orientadora: Prof. Dra. Heloíse de Oliveira Pastore.
Palavras-chave: Peneiras moleculares; Zeólitos; MCM-22.
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, São Paulo, Brasil.
- 1994 - 1998 Graduação em Química.
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, São Paulo, Brasil.

2. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

2.1 Trabalhos resumidos em eventos

- 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – Poços de Caldas (maio/2000)
“A contaminação por silicatos lamelares hidratados no MCM-22 preparado por síntese dinâmica”;
- 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – Poços de Caldas (maio/1999)
“Caracterização dos Zeólitos MCM-22 e MCM-49 obtidos estaticamente”;
- 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – Poços de Caldas (maio/1997)
“Preparação Estática do Zeólito MCM – 22”;
- 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – Poços de Caldas (maio/1996)
“Preparação do Zeólito MCM - 41 em Presença de Ácido Fluorídrico”.

2.2 Artigos completos publicados em periódicos

Marques, A.L.S.; Monteiro, J.L.F., Pastore, H. O., “Static crystallization of zeolites MCM-22 and MCM-49”, *Microporous Mesoporous Mater* 1999, 32, 131.

Rua Horácio Leonardi, 64 ap 62 – Barão Geraldo – Campinas – SP – cep:13085-560
Tel: (0xx19) 3788-3017 - e-mail: analu@iqm.unicamp.br

ÍNDICE

1. Introdução	1
1.1 – Zeólitos	1
1.1.1 – Características Gerais	1
1.1.2 – Síntese de zeólitos	3
1.1.3 – Modificações das propriedades dos zeólitos	5
1.1.4 – Classificação dos zeólitos	7
1.2 – Zeólito MCM-22	8
1.2.1 – Estrutura do MCM-22	8
1.2.2 – Estruturas isotípicas	11
1.2.3 – Derivados do zeólito MCM-22	14
1.2.4 – Síntese de MCM-22	16
2. Parte Experimental	18
2.1 – Preparação da mistura reacional	18
2.1.1 – Procedimento não-sistematizado	18
2.1.2 – Procedimento sistematizado	19
2.2 – Calcinação	19
2.3 – Caracterizações	20
2.3.1 – Difratomia de raios-X	20
2.3.2 – Espectroscopia na região do infravermelho	20
2.3.3 – Análise química	21
2.3.4 – Análise térmica	22

2.3.5 – Microscopia eletrônica de varredura	22
2.3.6 – Ressonância magnética nuclear	22
2.3.7 – Análise dos parâmetros texturais do material – ASAP	23
3. Resultados e Discussões	24
3.1 – Razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30	24
3.1.1 – Tratamento hidrotérmico estático	24
3.1.2 – Tratamento hidrotérmico dinâmico	47
3.2 – Razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 50	51
3.2.1 – Tratamento hidrotérmico estático	51
3.2.2 – Tratamento hidrotérmico dinâmico	67
3.3 – Razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 80	76
3.3.1 – Tratamento hidrotérmico estático	76
3.3.2 – Tratamento hidrotérmico dinâmico	87
3.4 – Amostras obtidas com 28 dias de tratamento hidrotérmico	91
3.5 – Microscopia eletrônica de varredura	108
3.6 – Análise textural	113
3.7 – Resumo das discussões	115
4. Conclusões	119
5. Referências Bibliográficas	120
Anexos	125
Anexo 1	127

Dissertação de mestrado – Ana Lúcia Santos Marques – Índice

Anexo 2	135
Anexo 3	139
Anexo 4	141

1. INTRODUÇÃO

1.1 Zeólitos

1.1.1 Características Gerais

Zeólito foi um termo utilizado para designar uma família de minerais naturais que apresentavam propriedades de troca iônica e dessorção reversível de água¹. O termo zeólito provém do grego *zeo* = que ferve, *lithos* = pedra, em alusão à característica de parecerem ferver quando aquecidos.² Muitos zeólitos ocorrem em depósitos sedimentares em várias áreas da superfície terrestre, havendo ainda a probabilidade de encontrá-los na superfície lunar.³ Hoje, o termo zeólito não é usado apenas para designar materiais naturais como também os seus análogos preparados em laboratório.

Os zeólitos são constituídos de um esqueleto cristalino formado pela combinação tridimensional de tetraedros TO_4 unidos entre si através de átomos de oxigênio dos vértices. A estrutura destes materiais apresenta canais e/ou cavidades de dimensões moleculares, nos quais podem encontrar-se cátions de compensação, moléculas de água e outros adsorbatos.

Esta estrutura microporosa faz com que os zeólitos apresentem uma superfície interna muito maior que a externa e permite a transferência de matéria entre o espaço intracristalino e o meio que o rodeia, limitada não somente pelo diâmetro dos poros (seletividade física) mas também pelas propriedades fisico-químicas do material (seletividade química-)¹. Por essa propriedade os zeólitos pertencem a uma família de materiais comumente chamados de peneiras moleculares.

Dependendo dos elementos presentes na estrutura, as peneiras moleculares podem ser denominadas como galossilicatos, ferrissilicatos, borossilicatos, galoaluminofosfatos, aluminofosfatos, germanoaluminofosfatos, etc. O termo zeólito, por sua vez, é utilizado apenas em relação aluminossilicatos, ou seja, os tetraedros TO_4 que formam a estrutura, são constituídos apenas por átomos de silício ou de alumínio. Sendo o alumínio um elemento trivalente, os tetraedros AlO_4^- induzem cargas negativas na estrutura (Figura 1) as quais são neutralizadas por cátions de compensação. Estes cátions junto com moléculas de água ocupam o espaço intracristalino destes aluminossilicatos.

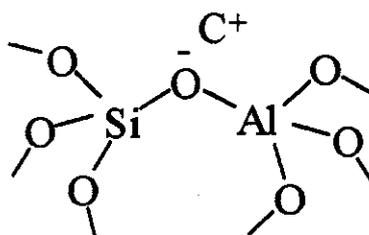


Figura 1: Representação de uma rede de aluminossilicato, com o cátion de compensação C^+ .

O arranjo espacial contínuo dessas estruturas pode ser visualizado através da existência de unidades secundárias, originadas da união dos tetraedros TO_4 . Alguns autores propõem que essas unidades, (Figura 2) já estariam presentes no gel de síntese, enquanto outros discordam.^{1,4}

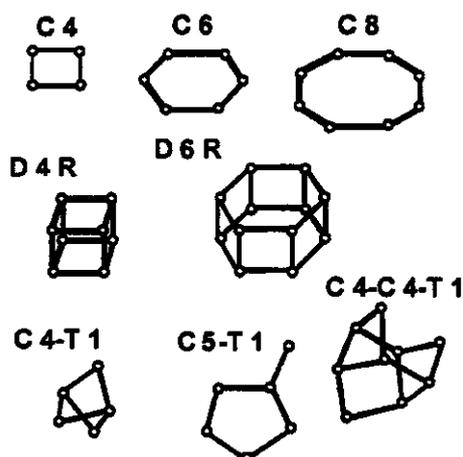


Figura 2: Unidades secundárias de construção.¹

A estrutura de um zeólito define, em grande parte, sua possível aplicação industrial tanto em processos físicos de separação e purificação, quanto em processos químicos de refinamento.¹ Por isso torna-se tão importante a elucidação das estruturas dos materiais³. As aplicações destes materiais incluem separação por adsorção, catálise de reações envolvendo hidrocarbonetos, além de poderem ser usados como suporte de catalisadores. Estes processos são o resultado do efeito de peneiramento molecular de reagentes e produtos que depende do tamanho e da forma dos canais e cavidades do zeólito e das dimensões das moléculas de reagentes e produtos que ingressem ou difundam pelos canais e cavidades.^{1,5}

1.1.2 Síntese de Zeólitos

A síntese de zeólitos ocorre via nucleação seguida de crescimento espontâneo desses mesmos núcleos depois que atingem um tamanho crítico.⁶ A pesquisa na síntese destes materiais está centrada na preparação de novas estruturas e no entendimento do mecanismo de nucleação e crescimento do zeólito. A caracterização de um novo material como zeólito deve ser considerada com cuidado e envolve a contribuição de uma variedade de técnicas que permitem a boa elucidação das propriedades e características do material.³

A síntese de um zeólito se dá através da preparação de uma mistura reacional, a qual deve conter os elementos necessários para a nucleação e posterior crescimento do material. É necessário também um alto pH, para garantir que as soluções de aluminatos sejam compostas quase que exclusivamente por $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Por outro lado, nas soluções de silicato coexistem vários ânions de acordo com a natureza e concentração alcalina do meio.⁶ O resultado usual de se misturar soluções de aluminato e silicato é a formação de um gel, que com o tempo, se contrai desprendendo um sobrenadante transparente. Há evidências de nucleação homogênea e heterogênea e de que no crescimento subsequente do cristal, o gel, se ainda presente, se dissolve fornecendo material que permite o crescimento dos cristais.⁶

Água e íons hidroxila são mineralizadores clássicos em sínteses hidrotérmicas. Mineralizadores são espécies que ajudam a dissolução da fonte de sílica e sua remineralização,⁷ e também ajudam a estabilização da estrutura a ser formada. Os íons alcalinos hidratados dissolvem óxidos anfotéricos promovendo sua mobilidade e a mistura de espécies moleculares e iônicas. A água, por sua vez, estabiliza a estrutura pelo preenchimento de seus canais e cavidades.⁶

Outro parâmetro de grande importância na síntese de zeólitos é a presença e natureza dos cátions inorgânicos, uma vez que eles têm uma grande influência no processo de cristalização. Esses cátions podem exercer três tipos de efeitos na reação: estruturantes I: cátions que rompem a organização entre as moléculas de água (formada através de pontes de hidrogênio), e geram uma organização mais ordenada, uma vez a hidratação desses cátions são favorecidas. Cátions desestruturantes: quando a relação carga/raio dos cátions é pequena. Como o cátion não tem grande capacidade de polarização, ao romper as ligações entre as moléculas de água não formam outras ligações mais fortes. Cátions orgânicos

grandes, pouco carregados e pouco hidrofílicos são os estruturantes II. Eles não rompem a organização da água e favorecem as pontes de hidrogênio em sua vizinhança. A água se organiza ao redor dessas moléculas, formando *clusters* (Figura 3). Propõe-se que da substituição parcial destas moléculas de água por ânions silicato ou aluminossilicato presentes em solução, e da interação destas espécies com o cátion orgânico, depende a formação de estruturas estáveis a partir das quais tem lugar a nucleação e o crescimento cristalino.⁵

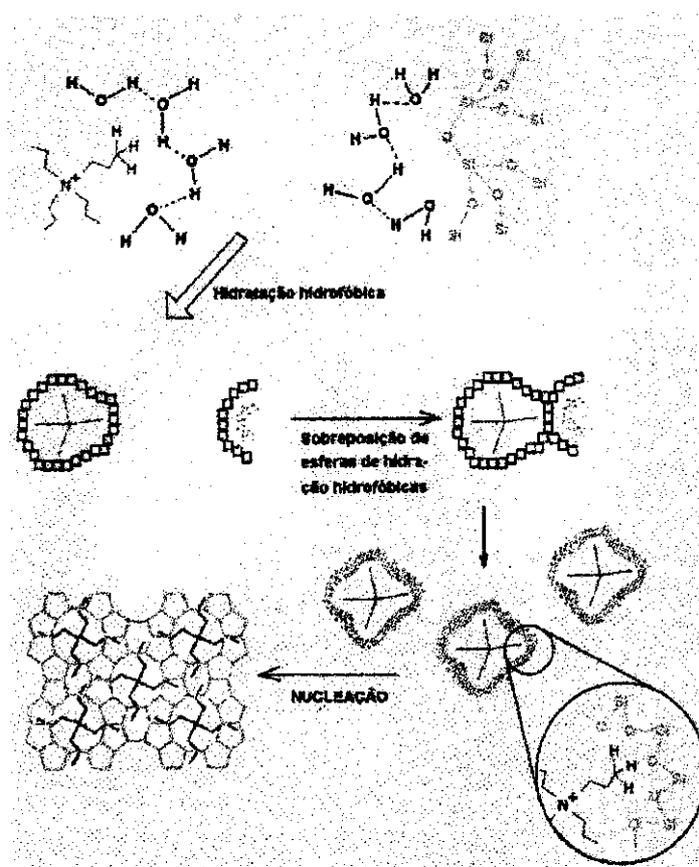


Figura 3: Proposta de mecanismo de formação do zeólito ZSM-5, baseada na presença de cátions estruturantes II.⁵

1.1.3 Modificações das propriedades dos zeólitos

Para modificar as propriedades dos zeólitos, ou introduzir novos centros ativos na estrutura de modo a ampliar seu uso como catalisador, pode-se substituir isomorficamente silício por outros átomos T^{III} ou T^{IV} como já citado.⁵

É aceito que para que ocorra uma substituição isomórfica, ou seja, substituição dos átomos formadores da estrutura por outros, sem que ocorra a modificação da mesma, é necessário seguir o critério de Pauling, que define que tal substituição é possível, quando se respeita a razão r_c/r_o (raio do cátion/ raio do oxigênio) que fica entre 0,414 e 0,225 para estruturas tetraédricas e iônicas.⁴ Para o favorecimento de uma ligação iônica, por sua vez, a diferença de eletronegatividade entre os elementos envolvidos deve ser grande. Em peneiras moleculares onde a diferença de eletronegatividade entre oxigênio e cátions formadores da estrutura é tal que a ligação é predominantemente iônica, sua formação deve ser favorecida pelo ajuste à regra dos raios iônicos de Pauling. Por outro lado, quando houver um caráter covalente de ligações, a formação da peneira não obedece, necessariamente, ao ajuste à regra dos raios iônicos de Pauling; isso costuma ocorrer na presença de boro, ferro, cobre e vanádio. Há ainda aquelas peneiras que apesar de terem uma grande diferença de eletronegatividade entre o oxigênio e o átomo de substituição violam a razão dos raios iônicos. Os fosfatos fazem parte deste grupo. A introdução do fósforo traz maior covalência à rede, porque contribui com seus orbitais d, indicando que átomos não ligados diretamente ao heteroelemento influenciam sua capacidade de interação com o esqueleto.⁸

A geometria do heteroelemento também pode ser mudada e algumas peneiras moleculares como por exemplo as titanossilicalitas e as boralitas, são sintetizadas graças à expansão da esfera de coordenação do heteroelemento pela interação deste com água, ou outro solvente doador, e também com os ânions hidroxila.⁸

Assim, a substituição isomórfica não está limitada pela regra dos raios iônicos de Pauling uma vez que as estruturas de peneiras moleculares não estão necessariamente limitadas àquelas fortemente iônicas.⁸

Outra propriedade de grande interesse dos zeólitos é a adsorção. Há uma série de adsorventes comerciais que são geralmente usados para separação de misturas de gases e

vapores. Nesses casos a distribuição de diâmetro de poros pode ser ampla (20 a milhares de Å), estreita (20 a 50 Å) ou até multimodal, contendo assim, poros de diferentes diâmetros. Com esses diâmetros de poros, há uma grande quantidade de moléculas que podem se difundir por esses espaços, isto é, não há seletividade. Zeólitos, por sua vez, têm poros de tamanhos uniformes com dimensões de 3 a 10 Å, que são determinados pela estrutura do cristal, e excluem completamente moléculas maiores que tais dimensões.

Eles são considerados adsorventes altamente seletivos porque separam moléculas baseados no tamanho e configuração do adsorbato em relação à estrutura zeolítica e as adsorvem, em particular aquelas que possuem um momento de dipolo permanente e que possuem outros efeitos de interação, com seletividade não encontrada em outros adsorventes.

Os zeólitos desidratados têm uma grande área superficial interna hábil para adsorção. A ação como peneira molecular pode ser total ou parcial. Se for total, a difusão de uma espécie no sólido não vai ser permitida, enquanto que para outras não haverá impedimento. Se for parcial, os componentes de uma mistura binária difundem a diferentes velocidades, dependendo das condições utilizadas.

A relação entre estrutura, número e natureza de sítios catiônicos, população catiônica, que é determinada pela razão Si/Al, e o comportamento de troca iônica dos zeólitos vem sendo ativamente estudada.

Átomos de alumínio da estrutura podem ser removidos por agentes complexantes o que pode causar o aumento da estabilidade do zeólito pela remoção completa dos cátions alcalinos. Tal estabilidade aumentada vem do fato de que, com a remoção de alumínio tetraédrico, a razão molar Si/Al da estrutura aumenta, fica maior o número de ligações O-Si-O e diminui o valor da constante da cela unitária.³ Além disto, ao remover os cátions dos poros, a estrutura se estabiliza, uma vez que os mesmos agem, em temperaturas elevadas, como mineralizadores. A estabilidade térmica do material é extremamente importante para aplicações industriais como catalisadores.

1.1.4 Classificação dos zeólitos

Considerando o número de átomos de oxigênio que formam as janelas ou poros pelos quais as moléculas acessam o espaço intracristalino, os zeólitos podem classificar-se como zeólitos de poros extragrande ($> 9 \text{ \AA}$), de poros grande ($6-9 \text{ \AA}$), de poros médio ($5-6 \text{ \AA}$) e de poros pequenos ($3-5 \text{ \AA}$), dependendo do acesso ser possível através de janelas de 18, 12, 10 ou 8 átomos de oxigênio respectivamente.¹ Exemplos de algumas janelas de dimensões diferentes, estão na Figura 4.

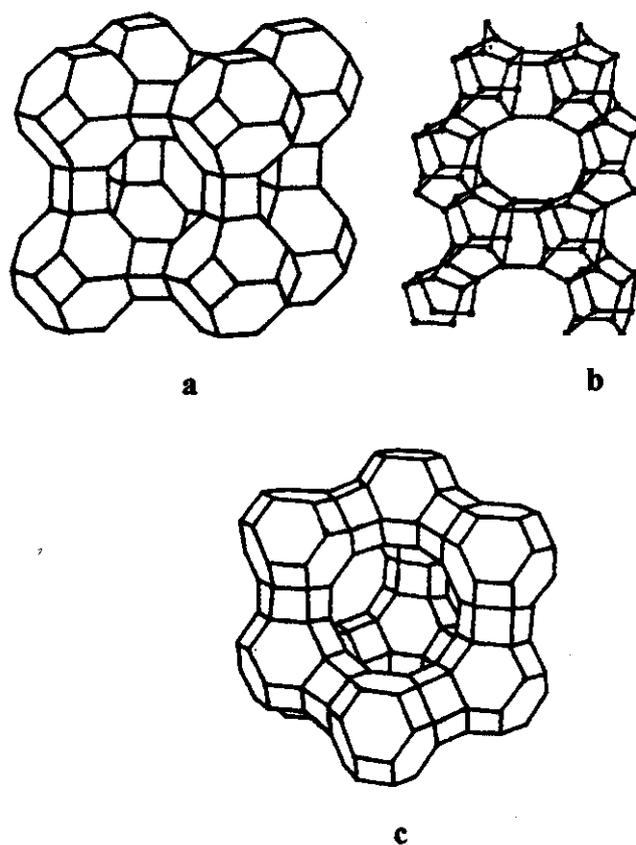


Figura 4: Exemplos de cavidades com a) 8 membros (zeólito A), b) 10 membros (zeólito ZSM-5) e c) 12 membros (zeólito Y).

1.2 O zeólito MCM-22

Na busca de novos materiais que respondam às necessidades apresentadas pela indústria mundial, tem surgido uma série de novos zeólitos sintéticos com diferentes propriedades e estruturas.

O zeólito MCM-22 foi desenvolvido por pesquisadores da Mobil e patenteado em 1990.⁹ Sua patente menciona a possibilidade de preparação do material numa faixa de razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 10 a 150, e síntese com outros elementos como boro, ferro ou gálio ao invés de alumínio, e germânio em lugar de silício. Como agente direcionador orgânico cita-se uma série de aminas cíclicas como a Ciclopentilamina, cicloheptilamina e heptametilenoimina.⁹ No entanto, em todos os exemplos apresentados pela patente utilizou-se apenas silício e alumínio como átomos T, razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 e hexametilenoimina (HMI) como agente orgânico. O material, preparado de acordo com os exemplos da patente, tem uma área superficial superior a $420 \text{ m}^2/\text{g}$, e alta estabilidade térmica, acima de 1198 K .⁹

1.2.1 Estrutura do MCM-22

Os primeiros estudos feitos sobre a estrutura do MCM-22 foram realizados por Leonowicz e colaboradores, em 1994.¹⁰ Neste trabalho, as técnicas utilizadas foram difração de elétrons e de raios-X (síncrotron) e microscopia eletrônica de alta resolução.

Na Figura 5 é apresentada uma descrição pictorial do MCM-22 recém preparado. Constatam-se as características lamelares do material que foram comprovadas por difratometria de raios-X uma vez que o difratograma do material recém preparado apresenta um pico, em $2\theta = 3,60$ que desaparece depois que o material é calcinado. Assim, a estrutura tridimensional só é revelada depois de um processo de calcinação. Neste processo espera-se que toda a estrutura lamelar seja transformada na estrutura tridimensional. Quando isso não ocorre o pico em $2\theta = 3,60$ ainda está presente no difratograma de raios-X da amostra calcinada, mesmo que com baixa intensidade.

Após a calcinação, o MCM-22 apresenta dois sistemas de canais independentes, que não se cruzam, Figura 6. Um destes sistemas é formado por canais sinusoidais de dez

membros e o outro é formado pelo empilhamento das camadas onde se encontram os canais sinusoidais. Com o empilhamento, que se dá através da conexão de anéis duplos de 6 membros, há a formação de supercavidades de doze membros. Essas supercavidades possuem um diâmetro de 0,71 nm e altura de 1,82 nm, com apenas um poro de acesso que, como os canais sinusoidais, possui 10 membros.¹⁰ A International Zeolite Association denominou essa topologia como sendo MWW. A supercavidade é então chamada de cavidade MWW.¹¹

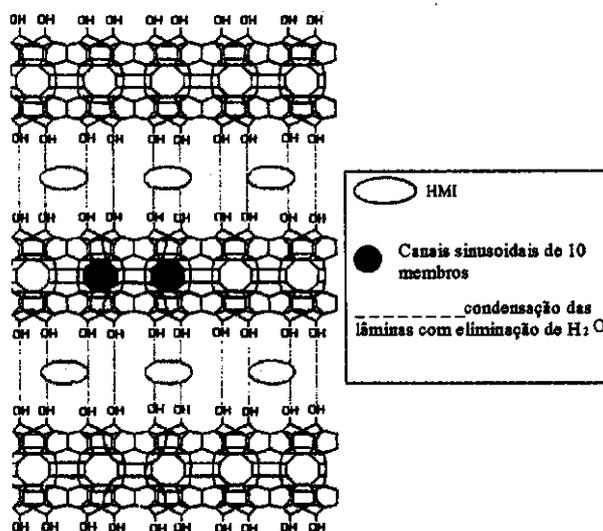


Figura 5: Descrição pictórica do MCM-22 recém preparado.

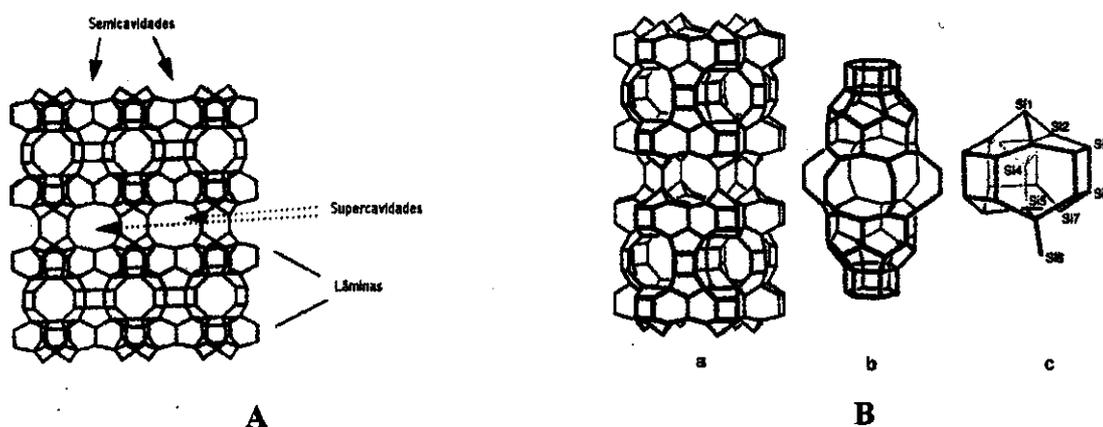
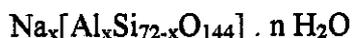


Figura 6: Estrutura do MCM-22. A) Estrutura estendida do MCM-22 e B) a) -Estrutura MWW (visualiza-se os canais de 10 membros e as cavidades de 12 membros); b - Cavidade MWW; c- Unidade $\{4^3 5^6 6^3 [4^3]\}$.¹¹

Leonowicz e colaboradores¹⁰ mostraram ainda que a cela unitária do MCM-22 é constituída por 72 átomos do tipo T e composição química expressa como:



Foram também determinados, por refinamento de Rietveld, os parâmetros de cela: $a = 14,1145 \text{ \AA}$ e $c = 24,8822 \text{ \AA}$ para o material calcinado e seco.

A simetria desta estrutura foi determinada inicialmente como sendo pertencente ao grupo espacial cristalográfico P6/mmm. No entanto, constatou-se que por essa simetria o ângulo de conexão entre as camadas para a formação das supercavidades deveria ser de 180° . Esse valor de ângulo para ligações T-O-T (Figura 7) não é previsto sob o ponto de vista estereoquímico, de modo que este grupo espacial deve representar apenas uma média da simetria do MCM-22. Essa simetria pode ser reduzida para uma outra topologia, a Cmmm, que impõe agora uma simetria ortorrômbica para a estrutura. Por este novo grupo espacial cristalográfico, os ângulos T-O-T passam a ser alternadamente 157° e 161° , e os parâmetros de cela obtidos foram $a=24,4470 \text{ \AA}$, $b= 14,1145 \text{ \AA}$, $c= 24,8822 \text{ \AA}$. No entanto, para um sistema com essa simetria o refinamento Rietveld não levou a resultados satisfatórios provavelmente devido à complexidade da estrutura.¹⁰

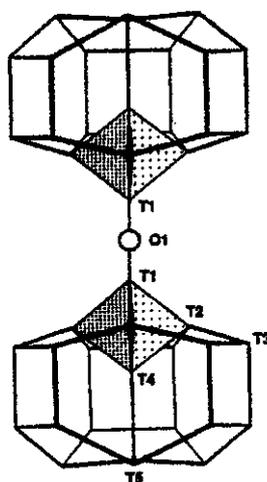


Figura 7: Representação das ligações T-O-T. Nesta figura T1-O-T1 estão representando esta ligação quando considerando sistema hexagonal, onde elas devem ser de 180° .¹²

Nicolopoulos *et al* confirmaram estrutura hexagonal P6/mmm por estudos de difração de elétrons e microscopia eletrônica de alta resolução.¹³

Também tentando elucidar a estrutura do zeólito MCM-22, Kennedy *et al*¹⁴ fizeram um estudo usando técnicas de RMN de sólidos para ²⁹Si. Eles defendem que a faixa de deslocamento químico para ²⁹Si-RMN é muito grande, indicando assim, uma distribuição cristalográfica de ângulos e comprimentos de ligação atípica para um zeólito com simetria hexagonal. Também citam estudos baseados nas intensidades dos picos, nos tempos de relaxação e na relação qualitativa entre as médias dos ângulos T-O-T, anteriormente citados por Leonowicz, e nos deslocamentos químicos que favorecem um sistema ortorrômbico para a estrutura. Posteriormente Kolodziejcki mostrou que os dados de ²⁹Si-RMN experimentais não se adequam ao espectro simulado de simetria hexagonal nem ao de ortorrômbica.¹⁵

Njo¹⁶ por sua vez, constatou por estudos computacionais que a minimização de energia da estrutura tanto considerando uma simetria hexagonal (P6/mmm) como considerando uma simetria ortorrômbica (Cmmm), convergem para o grupo espacial P6m. Este novo grupo espacial cristalográfico proposto também apresenta simetria hexagonal e ângulos T-O-T de 180°, no entanto, indicam uma menor simetria na estrutura.

Fica claro que, apesar de todos os estudos realizados até o momento, não existe ainda concordância a respeito da simetria e grupo espacial da cela unitária deste zeólito.

1.2.2 Estruturas Isotípicas

O MCM-22 está estruturalmente relacionado ao PSH-3 cuja patente é de 1984.¹⁷ Tal relação baseia-se na grande semelhança de difratogramas de raios-X (Figura 8) destes dois materiais calcinados. Segundo a patente, o PSH-3 é sintetizado tendo a hexametilenoimina como agente direcionador, e com diferentes fontes de silício e alumínio.

O SSZ-25 é outro zeólito cujo difratograma de raios-X do material recém preparado (Figura 8) é extremamente similar ao MCM-22 no mesmo estágio de preparação. O SSZ-25 foi desenvolvido em 1989, e em sua patente o agente orgânico usado é o N,N,N,-trimetil-1-adamantanamônio.¹⁸ Este mesmo direcionador é usado na síntese do ITQ-1, o isomorfo de pura sílica do MCM-22.¹¹

Existe ainda um borossilicato, o ERB-1 (1988),¹⁹ cujo difratograma de raio-X é similar ao do MCM-22 e demais estruturas já citadas. No entanto, em sua síntese usa-se

piperidina como direcionador, que curiosamente, também é mencionada na patente⁹ como direcionador para o MCM-22.¹⁹

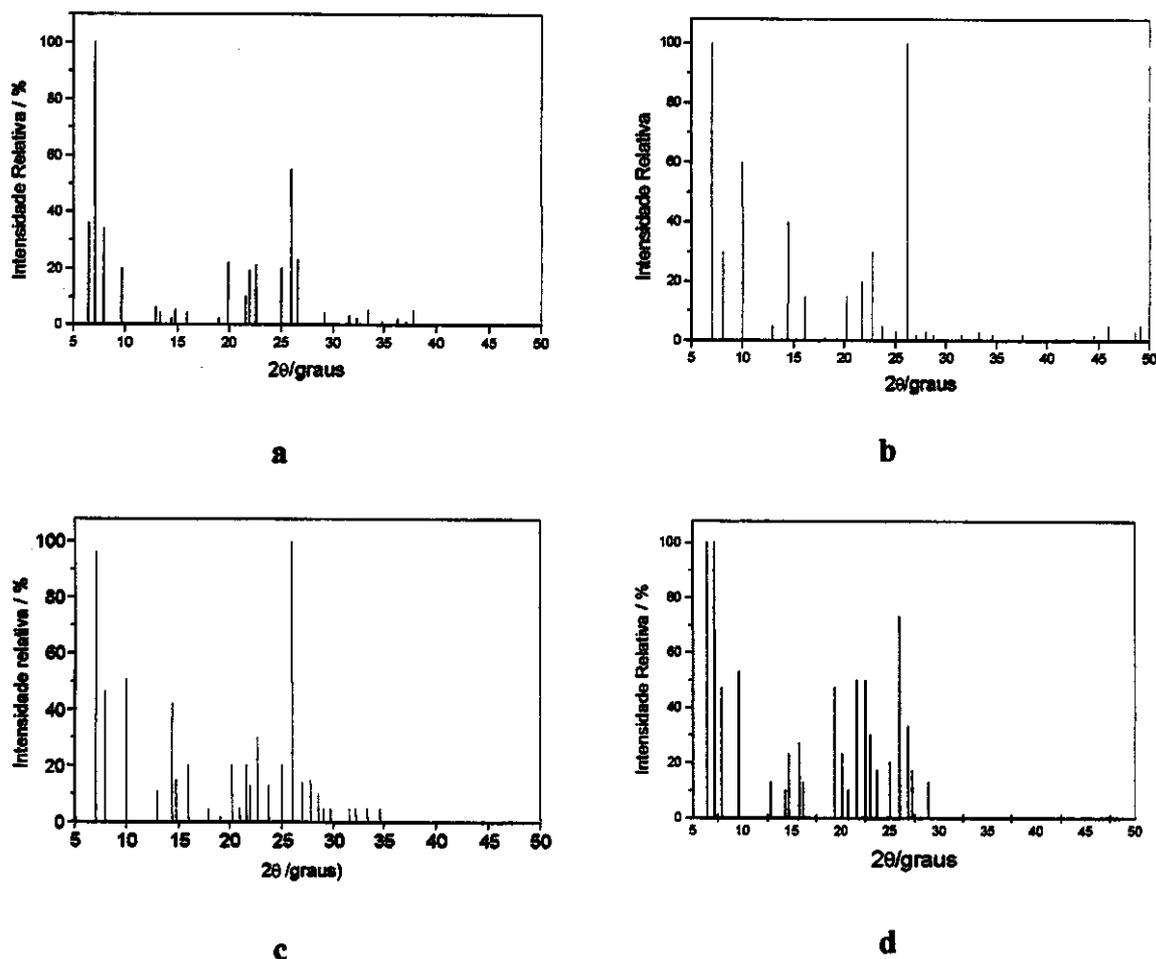


Figura 8: Difratogramas de raios-X para a) MCM-22 calcinado²⁰, b)PSH-3 calcinado¹⁷, c)SSZ-25 recém preparado¹⁸, d) MCM-22 recém preparado.

É importante notar que os difratogramas de raios-X da Figura 8 apresentam apenas os picos considerados pelos autores, como os mais importantes e que a intensidade dos sinais com 2θ abaixo de 10° é influenciada pelo grau de hidratação das amostras.

Uma vez que nestes materiais recém preparados, a hexametilenoimina ou o N, N, N-trimetil-1- adamantanamônio encontram-se intactos dentro da estrutura, pode-se dizer que o MCM-22 e o PSH-3 são o mesmo material, assim como o SSZ-25 e o ITQ-1. Embora os difratogramas de raios-X indiquem que apresentam estruturas extremamente similares, há

diferenças entre esses dois grupos de materiais devido aos agentes orgânicos usados, que tendo diâmetros diferentes podem gerar diferenças estruturais.

Quando estes materiais são submetidos à calcinação, e elimina-se totalmente o agente orgânico, ocorre uma pequena mudança no perfil de seus difratogramas, principalmente, uma definição dos picos em 2θ de $20-30^\circ$. O novo perfil assumido é muito similar ao difratograma de um outro zeólito, o MCM-49²¹, quando recém sintetizado (Figura 9).

O MCM-49 também foi desenvolvido por pesquisadores da Mobil, em 1993²². Em sua síntese emprega-se a hexametilenoimina como agente direcionador. Sua estrutura tridimensional é obtida sem que o material necessite passar por um processo de calcinação para a retirada do material orgânico de seus canais. Diz-se, portanto, que o MCM-49 é um zeólito obtido por síntese direta.

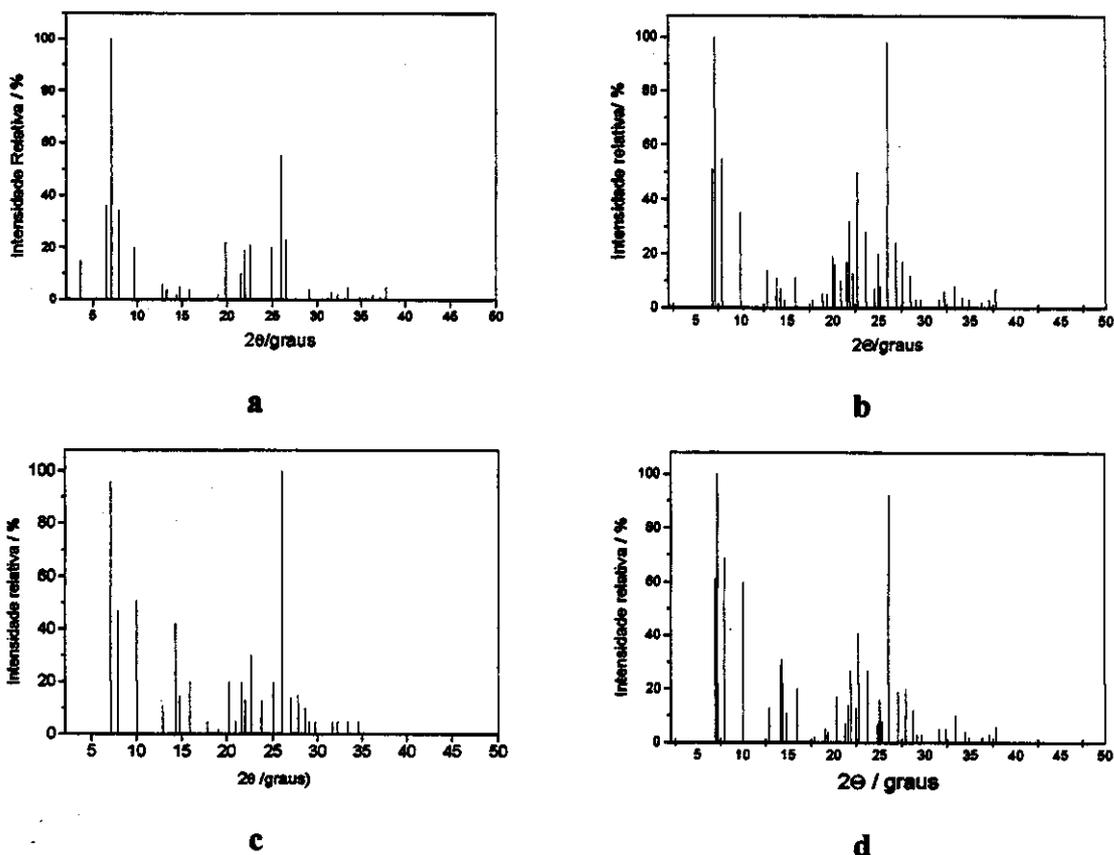


Figura 9: Difratogramas de raios-X para materiais recém preparados e calcinados. a) MCM-22 recém preparado²⁰, b) MCM-49 recém preparado²⁰, c) MCM-22 calcinado⁹, d) MCM-49 calcinado²⁰.

Os difratogramas da Figura 9 mostram que nem o MCM-22 calcinado, nem o MCM-49, recém preparado ou calcinado, têm os picos em $2\theta = 3,60$ e $7,20$ indicando a estrutura tridimensional dos zeólitos, como já foi discutido. Segundo os autores,²¹ o único fator que determinaria a obtenção de um material ou outro, MCM-22 ou MCM-49, seria apenas a razão molar HMI/Na que deve ser menor que dois para produzir o MCM-49. Há na literatura²² exemplos de materiais preparados com razão HM/Na igual a 2,5, cujos difratogramas correspondem ao MCM-49, embora os autores indiquem que são MCM-22. Já verifica-se portanto que não é apenas a razão molar HMI/Na que determina produção de um ou outro zeólito nessa síntese.

1.2.3 Derivados do zeólito MCM-22

A partir das características lamelares do MCM-22 recém preparado e visando um material com propriedades ainda mais interessantes do ponto de vista industrial, foi desenvolvido, também por pesquisadores da Mobil, em 1993, o MCM-36.²³ O MCM-36 é um material cristalino isomorfo ao MCM-22 que é preparado através da pilarização deste último (Figura 10). Para que ocorra essa pilarização, o espaço interlamelar do MCM-22 é preenchido com cloreto de cetiltrimetilamônio (CTA⁺) e tetrapropilamônio (TPA⁺) seguindo a pilarização com sílica derivada da hidrólise do tetraetilortossilicato (TEOS).²⁴ A pilarização concede ao material que já apresenta características microporosas, características agora mesoporosas.

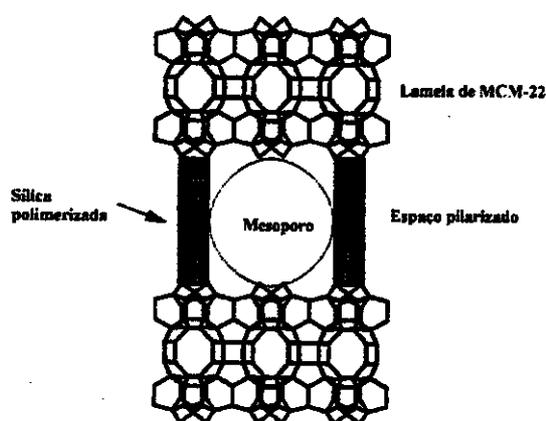


Figura 10: Representação da pilarização do MCM-22 para formação do MCM-36.²³

O MCM-36 apresenta uma área superficial externa muito maior que a dos zeólitos mostrados até aqui, mas também há uma diminuição no número de sítios ácidos e os poros formados não têm sempre um tamanho regular. Visando, agora, preparar um material com área superficial também grande mas com poros com dimensões mais homogêneas, Corma e colaboradores desenvolveram o ITQ-2, que é formado também por lamelas do MCM-22 organizadas num arranjo tipo “castelo de cartas”, que é termicamente estável e apresenta uma superfície externa bem definida e homogênea com uma área de $\sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$. A Figura 11 apresenta esquematicamente os processos de sínteses do MCM-36 e do ITQ-2.²⁵

O ITQ-2 é formado a partir do intumescimento do MCM-22 recém preparado com cloreto de cetiltrimetilamônio. Em seguida as lamelas são separadas por ultra-som, o material passa por um tratamento ácido e em seguida é submetido à calcinação para a retirada do material orgânico.²⁵

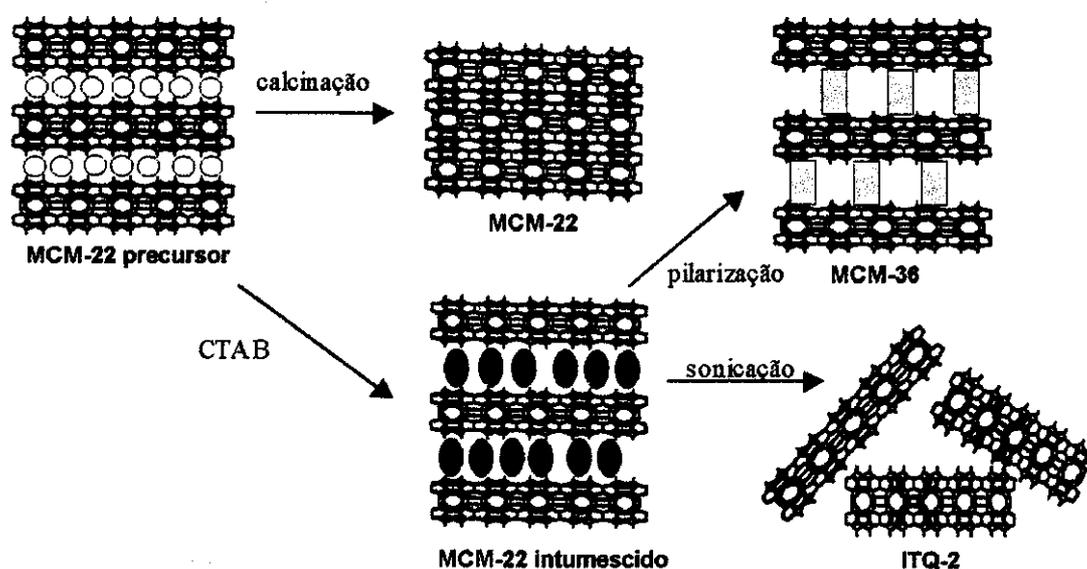


Figura 11: Esquema da síntese para MCM-36 e ITQ-2 a partir do MCM-22 recém preparado.²⁴

1.2.4 Síntese de MCM-22

A maior parte da literatura encontrada envolvendo este zeólito apresenta estudos de suas propriedades catalíticas e de sua estrutura. Poucos são os artigos que estudam os aspectos de sua preparação. Praticamente todos eles relatam o uso de um sistema dinâmico para a sua síntese, isto é, o tratamento hidrotérmico ao qual as misturas reacionais são submetidas, é realizado em um reator que permita a agitação durante todo este período.

Na literatura o tempo do tratamento hidrotérmico utilizado varia de 3^{26,27} a 12²⁸ dias, sendo mais usual de 7 a 9 dias,^{29,30,31,32,33} para materiais preparados sob sistema dinâmico, e de 28^{29,34} a 230¹⁰ dias para materiais preparados em sistema estático. Recentemente, Guray et al³⁵ relatou a síntese destes materiais, usando sistema estático, em apenas 10 dias de tratamento hidrotérmico. Uma unanimidade em todos os artigos é o uso de hexametilenoimina como agente orgânico das sínteses sendo que as fontes de silício e/ou alumínio são variadas.

As condições de síntese encontradas na literatura apresentam uma grande variação na razão molar SiO₂/Al₂O₃, de 25²² a 100²⁸, sendo que a grande maioria, assim como praticamente todos os difratogramas apresentados tratam-se de exemplos de amostras preparadas sob uma razão SiO₂/Al₂O₃ de 25-30. A razão molar OH/SiO₂ e Na/SiO₂ apresenta uma variação de 0,05³⁶ a 0,78³⁷, a HMI/SiO₂ varia de 0,35⁹ a 0,90³⁸ e a diluição (H₂O/SiO₂) de 19,4⁹ a 45^{9,36}. Todas essas razões se encontram interligadas, ou seja, uma variação em uma delas implica na variação de outra, e não que o zeólito possa ser sintetizado em todas as faixas de todas as razões molares apresentadas. Essas variações também dependem da fonte de silício e alumínio utilizadas. Ao se usar boro no lugar de alumínio há exemplo de preparação com razão molar Si/B de 6.⁹

A síntese do MCM-22 também pode ser feita com a adição de sementes.²² No caso apresentado, as sementes são materiais preparados com um tratamento hidrotérmico mais curto, e por isso é um material menos cristalino. Nestas sínteses foi observado uma redução no tempo para a cristalização do MCM-22, e foram obtidos materiais mais cristalinos. O uso de sementes parece promover um maior controle no período de crescimento.²²

Existe na literatura uma grande variedade de relatos de contaminantes possíveis na síntese do MCM-22. Entre eles pode-se citar a ferrierita e o ZSM-5.^{22,29} Na síntese do ITQ-

1¹¹, o isomorfo do MCM-22 de composição puramente silícica, também cita-se a presença de fases lamelares sem contudo identificá-las.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparação da mistura reacional

O MCM-22 foi sintetizado em diferentes razões molares dos reagentes e com variações na maneira de preparar o gel e no tipo e tempo do tratamento hidrotérmico. Essas condições estão no Anexo 1.

2.1.1 Procedimento não-sistematizado

Dissolveu-se a massa de NaOH (mín. 97%, VETEC- PA, ou Merck- PA) em água à temperatura ambiente. À esta solução, adicionou-se o aluminato de sódio (54% Al_2O_3 , 41% Na_2O , 0,02% Fe_2O_3 Riedel-de-Häen), sob agitação magnética pelo tempo necessário para dissolução do sal. Alternativamente usou-se também o nitrato de alumínio (Synth) como fonte de alumínio. Em seguida, adicionou-se hexametilenoimina (99%, Aldrich) e a sílica (Aerosil 200, Degussa). Este último reagente foi adicionado por 30 minutos, agora sob agitação mecânica. O gel foi envelhecido por 30 minutos à temperatura ambiente ou à 333K. Após o envelhecimento mediu-se o pH (Analyser – pH 300 – eletrodo de vidro). Transferiu-se para copos de Teflon acondicionados em autoclaves de aço e iniciou-se o tratamento hidrotérmico a 423 K em estufa (FANEM – com circulação forçada – Modelo 320 SE), ou para a autoclave com agitação interna a 60 rpm (PARR 4845). Alternativamente, os tratamentos hidrotérmicos estáticos foram realizados pela primeira metade do tempo à 393 K e a metade final a 423 K.

Após o tratamento hidrotérmico, separou-se a água-mãe do material e mediu-se seu pH. Em seguida, filtrou-se o material sob vácuo até pH neutro, transferiu-se para uma placa de Petri e levou-se à estufa numa temperatura de aproximadamente 343-353 K para secar. Depois de seco, peneirou-se o material em malhas de abertura de 0,075 mm, enfrascou-se e manteve-se num dessecador sobre solução saturada de cloreto de cálcio para se garantir uma atmosfera com umidade constante (~30%). Em seguida, o material foi submetido às caracterizações e/ou calcinação e/ou extração.

2.1.2 Procedimento sistematizado

Foi feita uma solução de NaOH com molaridade controlada pela razão OH⁻/ SiO₂. À esta solução, adicionou-se a fonte de alumínio, sob agitação magnética por 20 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se a hexametilenoimina, de uma bureta, com fluxo aproximadamente constante, por 40 minutos. Deixou-se a solução agitando (agitação magnética) por 15 minutos antes da adição de sílica que foi feita por 30 minutos, e sob agitação mecânica. Em seguida, o gel formado foi deixado envelhecendo, sob agitação, por mais 30 minutos à temperatura ambiente. Nos casos em que se usou envelhecimento a 333K, no final da adição de hexametilenoimina, a solução foi levada ao aquecimento num banho de óleo já a 333K; neste ponto começou-se a usar agitação mecânica. Após a termostatização da solução começou-se a adição de sílica, que também durou 30 minutos. O gel formado foi deixado envelhecendo sob agitação mecânica e à 333K. Após o envelhecimento, o tratamento que se deu ao gel foi o mesmo que no caso do procedimento não-sistematizado: mediu-se o pH, e submeteu-se a tratamento hidrotérmico. No final deste voltou-se a medir o pH, lavou-se e secou-se o material que foi, então, submetido às caracterizações e/ou calcinação e/ou extração.

Independentemente do procedimento utilizado para a preparação do gel reacional o mesmo era submetido a tratamento hidrotérmico em copos de Teflon com um volume aproximado de 40 cm³ (para amostras que tiveram seu tempo de cristalização acompanhado) ou 100 cm³; no caso de se utilizar um tratamento hidrotérmico estático, sob estas condições, considerava-se como volume útil apenas 80% do volume total da autoclave. Sob um tratamento hidrotérmico sob agitação, o volume da autoclave utilizada era de 100 cm³.

2.2 Calcinação

As amostras foram calcinadas num forno horizontal. Para essa calcinação utilizou-se dois tipos de programação:

- As amostras descritas no Anexo 2) a programação utilizada consistia numa rampa de 0,050 K s⁻¹ até a temperatura de 853 K sob fluxo de argônio. A essa temperatura a

amostra ficava por seis horas sob fluxo constante de oxigênio. Após o patamar, as amostras eram recolhidas, pesadas e enfrascadas.

- Para as amostras seguintes usou-se uma programação consistindo numa primeira rampa de $0,018 \text{ K s}^{-1}$, de 298 a 773 K, permanecendo nesta temperatura de dez a doze horas, sob fluxo de argônio. Em seguida, a amostra era aquecida a $0,018 \text{ K s}^{-1}$ até chegar à 853 K. Nesta temperatura trocava-se o gás para oxigênio e a amostra permanecia nessas condições por mais seis horas. As amostras eram então recolhidas, pesadas e enfrascadas.

2.3 Caracterizações

2.3.1 Difractometria de raios-X

As análises estruturais foram efetuadas em um difratômetro Shimadzu XD3A, radiação $\text{CuK}\alpha$, 30 kV, 20 mA de 5 a $50^\circ 2\theta$ numa velocidade de $2^\circ/\text{min}$ e fendas de 1° , 1° e 0,3 nm para saída, recepção e divergência, respectivamente, ou em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, radiação $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 30 mA de 1,4 a $50^\circ 2\theta$ e de 5 a $50^\circ 2\theta$ numa velocidade de $2^\circ/\text{min}$. Utilizou-se as fendas $0,5^\circ$, $0,5^\circ$ e 0,3 nm para saída, recepção e divergência, respectivamente, para os difratogramas feitos de 1,4 a $50^\circ 2\theta$; e fendas 1° , 1° e 0,3 nm também para saída, recepção e divergência, respectivamente, para os difratogramas feitos de 5 a $50^\circ 2\theta$.

A cristalinidade das amostras foi determinada comparando as áreas dos picos na faixa de 2θ entre 25 e 27° com a área da amostra 005 (Anexo 1) que foi considerada 100% cristalina pelo seu difratograma de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

2.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Para análise por espectroscopia de infravermelho, fez-se pastilhas do material com KBr, usando-se aproximadamente 1% de massa de amostra para a massa de KBr. Usou-se o espectrofotômetro Bomem Michelson MB series 102; com acumulação de 16 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

2.3.3 Análise química

As amostras foram primeiramente calcinadas em mufla (Forno Mufla – Nova Técnica) a $\sim 1000^{\circ}\text{C}$, por seis horas. Após essa calcinação, massas adequadas (calculadas através da cela unitária do zeólito, Anexo 2, e que depois da diluição mantivessem uma concentração entre 5 e 10 mg dm^{-3} (ppm), foram transferidas para cadinhos de Teflon aos quais adicionou-se 3,00 cm^3 de ácido fluorídrico (Merck, 48%), para a dissolução da amostra, 3,00 cm^3 de ácido nítrico (Merck, 65%) para evitar a formação de fluoreto de alumínio que é volátil, e mais 3 gotas de ácido perclórico (Merck, 70%), que, com sua evaporação, indica quando todo o ácido fluorídrico já foi volatilizado. Após a adição dos ácidos, os cadinhos são colocados num banho de areia o qual é aquecido a $\sim 100^{\circ}\text{C}$ para a dissolução dos sólidos e evaporação dos ácidos. A adição dos ácidos e sua evaporação é feita por três vezes. Após isso, o material que fica no cadinho é transferido, quantitativamente, com ácido nítrico 1,00% (v/v) para um balão volumétrico de 100,0 cm^3 , a fim de se obter uma concentração desejada. Cada amostra foi dissolvida em triplicata. As soluções finas das amostras foram guardadas na geladeira até que pudessem ser medidas.

As análises químicas das amostras foram feitas por espectroscopia de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) em um espectrômetro Perkin-Elmer 300-DV. O sódio foi medido em 330,273 nm, o alumínio em 308,215 nm e o ferro em 238,204 nm. Alguns valores de concentração de alumínio foram confirmadas por análise colorimétrica com cromoazurol. Para isso preparou-se uma curva de calibração de alumínio em uma solução tampão de acetato de sódio em ácido ascórbico.^{39,40} As análises das amostras foram feitas com soluções ácidas das amostras problema, soluções contendo 20 μg de alumínio; tal concentração foi estimada pela quantidade de alumínio presente no gel de síntese. À esta solução ácida adicionou-se 2,00 cm^3 de ácido ascórbico 1,00 %, e diluiu-se para 5,00 cm^3 . Em seguida adicionou-se 5,00 cm^3 de uma solução 0,10 % de cromoazurol (Merck) e 2,00 cm^3 de uma solução de acetato de sódio 25,00 %. Quando necessário o pH foi ajustado para aproximadamente 6 com hidróxido de amônio. O volume da solução foi então ajustado para 50,00 cm^3 com água deionizada e submetido à análise. Para a determinação de alumínio usou-se a absorbância da amostra em 567 nm, em relação a curva

de calibração utilizada. As medidas foram feitas num espectrofotômetro com arranjo de diodos HP 8453.

Algumas amostras também foram submetidas à análise de carbono-hidrogênio-nitrogênio (CHN), as quais foram feitas num aparelho Perkin Elmer modelo 2400.

2.3.4 Análise térmica

As amostras recém sintetizadas foram analisadas numa faixa de 300 a 1273 K, numa taxa de aquecimento de $0,167 \text{ K s}^{-1}$, sob fluxo de $1,67 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ de argônio ou de ar sintético. Para essas análises usaram-se os equipamentos Du Pont 2000 Thermal Analyser e TA Instruments 5100.

2.3.5 Microscopia eletrônica de varredura

Para que fosse feita a microscopia eletrônica de varredura, as amostras foram primeiramente sonicadas com acetona (Merck, PA), gotejadas em porta-amostras de latão ou alumínio previamente polidos e, depois de secas, mantidas em um dessecador sob vácuo estático por ~ 20 horas. Após esse período, elas foram recobertas com uma fina camada de carbono por “sputtering” utilizando para isso um evaporador de carbono Bal-Tec modelo MED 020. Para a microscopia usou-se o aparelho Jeol modelo JSM-T300 e voltagem de aceleração de 20 kV.

2.3.6 Ressonância Magnética Nuclear

Algumas amostras submetidas à esta técnica foram, primeiramente, empacotadas em rotores de zircônia, e em seguida giradas a 4,5 KHz, com ar, então, analisadas num espectrômetro Bruker AC 300/P nas frequências de ressonância de 75,5 MHz para ^{13}C , 78,2 MHz para ^{27}Al e 59,6 para ^{29}Si . O tempo de aquisição foi de 0,172 s, 0,049 s e 0,106 s, respectivamente. O tempo de relaxação usado foi de 3 s para ^{13}C e ^{29}Si e 0,5 s para ^{27}Al . Para as análises de carbono e silício, o padrão usado foi o tetrametilsilano e para o alumínio, uma solução ácida de nitrato de alumínio. Para ^{13}C e ^{29}Si com polarização

cruzada, usou-se um tempo de contato de 2 ms. Outras amostras submetidas à análise de ^{29}Si CPMAS-HPDEC (pulso de $\pi/2$) e ^{27}Al MAS-HPDEC (pulso de $\pi/20$), foram empacotadas em rotores de Si_3N_4 ou zircônia, e em seguidas giradas a 6,0 KHz, com ar e analisadas num espectrômetro Varian Inova 500 MHz nas frequências de ressonância de 130,2 MHz para ^{27}Al e 99,3 MHz para ^{29}Si . O tempo de aquisição para estas amostras foi de 0,050 s para ^{27}Al e ^{29}Si . O tempo de relaxação usado foi 1,0 s e 3,0 s para ^{27}Al e ^{29}Si , respectivamente. Para a análise de ^{27}Al o padrão utilizado foi o tetrametilsilano e para a análise de ^{29}Si com polarização cruzada o tempo de contato usado foi de 2 ms. Ainda outras amostras foram submetidas à análise de ^{29}Si MAS e ^{13}C CPMAS num espectrômetro Varian Unity plus 400 MHz nas frequências de ressonância de 79,5 Mhz e 100,6 MHz para as análises de ^{29}Si MAS (pulso de $\pi/4$) e ^{13}C CPMAS (pulso de $\pi/2$) respectivamente. Por sua vez as amostras foram giradas a 5 KHz nas análises de ^{29}Si MAS e a 7 KHz nas análises ^{13}C CPMAS. O tempo de relaxação utilizado foi de 6,0 s e 4,0 s para ^{29}Si e ^{13}C , respectivamente. O padrão utilizado nestas análises de ^{29}Si -MAS foi o tetrametilsilano, e o tempo de contato para ^{13}C com polarização cruzada foi de 5 ms.

2.3.7 Análise dos parâmetros texturais do material – ASAP

As medidas de adsorção de N_2 foram realizadas num equipamento ASAP 2010 Micromeritics a 77 K. A amostra foi anteriormente tratada a 423 K até alcançar a pressão residual de 10^{-4} Pa.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No desenvolvimento do trabalho foram preparadas amostras com razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30, 50 e 80 com diferentes basicidade, diluição, quantidade de direcionador, e condições reacionais.

3.1 Razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30

3.1.1 – Tratamento hidrotérmico estático

A grande maioria dos relatos na literatura sobre o MCM-22 trata-se de amostras preparadas com esta razão molar. Inclusive todos os exemplos apresentados na patente original utilizam esta mesma razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

No início deste trabalho só havia na literatura dois relatos sobre a síntese deste zeólito em sistema estático. Um deles era um trabalho desenvolvido por Leonowicz et al¹⁰, onde, para a síntese do borossilicato MCM-22, a amostra foi preparada utilizando um tratamento hidrotérmico estático de 230 dias. O outro trabalho é um relato de Corma et al²⁹ onde se usou um tratamento hidrotérmico estático de 28 dias para a síntese do zeólito MCM-22. Seguindo as condições reacionais apresentadas por este último trabalho, foi feito um acompanhamento de cristalização durante o tratamento hidrotérmico de uma amostra.

Acompanhamento de cristalização

Para isso foi preparado uma quantidade de gel reacional suficiente para ser dividida em dez copos de Teflon (amostra 001, Anexo 1). As amostras foram então submetidas à tratamento hidrotérmico estático à 423 K em autoclaves de aço. Nove das autoclaves, nas quais usou-se copos de Teflon novos, foram retiradas de três em três dias, com exceção da última cujo intervalo utilizado foi de 4 dias. E apenas uma autoclave cujo copo de Teflon já havia sido usado, teve um tratamento hidrotérmico contínuo de 28 dias. Usando-se copos de Teflon novos e um usado, poder-se-ia observar o efeito de alguma contaminação

advinda deste material, uma vez que, os mesmos copos de Teflon são usados para a síntese de outros materiais.

Todas as amostras passaram pelo mesmo processo de lavagem e secagem sendo em seguida submetidas às caracterizações.

Difratometria de raios-X

Seus difratogramas de raios-X se encontram na Figura 12 a e b.

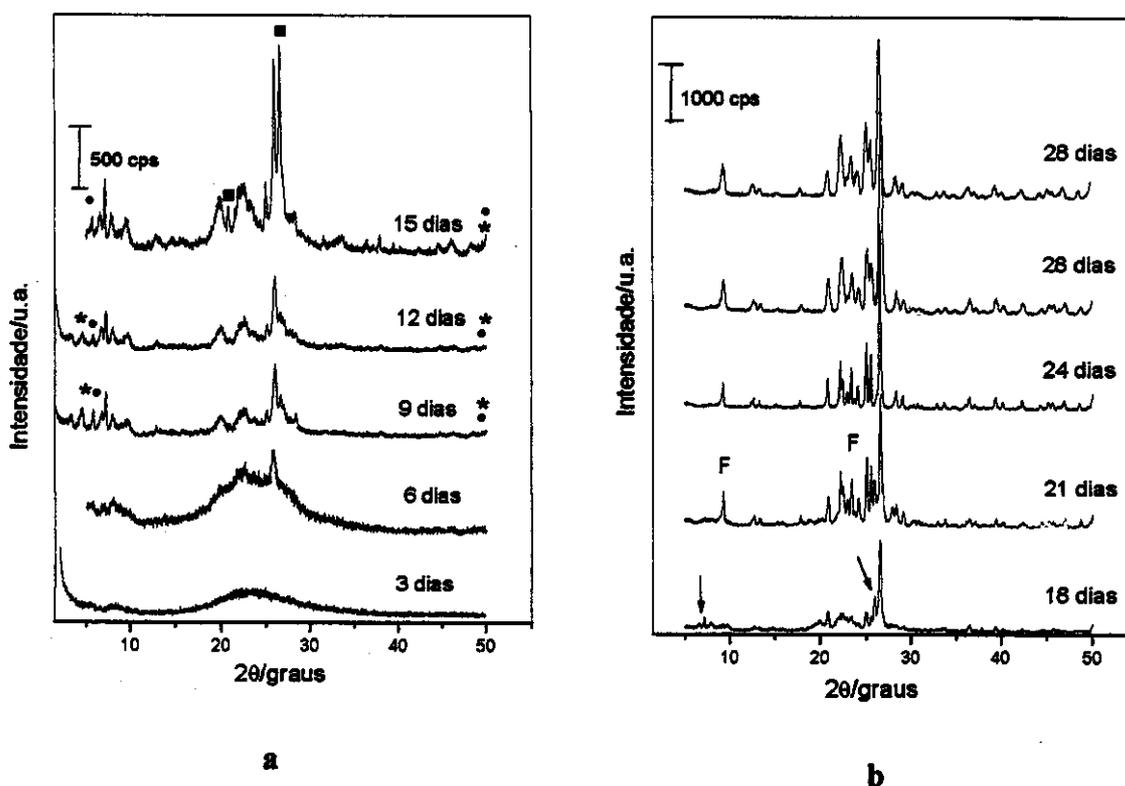


Figura 12: Difratogramas de raios-X de amostras que tiveram seu tratamento hidrotérmico acompanhado. a) Tratamento hidrotérmico de 3 a 15 dias; e b) Tratamento hidrotérmico de 18 a 28 dias, e a que teve tratamento hidrotérmico contínuo de 28 dias, num copo de teflon já usado. * indica os picos relativos à estrutura da quenyaíta, ● indica picos relativos à presença de magadiíta, ■ indica picos relativos à presença de quartzo, ↓ indica picos relativos à estrutura do MCM-22, F representa picos relativos à presença de ferrierita.

Com esse acompanhamento de cristalização, observou-se que com seis dias de tratamento hidrotérmico já se tem material cristalino (Figura 12). Com 9 e 12 dias de tratamento hidrotérmico observa-se contaminação com quenaiíta (que apresenta picos em $2\theta = 4,30$ e $49,50^\circ$, vide * na Figura 12 e Figura 14a) e magadiíta (com picos em $2\theta = 5,70$ e $49,50^\circ$ vide ● na Figura 12 e Figura 14b) cuja representação de difratogramas se encontram na Figura 14. A partir de 15 dias já se observa contaminação com quartzo, sendo visíveis os sinais em $20,9^\circ$ e $26,6^\circ$ 2θ (vide ■ na Figura 12 e Figura 13a). Com 18 dias de tratamento hidrotérmico os picos em $7,18^\circ$ e $25,9^\circ$ 2θ , relativos à estrutura do MCM-22 (vide ↓ na Figura 12 e Figura 8) perdem intensidade ficando mais visíveis os picos do quartzo. Com 21 dias de tratamento hidrotérmico já se encontram no difratograma de raios-X picos relativos à estrutura da ferrierita (vide F na Figura 12 e Figura 13b); e os picos relativos ao MCM-22 perdem intensidade. A partir desta amostra observa-se uma grande perda de MCM-22 para aparecimento de ferrierita e quartzo. No final de 28 dias de tratamento hidrotérmico o que se observa como produto é apenas uma mistura de ferrierita e quartzo.

Assim ficou visível o fato de que a estrutura do MCM-22 é formada com poucos dias de tratamento hidrotérmico. No entanto, já com 9 dias de tratamento hidrotérmico, observou-se contaminação nas amostras. Com um tratamento hidrotérmico longo há uma recristalização do material, e o MCM-22 dá lugar a uma mistura de quartzo e ferrierita. Uma boa comparação pode ser feita através dos gráficos apresentados na Figura 13.

O mesmo resultado foi observado para a amostra que teve um tratamento hidrotérmico contínuo (001.10), na qual se utilizou um copo de teflon já usado. Não se observou portanto contaminações advindas do uso anterior deste recipiente.

Os contaminantes destas amostras pertencem à família de silicatos lamelares com uma fórmula geral:⁴¹



Geralmente a estrutura destes materiais é composta por camadas de silicatos separadas por cátions sódio hidratados. Cada um desses materiais possui como características próprias o espaçamento basal e a largura da camada de silicato. Esses materiais apresentam inúmeras aplicações e tem propriedades de troca iônica, uma vez que os íons sódio presentes na estrutura, podem ser substituídos por outros íons. Dentre suas aplicações está o uso na síntese de peneiras moleculares mesoporosas e na preparação de

outros silicatos.⁴¹ A síntese destes silicatos é possível sem o uso de um agente direcionador orgânico. Na Figura 14 encontram-se duas representações dos difratogramas de raios-X para estes silicatos.

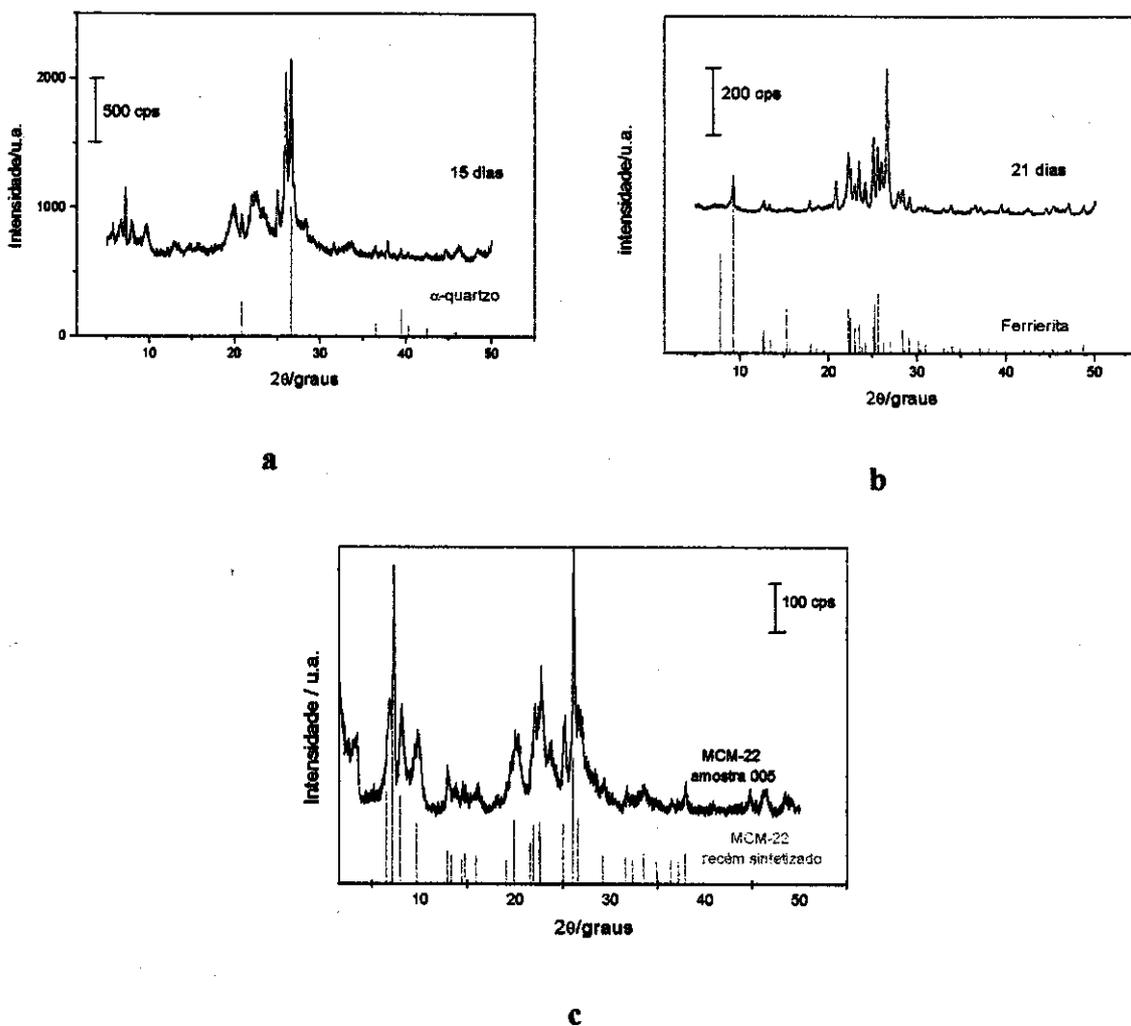


Figura 13: a) Difratoograma de raios-X da amostra com 15 dias de tratamento hidrotérmico, juntamente com um padrão de difratoograma do α -quartzo, b) Difratoograma de raios-X da amostra com 21 dias de tratamento hidrotérmico juntamente com um padrão de difratoograma da ferrierita e Difratoograma de raios-X de uma amostra de MCM-22 puro e seu respectivo padrão.

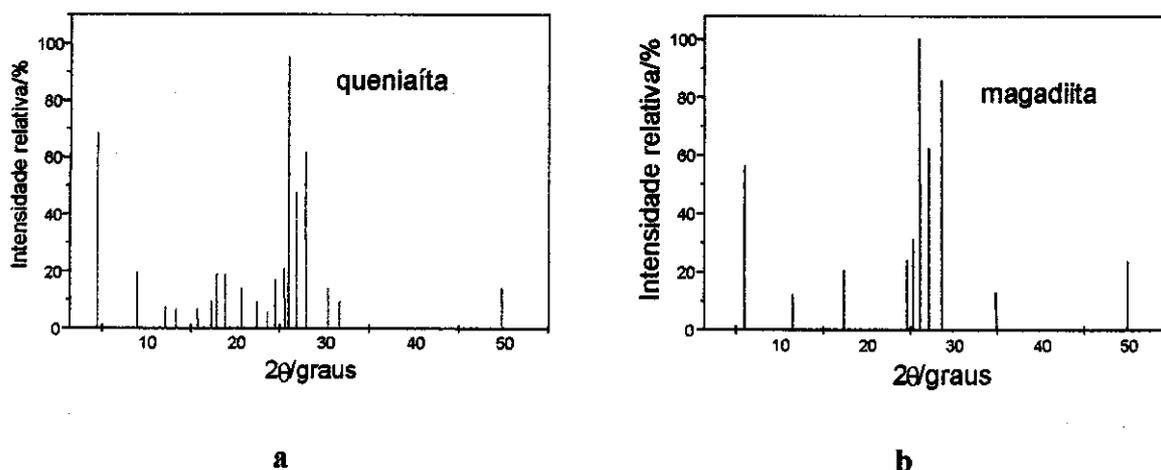


Figura 14: Representação dos difratograma de raios-X para os silicatos lamelares a) queniaíta e b) magadiíta.

A contaminação com silicatos lamelares nestas amostras ainda é visível na amostra com tratamento hidrotérmico de 15 dias, no entanto com 18 dias de tratamento hidrotérmico ela diminui muito, ficando apenas mais evidente a contaminação com ferrierita e quartzo.

Tal contaminação ainda não havia sido citada na literatura. Só havia sido verificada contaminação com silicatos lamelares para amostras de ITQ-1, que possui a mesma estrutura do MCM-22, no entanto, é composto apenas por sílica. Em alguns trabalhos a contaminação com silicatos lamelares não é apresentada, mas uma análise mais aprofundada do difratograma de raios-X apresentado mostra pico em 2θ igual a 49,5 que é um pico que permite a identificação destes materiais, uma vez que seus picos característicos, picos mais intensos, se encontram nas mesmas posições que se encontram os picos mais intensos do MCM-22.

Todas as amostras submetidas a esse acompanhamento de cristalização foram calcinadas e seus difratogramas de raios-X se encontram na Figura 15.

Por esses difratogramas é possível notar diferenças bruscas relativas à presença de quartzo e ferrierita nas amostras que apresentam tal contaminação. O pico em $2\theta \sim 26^\circ$ se desdobra devido à presença do quartzo na amostra com 15 dias de tratamento hidrotérmico, e na com 18 dias pode-se observar o perfil do pico em $2\theta \sim 10^\circ$ (vide F na Figura 15) devido ao aparecimento crescente da ferrierita. No entanto, ainda nestas duas amostras são

visíveis os picos do MCM-22 (vide . Nas amostras com maiores tempo de tratamento hidrotérmico a presença de quartzo e ferrierita é bastante pronunciada em seus difratogramas de raios-X.

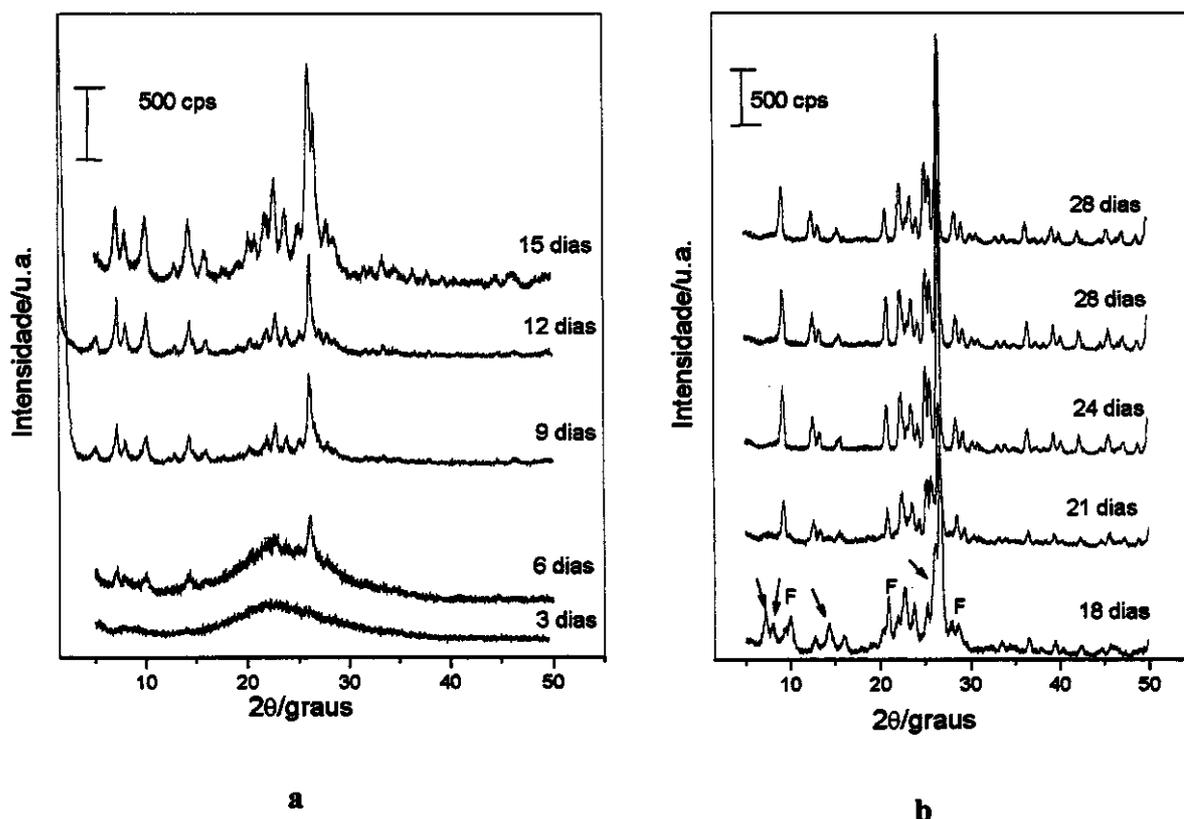


Figura 15: Difratoformas de raios-X para amostras que tiveram seu tempo de cristalização acompanhado e que foram calcinadas. a) Amostras com tratamento hidrotérmico de 3 a 15 dias, b) Amostras com tratamento hidrotérmico de 18 a 28 dias. ↓ Indicam os picos relativos ao difratograma do MCM-22, F indicam picos relativos ao difratograma da ferrierita.

Nas amostras onde foi verificada a presença de magadiita e quenialita, com 9 e 12 dias, as diferenças, em relação a um difratograma de raio-X de uma amostra de MCM-22 puro, são difíceis de serem indicadas. Os difratogramas de raios-X para as amostras de 9 dias e 12 dias depois das mesmas serem submetidas à calcinação se encontram na Figura 16.

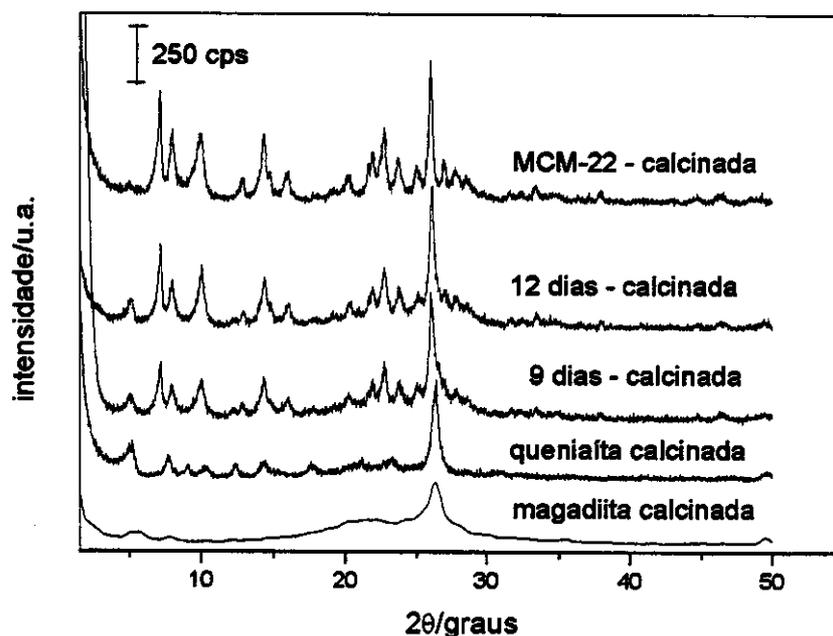


Figura 16: Difratoogramas de raios-X para as amostras 9 e 12 dias de tratamento hidrotérmico que se encontram contaminadas com silicatos lamelares, depois de submetidas à calcinação e difratogramas de raios-X para os silicatos lamelares queniaíta e magadiíta e para o zeólito MCM-22 também depois de submetidos a calcinação.

Observa-se pelos difratogramas de raios-X apresentados na Figura 16, um pico em $2\theta \cong 5^\circ$, o qual não é verificado numa amostra de MCM-22 puro. Tal pico, como pode ser visto nos difratogramas de raios-X da queniaíta e da magadiíta, se refere a esta contaminação. Observa-se também nos difratogramas das amostras contaminadas, um alargamento do pico em $2\theta \cong 26^\circ$; tal alargamento se deve à sobreposição dos picos do MCM-22 com os picos da queniaíta e da magadiíta. Observa-se também um pico em $2\theta \cong 49,5^\circ$ referente aos silicatos lamelares presentes nas amostras e que não existe no difratograma do MCM-22.

Espectroscopia na região do infravermelho

O espectro na região do infravermelho do zeólito MCM-22 apresenta as bandas listadas na Tabela 1, e dois exemplos deste espectro, para amostra recém preparada e para amostra calcinada, se encontram na Figura 17.

Segundo a literatura³³ as vibrações intrínsecas dos tetraedros TO_4 não são sensíveis a modificações na estrutura, e fornecem as chamadas bandas “internas”, ou bandas intratetraedros, em 1100, 800 e 450 cm^{-1} . No entanto, os tetraedros adjacentes na estrutura excitam-se mutuamente com frequências específicas, dependendo da topologia estrutural, fornecendo as chamadas bandas “externas”, ou bandas intertetraedros, que por sua vez são úteis no estudo das estruturas.³³

Na Figura 17a e 17b é possível verificar as bandas relativas aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações TO (*) em $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ e ~ 1230 , $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. A banda relativa a vibrações das ligações T-O referentes aos tetraedros internos (740 cm^{-1}) está encoberta pela banda em 800 cm^{-1} . Também está visível nesses espectros a banda relativa à deformação interna das ligações T-O (450 cm^{-1}).³³ Comparando-se a amostra não calcinada com a calcinada, observou-se um deslocamento da banda relativa ao estiramento assimétrico interno para maiores números de onda na amostra calcinada, variando de 1064 cm^{-1} na amostra não calcinada até 1099 cm^{-1} para a amostra calcinada. Isso indica uma possível desaluminação da amostra durante a calcinação.

Tabela 1: Bandas de infravermelho atribuídas à estrutura do MCM-22 calcinado.³³

		Estiramento assimétrico		estiramento simétrico		Anel duplo	Vibrações das ligações T-O
		Externo	interno	externo	interno		
MCM-22	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 30	1245	1092	790/810	740	658/595/550/500	450

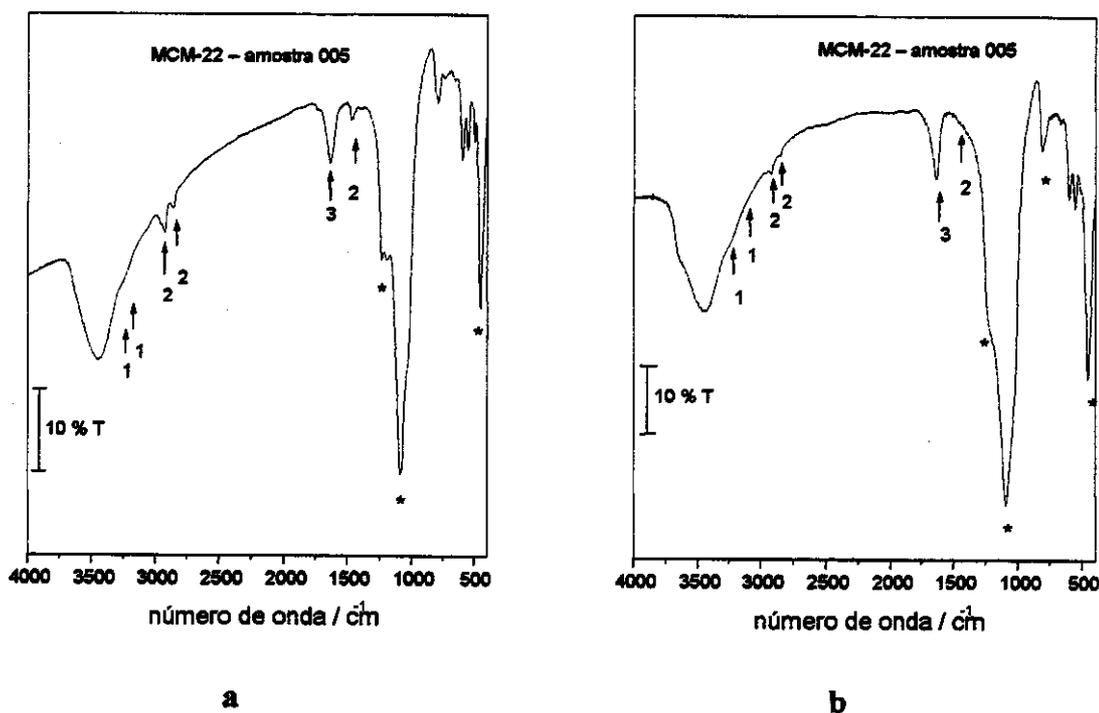


Figura 17: Espectros de infravermelho para uma amostra de MCM-22 a) não calcinada, b) calcinada.

Observam-se também nesses espectros as bandas relativas às ligações presentes nas moléculas de hexametilenimina. Na região de 3200-3050 cm^{-1} (1) são visíveis ombros relativos ao estiramento NH. Em 2900-2850 cm^{-1} e $\sim 1470 \text{ cm}^{-1}$ (2) se encontram as bandas relativas às vibrações CH_2 . Em $\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$ (3) banda atribuída à deformação da ligação NH e água.³³ Após a calcinação apenas a banda em $\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$, continuou com grande intensidade no espectro da amostra calcinada porque também nesta região se encontra a banda relativa a água.³³

Em 600 e 550 cm^{-1} se encontram bandas referentes aos anéis duplos presentes na estrutura do MCM-22,³³ presentes nas amostras calcinadas e não-calcinadas.

Na Figura 18 encontram-se os espectros na região do infravermelho para as amostras que tiveram seu tratamento hidrotérmico acompanhado.

Observa-se nos espectros apresentados na Figura 18, bandas na região de 600-550 cm^{-1} para aquelas amostras onde há MCM-22, mesmo que contaminado (9, 12, 15 e 18 dias). Na amostra onde há um começo de cristalização, 3 dias, observa-se nessa região apenas pequenos ombros, indicando o início de sua formação. Nas amostras de 21 a 28

dias, essas bandas não são observadas, porque não há MCM-22, ou se o há, é em pouquíssima quantidade, e os produtos majoritários (quartzo e ferrierita) não apresentam tais subunidades estruturais.

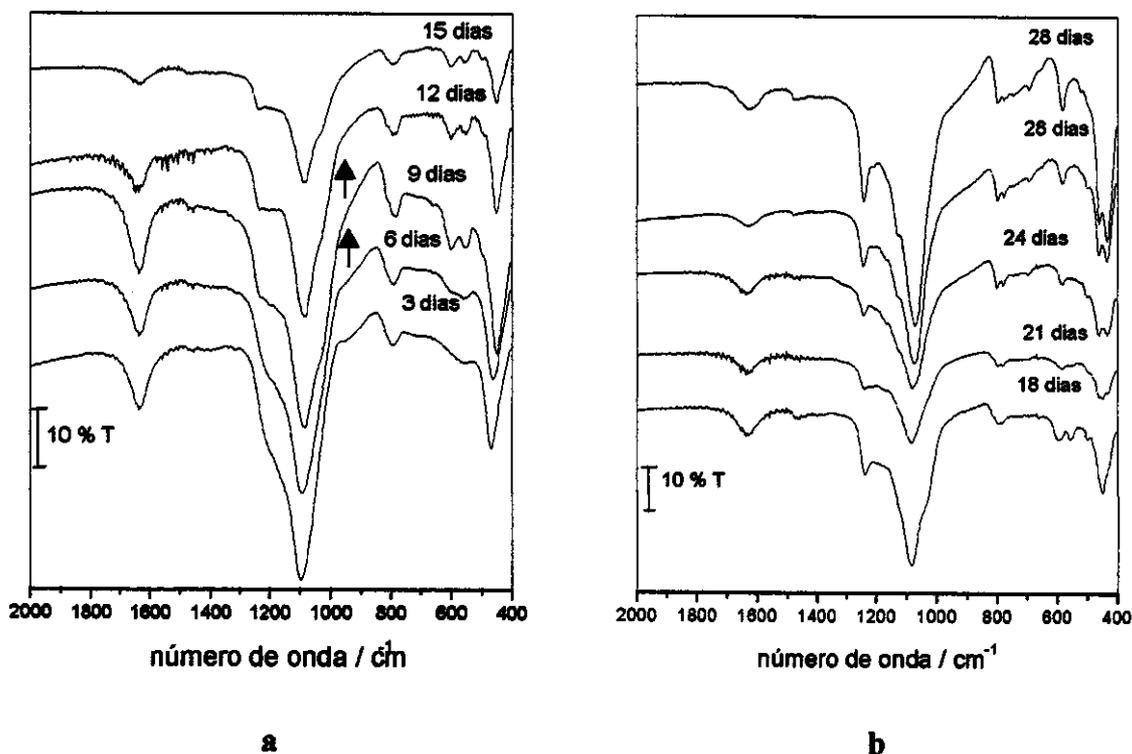


Figura 18: Espectros de infravermelho de amostras que tiveram seu tempo de cristalização acompanhado. a) Espectros de amostras com tempo de tratamento hidrotérmico de 3 a 15 dias. b) Espectros de amostras tempo de tratamento hidrotérmico de 18 a 28 dias. ↑ indica os ombros relativos à presença de silanóis.

Há um ombro relativo a presença de silanóis na região de 1020 cm^{-1} , indicado pela seta na Figura 18a, que aparece naquelas amostras onde se tem MCM-22.⁴² Nas demais não aparece porque o quartzo, que é o produto majoritário delas, não é um material poroso e por isso só apresenta silanóis para terminação do cristal em um número muito reduzido.

Os espectros na região do infravermelho da magadiita e da quenaiíta (Figura 19), apresentam diferenças em relação a um espectro de MCM-22 puro. O espectro da magadiita apresenta uma banda em 410 cm^{-1} e um ombro em 443 cm^{-1} que não aparecem no espectro do MCM-22. A banda relativa à deformação dos tetraedros TO_4 ocorre em comprimento de

onda maior, 463 cm^{-1} , assim como as bandas atribuídas aos estiramentos dos anéis duplos (530 cm^{-1} , 546 cm^{-1} , 579 cm^{-1} , 604 cm^{-1}). Na região de 800 cm^{-1} verifica-se a presença de duas bandas bem definidas ($783\text{-}820\text{ cm}^{-1}$), enquanto num espectro de MCM-22 ocorre uma banda e um ombro ($794\text{-}810\text{ cm}^{-1}$) na mesma região.

O espectro da queniaíta apresenta diferenças menores em relação ao espectro do MCM-22 do que a magadiíta. No espectro da queniaíta, diferentemente do espectro da magadiíta e do MCM-22, a banda em 500 cm^{-1} não está presente e surge um ombro em 484 cm^{-1} (Figura 19). As bandas relativas aos estiramentos dos anéis duplos são menos resolvidas. Na região de 800 cm^{-1} a queniaíta apresenta duas bandas (785 e 800 cm^{-1}), sendo que a segunda banda se encontra em comprimentos de onda menores que aquele que apresenta a magadiíta.

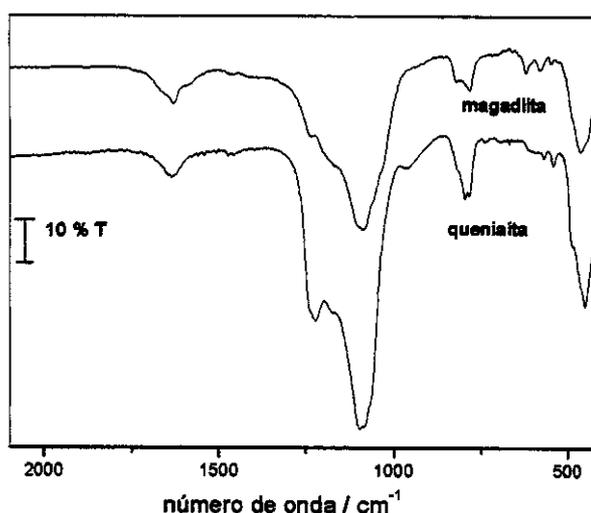


Figura 19: Espectros de infravermelho para os silicatos lamelares queniaíta e magadiíta.

As amostras obtidas com 12 e 15 dias de tratamento hidrotérmico (Figura 18) apresentam uma banda em $\sim 410\text{ cm}^{-1}$ relativa à presença de magadiíta, e ocorre também uma melhor definição das bandas em $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ que se deve à presença da contaminação com silicatos lamelares. Na amostra com 9 dias de tratamento hidrotérmico o espectro na região do infravermelho é como o de um MCM-22 puro, provavelmente devido a uma menor contaminação nesta amostra.

Termogravimetria

Alguns autores^{26,27} mostraram que no MCM-22, três regiões de perda de massa são observadas, quando esta análise é feita sob atmosfera inerte, tais perdas são melhor visualizadas pelas respectivas curvas diferenciais (Figura 20):

- Abaixo de 423 K correspondendo à dessorção de água.
- Entre 423 e 823 K tem-se saída de hexametilenimina, dividida em duas regiões: 423 – 674 K e 674 – 823 K.
- Acima de 823 K observa-se a desidroxilação.

Ocorre uma mudança no perfil das curvas termogravimétricas das amostras, de acordo com o produto majoritário que apresentaram (Figura 20). As amostras que se encontram contaminadas com silicatos lamelares (Figura 20 c), apresentam pequenas diferenças em relação a uma curva termogravimétrica de uma amostra de MCM-22 puro (Figura 20 a), nelas observam-se duas de perdas de massa na região relativa à saída de água.

Observa-se na curva referente a amostra com 3 dias de tratamento hidrotérmico, material amorfo, uma perda de massa na região de 300–400 K que se refere à saída de água e ainda hexametilenimina que não tenha sido eliminada no processo de lavagem. Acima de 800 K também se observa uma pequena perda de massa a qual se deve à desidroxilação do material.

Nas amostras onde se tem MCM-22 contaminado com silicatos lamelares (amostras com 9 e 12 dias de tratamento hidrotérmico), as perdas de massa observadas são as mesmas que as apresentadas na literatura^{26,27} para o zeólito MCM-22.

Para a amostra com doze dias de tratamento hidrotérmico, onde se tem MCM-22 os valores encontrados foram:

- 1,5 % de perda de água, em relação à massa inicial, até 423K.
- 4,5 % e 6,7 % de perda de hexametilenimina entre 423 e 674 K, e entre 674 e 823 K respectivamente. Indicando uma perda de massa de 11,2 % de hexametilenimina, em relação à massa inicial.

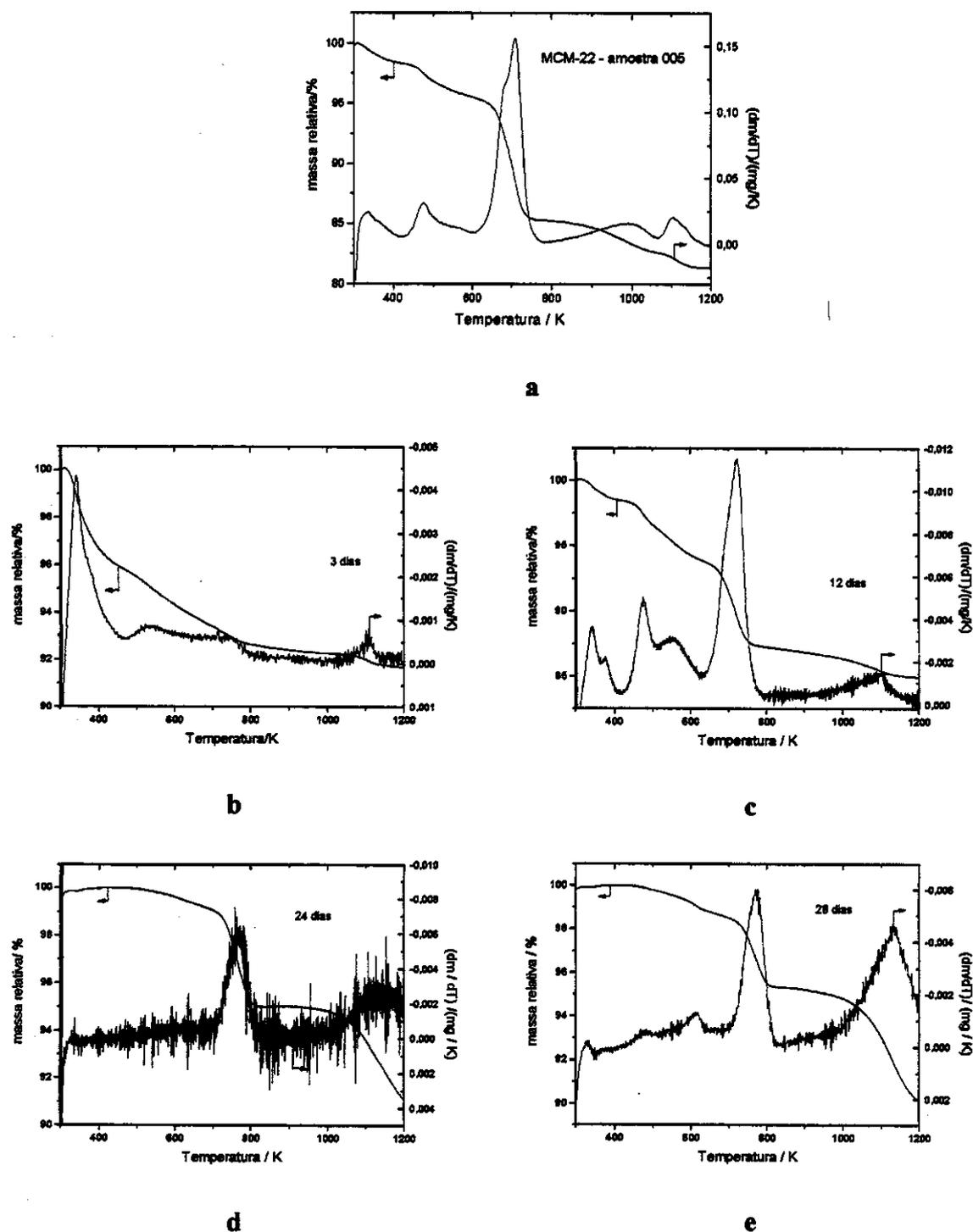


Figura 20: Curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera inerte. a) MCM-22 puro – amostra 005, b) amostra 001 com 3 dias de tratamento hidrotérmico, c) amostra 001 com 12 dias de tratamento hidrotérmico, d) amostra 001 com 24 dias de tratamento hidrotérmico e f) amostra 001 com tratamento hidrotérmico contínuo de 28 dias.

Observa-se na curva de análise termogravimétrica desta amostra duas perdas de massa na região referente à saída de água, diferentemente do que é observado para uma amostra de MCM-22 puro. Pode-se inferir que uma destas perdas se refere à saída de água da estrutura do silicato lamelar que ocorre em temperaturas diferentes daquela observada na saída de água do MCM-22.

Nas amostras onde obteve-se uma mistura de quartzo e ferrierita, observa-se apenas uma perda importante de massa entre 650-850 K, e corresponde à saída de hexametiloinina dos canais da ferrierita. Na amostra com 24 dias de tratamento hidrotérmico essa perda corresponde a 4,2 % da massa inicial. E na amostra com 28 dias de tratamento hidrotérmico esta perda de massa corresponde a 3,3 % da massa inicial.

As duas perdas de massa observadas para a saída de hexametilenoinina do material são atribuídas na literatura^{26,27}, à decomposição de hexametilenoinina dos dois sistemas de canais, das supercavidades de doze membros, em temperaturas mais baixas, e dos canais sinusoidais de dez membros, em temperaturas mais altas. No entanto, devido à presença de alumínio na rede, essa perda pode ser também associada à saída de hexametilenoinina protonada e não protonada, de temperaturas mais altas e mais baixas, respectivamente. A primeira perda de massa relativa à saída de hexametilenoinina pôde ser dividida em duas regiões, que podem ser devidas à saída de hexametilenoinina não protonada dos canais de doze membros, e em temperaturas mais altas, dos canais de dez membros.

Essa última afirmação pode ser contestada pela curva termogravimétrica obtida para a amostra contaminada com ferrierita, onde se observa apenas uma perda de massa relativa à saída de hexametilenoinina. Se as regiões observadas na curva do MCM-22 são devidas à saída de hexametilenoinina protonada e não protonada, na curva de uma amostra contaminada com ferrierita também observar-se-iam duas regiões de perda de massa apesar deste zeólito ter apenas um sistema de canais formando sua estrutura. No entanto, se estas duas regiões de perda de massa ocorrerem em temperaturas muito próximas, é possível que se observe somente uma região de perda de massa.

Estudo da variação nas condições reacionais

Difratometria de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho

Com a intenção de se conseguir MCM-22 puro em sistema estático e com menos dias de tratamento hidrotérmico que os exemplos apresentados na literatura, fez-se uma série de mudanças nas condições reacionais para a preparação do gel de síntese, a fim de se observar como essas mudanças interfeririam nas características e propriedades dos produtos obtidos.

Amostras preparadas nas mesmas condições reacionais que as amostras 001 apresentaram contaminação com queniaíta, quando o envelhecimento foi feito à 333 K, Figura 21a, amostra 002, Anexo 1, e com ferrierita quando o envelhecimento foi feito à temperatura ambiente, amostra 003, Anexo 1, Figura 21 a.

Diminuir a alcalinidade do gel dificulta a dissolução da sílica e conseqüentemente implica num tratamento hidrotérmico mais longo. E isso foi observado na amostra 004 (Anexo 1- Figura 21a). Tal amostra teve um tratamento hidrotérmico de 28 dias, para a formação de MCM-22 de boa qualidade, essa amostra apresenta o segundo maior valor de cristalinidade dentre as amostras de MCM-22 puro preparadas (99%). Apesar do longo tratamento hidrotérmico nesta amostra não aparecem fases mais estáveis, como seria esperado. Nesta amostra a diluição foi abaixada em 50% em relação à amostra 001 (Anexo 1), e a alcalinidade em 54%. A quantidade de hexametilenoimina (HMI) usada também foi bastante reduzida, de modo que a razão molar HMI/SiO₂ baixou 42%. Nesta amostra usou-se envelhecimento à temperatura ambiente.

Os espectros na região do infravermelho dessas amostras, Figura 21b, apresentam todas as bandas típicas do MCM-22, já listadas na Tabela 1. Estes espectros apresentam diferenças nas regiões de 1200, 700 e 500 cm⁻¹. A intensidade da banda em 1200 cm⁻¹ é diferente em relação a banda em 1090 cm⁻¹ dependendo da contaminação da amostra. A amostra contaminada com ferrierita (003) apresenta a banda em ~500 cm⁻¹ muito mais intensa, sendo a mesma apenas um ombro naquela amostra contaminada com queniaíta (002). Na região de 700 cm⁻¹ ocorre uma banda bem definida na amostra de MCM-22 puro (004), o que não acontece nas demais amostras.

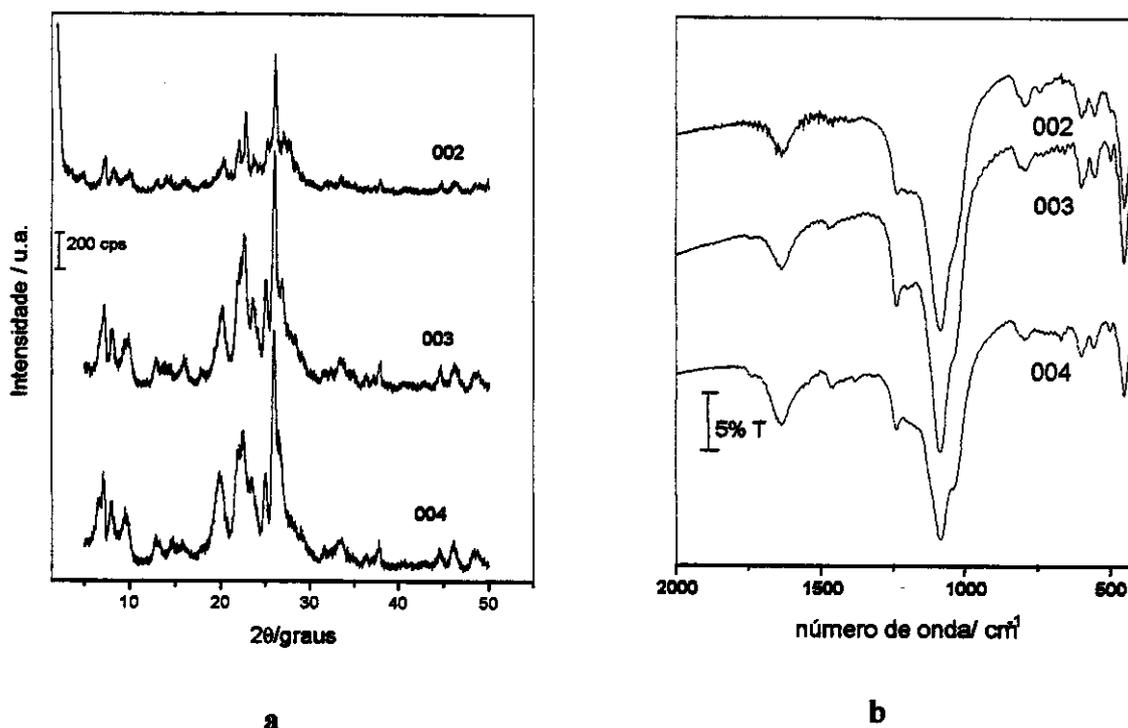


Figura 21: a) Difrátogramas de raios-X e b) Espectros na região do infravermelho para as amostras 002, 003 e 004 (Anexo 1).

Aumentar a diluição em 17% passando a usar uma razão molar H_2O/SiO_2 de 35, amostra 005 (Figura 22 - Anexo 1), e mantendo todas as demais condições reacionais iguais às da amostra 003 provocou o aparecimento de MCM-22 como fase pura e com o maior valor de cristalinidade dentre as amostras preparadas (100%) com 10 dias de tratamento hidrotérmico. Mantendo essa mesma diluição, e dividindo o tratamento hidrotérmico em duas etapas – 5 dias a 403 K e 5 dias a 423 K (amostra 006 – Figura 22 – Anexo 1) – provocou uma queda de 10% no valor de cristalinidade comparativamente com a amostra preparada nas mesmas condições sob tratamento hidrotérmico contínuo a 423 K (amostra 005).

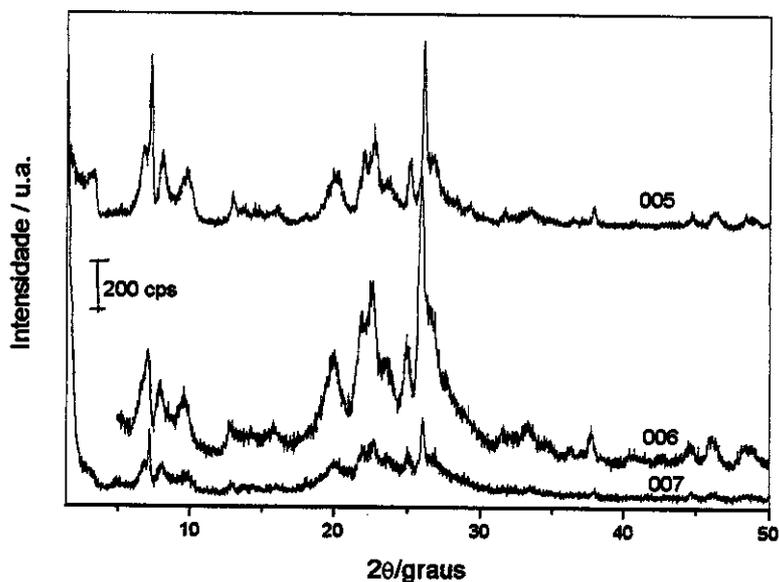


Figura 22: Difratoogramas de raios-X de amostras preparadas sob mesmas condições reacionais e diferentes tratamento hidrotérmicos: 005 - tratamento hidrotérmico contínuo e em apenas uma temperatura; 006 - tratamento hidrotérmico dividido em dois períodos com duas temperaturas diferentes, e amostra 007: preparada com menor quantidade de hexametilenimina e tratamento hidrotérmico dividido.

Comparando-se duas amostras que tiveram as mesmas condições de síntese, inclusive divisão no tratamento hidrotérmico, pôde-se observar que diminuir a quantidade de direcionador, hexametilenimina (HMI), passando a razão HMI/SiO₂ de 0,60 (amostra 006) para 0,50 (amostra 007 – Figura 22 – Anexo 1) não trouxe benefícios para o produto formado. Houve uma perda de 55% na cristalinidade, de modo que este valor passou a ser 40%.

Abaixar muito a alcalinidade chegando à razão molar OH/SiO₂ de 0,02, e aumentar a diluição para H₂O/SiO₂ de 45, (amostra 008 e 009 – Anexo 1), prejudica muito à dissolução da sílica, não permitindo a formação de produtos cristalinos.

Análise Elementar

A análise elementar de algumas amostras citadas até aqui, apresentam razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ razoavelmente diferentes do valor do gel, como pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados da análise elementar de algumas amostras com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30.

Amostra	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
001.3	37,8
001.4	44,1
004	34,3
005	24,8
006	19,2
007	26,8

As amostras nas quais se obteve MCM-22 contaminado com silicatos lamelares, as razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ são maiores do que as inicialmente presentes no gel de síntese. Isso se deve ao fato dessas estruturas se formarem sem a presença de alumínio.

As amostras 005, 006 e 007 apresentam uma menor quantidade de sílica. Isso se deve, provavelmente, ao pH da síntese que mantém a sílica dissolvida na água-mãe. Como no final do tratamento hidrotérmico o pH é ainda muito alto, boa parte da sílica continua dissolvida e é eliminada na filtração do tratamento pós-síntese.

Termogravimetria

Para uma melhor análise da perda de hexametilenoimina verificada por termogravimetria para as amostras preparadas com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 sob um tratamento hidrotérmico estático, encontram-se na Tabela 3 tais valores, em relação à massa inicial da análise.

Nos dados apresentados, verifica-se uma maior quantidade de hexametilenoimina retida naquelas amostras que se encontram contaminadas com silicatos lamelares (001.3 e 001.4), ou que apresentem MCM-22 puro (004, 005, 006 e 010). As amostras de MCM-22 que se encontram contaminadas com ferrierita (002 e 011) apresentam uma quantidade menor deste reagente, com exceção da amostra 012, onde tal contaminação é tão pequena que o valor observado é similar ao observado para uma amostra onde tenha-se MCM-22 como única fase. Na amostra onde o produto majoritário é quartzo (001.8) a quantidade de hexametilenoimina retida é a menor observada, fato esperado uma vez que o quartzo não é um material poroso.

A Hexametilenoimina protonada é o maior compensador de carga na estrutura, fato comprovado por análise química, uma vez que, a quantidade de sódio presente na estrutura é muito pequena. Este mesmo fato pode ainda ser verificado ao se analisar a razão molar de hexametilenoimina protonada, massa obtida por termogravimetria na faixa de temperatura de 674 a 423K, pela quantidade de alumínio obtida pela análise química (HMIH^+/Al). Estes resultados se encontram na Tabela 3.

Tabela 3: Perda de hexametilenoimina para algumas amostras preparadas com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 sob tratamento hidrotérmico estático, relativamente à massa inicial da análise, e razão molar HMIH^+/Al para algumas amostras.

Amostra/t (dias)	Perda de hexametilenoimina/%	HMIH^+/Al
	423 – 823 K	
001.3 (9)	10,9	0,99
001.4 (12)	11,2	0,98
001.8 (24)	4,2	-
002 (10)	6,5	-
004 (10)	17,9	1,35
005 (10)	13,1	0,86
006 (10)	12,7	0,63
010 (10)	11,6	0,69
011 (10)	4,9	0,40
012 (10)	12,5	0,83

Nas amostras onde obteve-se MCM-22 como único produto, observou-se uma razão molar HMIH^+/Al menor que um, enquanto que naquelas amostras onde há contaminação com silicatos lamelares, esta razão molar é muito próxima da unidade. Isto pode novamente ser atribuído, a maior capacidade de retenção de hexametilenouimina que apresentam estes materiais, devido à maior característica lamelar. Aquele material contaminado com ferrierita apresenta uma retenção de hexametilenouimina protonada menor que apresentam as amostras de MCM-22 fato também esperado uma vez que a ferrierita não apresenta características lamelares, isto indica que as cargas negativas geradas em sua estrutura são compensadas principalmente por átomos de sódio.

Ressonância Magnética Nuclear

A amostra 003, obtida sob tratamento hidrotérmico estático e contaminada com uma pequena quantidade de ferrierita, foi analisada por ^{29}Si MAS-RMN e ^{29}Si CP MAS-RMN, ^{27}Al MAS HPDEC- RMN e ^{13}C CP MAS-RMN (Figuras 23 a 26).

No espectro de ^{29}Si MAS-RMN obtido para a amostra 003 observam-se picos em -120,4, -115,4, -112,3, -106,3 e -100,9. Tais picos que correspondem a sítios Si(0Al) ou ainda à sobreposição de picos dos sítios Si(1Al) estão coerentes com a literatura^{15,28,34}, com exceção dos picos em -106,3 e -100,9, uma vez que a literatura cita picos em deslocamentos químicos em campo mais baixo, em ~ -110 e ~ -103 ppm, tal diferença pode ser atribuída à presença de ferrierita como contaminante da amostra. No espectro da amostra calcinada, ocorrem dois ombros em -119,8 e -115,3; e picos em -112,6, -106,7, -100,8 e em -90,5 ppm. Observam-se mudanças no perfil do espectro depois que a amostra é calcinada. A intensidade relativa dos picos em -112,6 e -106,7 ppm é alterada, tal efeito pode ser relacionado ao processo de calcinação ao qual a amostra foi submetida. No espectro de ^{29}Si MAS-RMN da amostra calcinada, observou-se um pico em -90,5 ppm. O mesmo é atribuído pela literatura à presença de silanóis na estrutura.¹⁵ Isso indica que com a calcinação e conseqüente desaluminação da amostra são gerados defeitos que provocam o aparecimento de silanóis.

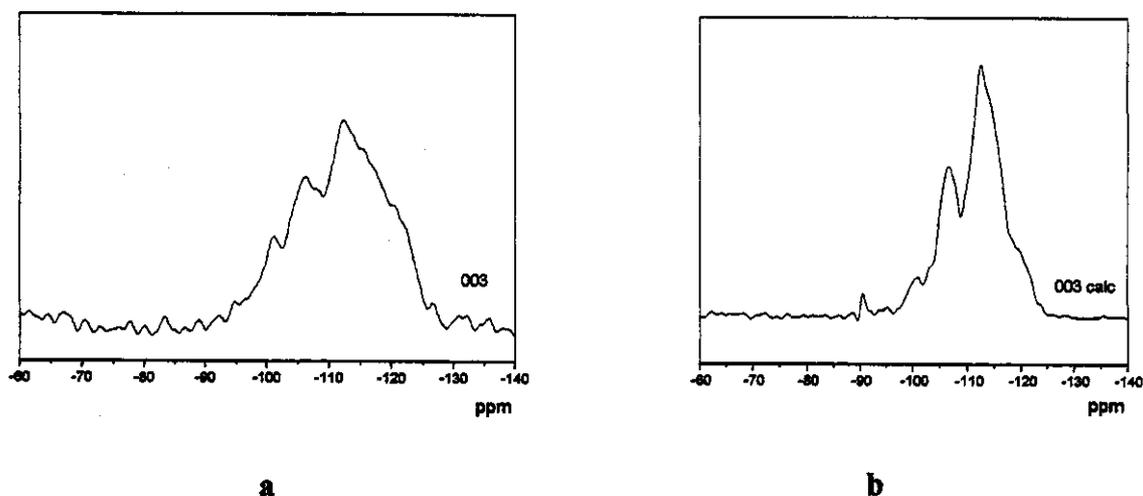


Figura 23: Espectro de ^{29}Si MAS-RMN. a) amostra 003, b) amostra 003 calcinada.

Tais amostras também foram submetidas a ^{29}Si CP MAS-RMN. Seus espectros se encontram na Figura 24.

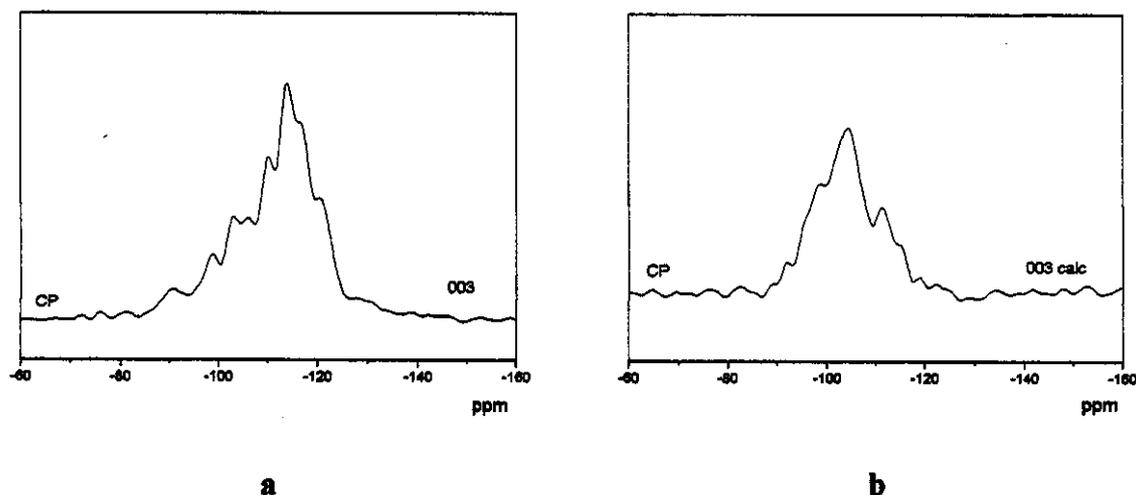


Figura 24: Espectros de ^{29}Si CP MAS-RMN para as amostras a) 003 e b) 003 calcinada.

A técnica de polarização cruzada age de maneira diferente nas amostras recém sintetizadas e as calcinadas. Nas amostras recém sintetizadas a polarização é transferida pelos prótons do direcionador (hexametilenimina) e os picos do espectro são afetados de maneira mais regular. Nas amostras calcinadas, a polarização é transferida pelos prótons dos grupamentos hidroxila, de modo que os picos de sítios hidroxilados e próximos são mais afetados.¹⁵

A amostra 003 apresenta sob polarização cruzada, picos em $-120,4$, $-116,9$, $-114,1$, $-110,2$, $-102,3$ e $-99,1$ ppm. Tais picos estão coerentes com a literatura.^{15,28,34} O pico em $-99,1$ ppm se refere a sítios de Si(1Al), este pico se transforma em um ombro no espectro da amostra calcinada. Nesta amostra observam-se picos em $-119,1$, $-115,7$, $-111,4$, $-104,1$, $-98,1$, e $-91,8$ ppm. O pico em $-91,8$ ppm está associado ao sítios Si(OSi)₃OH (monossilanóis).¹⁵

Os espectros de ^{27}Al MAS HPDEC-RMN (Figura 25) para a amostra 003 recém sintetizada ou calcinada estão muito similares aos apresentados pela literatura para amostras de MCM-22.

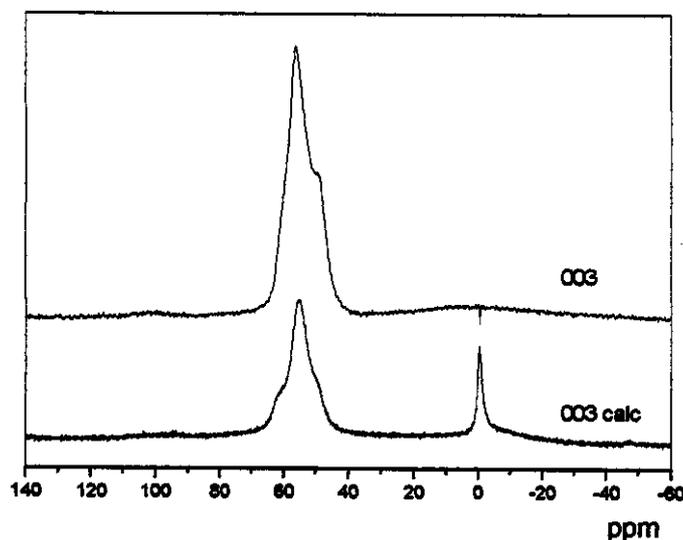


Figura 25: ^{27}Al MAS HPDEC-RMN, para as amostras 003 e 003 calcinada.

Nos espectros apresentados na Figura 25, para ambas as amostras observam-se um pico e um ombro referente a sítios de alumínio tetraédrico. No espectro da amostra recém preparada o pico é observado em $56,5$ ppm, enquanto o ombro é observado em $49,3$ ppm. Na amostra calcinada, os mesmos são observados em $55,9$ e $49,9$ ppm. Ainda na amostra calcinada, é observado um pico em 0 ppm referente a alumínio octaédrico. Tal sítio de alumínio só é verificado depois que a amostra é submetida à calcinação. Na amostra calcinada também observou-se um ombro em $62,2$ ppm. Tal ombro já havia sido observado na literatura¹² para amostras de MCM-22 calcinado e MCM-49. Ao se usar um campo

magnético mais alto, este ombro se transforma em um pico. O campo magnético utilizado nestas análises foi de 11,7 T, na literatura¹² já se verifica a ocorrência deste pico ao se utilizar um campo de 9,4 T.¹²

A observação de mais de uma ressonância para alumínio tetraédrico em zeólitos é rara, só tendo sido observada para dois zeólitos, o zeólito ômega e o ZSM-18.¹² Experimentos feitos em diferentes campos magnéticos confirmaram que as espécies de alumínio têm constante de acoplamento quadrupolar pequena e que estão em deslocamentos de alta simetria. Esses dados indicam que não há interações quadrupolares de segunda ordem que sejam significantes, indicando que as diferentes ressonâncias se referem mesmo a diferentes espécies de alumínio tetraédrico.¹²

O ombro em 62,2 ppm, indica a ocorrência de mudanças estruturais na disposição dos tetraedros durante o processo de calcinação.¹² Experimentos feitos em campo alto permitem afirmar que este pico está relacionado com a condensação das lamelas do MCM-22.

No espectro de ¹³C- CP-RMN, Figura 26, para a amostra 003 recém preparada, são observados dois picos e um ombro, em 27,0, 49,2 e 57,6 ppm, respectivamente, relativos à presença de hexametilenimina. Para os carbonos β e γ da estrutura do direcionador, Figura 26, ocorre o pico em 27,0 ppm. O pico e o ombro em 49,2 e 57,6 ppm, se referem ao carbono α da hexametilenimina. Kennedy et al¹² relatam que estas ressonâncias poderiam ser devidas à decomposição da hexametilenimina, à mistura de hexametilenimina (HMI) e hexametilenimina protonada (HMIH⁺) e ainda a dois sítios diferentes onde a hexametilenimina pode se situar. A razão da área do pico relativo aos carbonos β e γ para a área correspondente ao carbono α é aproximadamente 2:1. Assim é pouco provável que a ressonância em 57 ppm se deva a hexametilenimina decomposta. A comparação dos espectros de ¹³C para as amostras dos zeólitos com os espectros da HMI e HMIH⁺ confirma que a hexametilenimina é incorporada, em sua maior parte, intacta na síntese. Os dados indicam que as duas ressonâncias observadas para o carbono α não se referem simplesmente a HMI e HMIH⁺ presentes numa mesma região do zeólito. Ainda segundo Kennedy et al,¹² se ambas as espécies estão presentes, a ressonância do carbono α se sobrepõe em 45-49 ppm. De modo que concluiu-se que as duas ressonâncias observadas para o carbono α se referem a HMI intacta em duas diferentes regiões do material.¹²

Ainda neste espectro são observados dois ombros, pouco intensos, em 167,9 e 132,0 ppm. Estes deslocamentos podem estar associados à presença de uma amida insaturada. O deslocamento em 167,9 ppm está claramente relacionado ao carbono α da amida, enquanto que o de 132,0 ppm, está relacionado a um carbono envolvido em ligação dupla ^{43,44}. A oxidação da hexametilenimina é possível uma vez que tem-se água, altas temperaturas e a superfície ácida do zeólito. Os deslocamentos químicos relativos aos outros carbonos da amida, estão provavelmente sobrepostos aos carbonos da hexametilenimina, e por isso não podem ser identificados. Pela intensidade destes ombros, pode-se afirmar que a quantidade de direcionador que sofre esta oxidação, é bastante restrita.

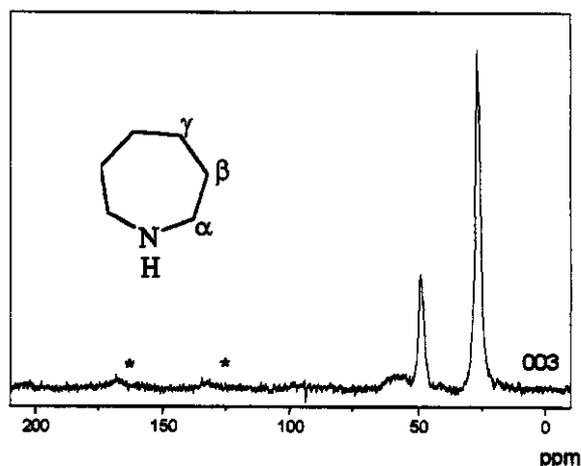


Figura 26: Espectro de ¹³C-CP-RMN para a amostra 003. Estão assinalados com um * os ombros referentes à presença da amida.

3.1.2 – Tratamento hidrotérmico dinâmico

A grande maioria dos relatos na literatura sobre a síntese deste zeólito, emprega a razão SiO₂/Al₂O₃ de 30 e um tratamento hidrotérmico dinâmico. Algumas amostras também foram preparadas nestas condições, no entanto, os resultados obtidos nestas sínteses não foram sempre positivos, com a formação de MCM-22 como única fase e com bom valor de cristalinidade.

Foi preparado um gel de síntese para a amostra 013 (Figura 27), em condições reacionais similares às aquelas nas quais sintetizou-se a amostra de melhor qualidade em sistema estático (005). Diferentemente da amostra 005, usou-se uma diluição 14% mais baixa, e um envelhecimento do gel reacional feito sob aquecimento de 333 K. Essas condições específicas forneceram uma amostra de MCM-22 contaminado com quartzo.

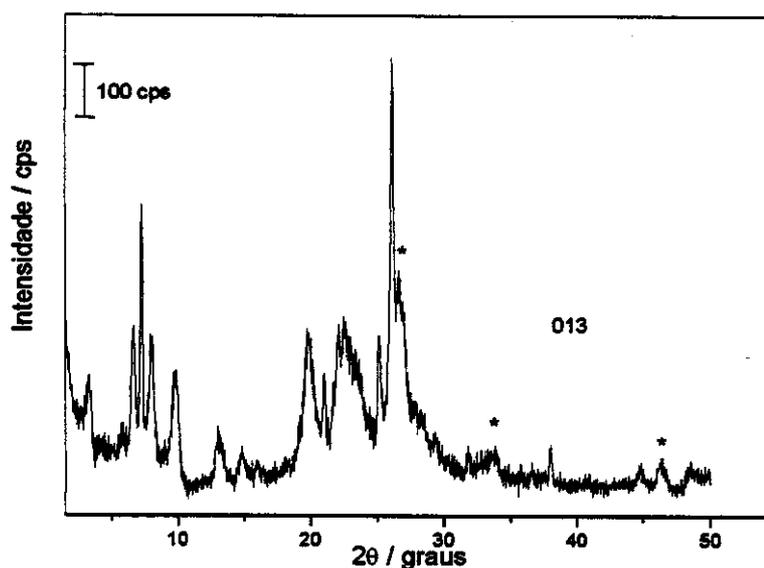


Figura 27: Difratograma de raios-X para amostra 013 (Anexo 1). * indicam os picos do quartzo.

Utilizando-se também uma diluição de 30, 7 dias de tratamento hidrotérmico sob 60 rpm e com o envelhecimento do gel reacional sendo feito à temperatura ambiente (amostra 014 – Figura 28), ainda não foi possível a síntese deste zeólito como fase pura. Esta amostra se encontra contaminada com ferrierita.

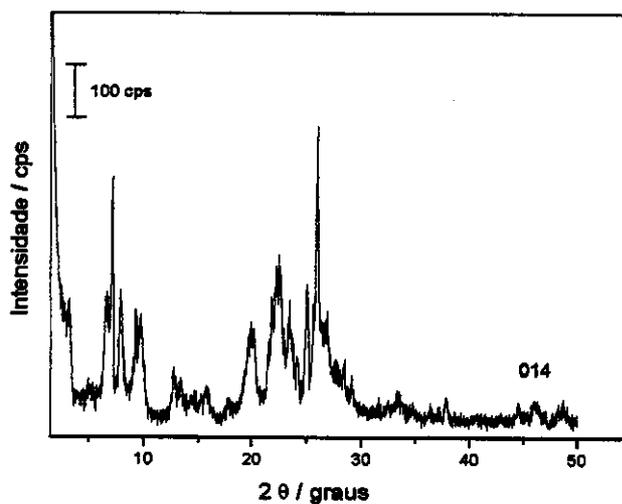


Figura 28: Difratoformas de raios-X da amostra 014, sintetizada sob sistema dinâmico com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30.

A síntese do MCM-22 como única fase e utilizando um tratamento hidrotérmico dinâmico, só foi possível utilizando-se como fonte de alumínio sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e apenas quatro dias de tratamento hidrotérmico (amostra 015 – Anexo 1 – Figura 29), porém essa amostra apresenta uma cristalinidade de 47% em relação à amostra mais cristalina sintetizada.

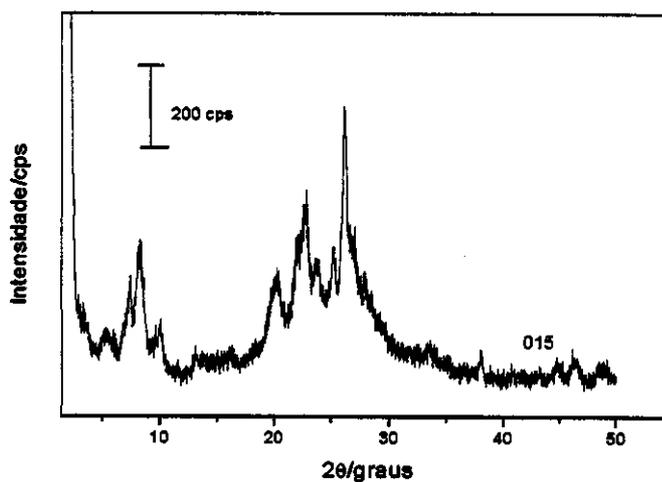


Figura 29: Difratoforma de raios-X de amostra de MCM-22 preparada com 4 dias de tratamento hidrotérmico em sistema dinâmico.

A formação deste zeólito é associada ao menor tempo de tratamento hidrotérmico ao qual foi submetido o gel de síntese.

Desta maneira, no presente trabalho, a síntese do MCM-22 como única fase utilizando-se uma razão molar $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 só foi possível em apenas algumas condições reacionais, as quais se encontram descritas na Tabela 4.

Tabela 4: Condições reacionais nas quais obteve-se MCM-22 como única fase, utilizando-se uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30.

Tipo de tratamento hidrotérmico	Tratamento hidrotérmico estático		Tratamento hidrotérmico dinâmico ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ^b
	10 dias (423K ou 403/423K) ^a	28 dias à 423K	
Tempo de tratamento hidrotérmico	10 dias (423K ou 403/423K) ^a	28 dias à 423K	4 dias à 423 K
Razão molar OH/SiO ₂	0,21-0,22	0,10	0,43
Razão molar Na/SiO ₂	0,30	0,18	0,43
Razão molar HMI/SiO ₂	0,60-0,50	0,35	0,35
Razão molar H ₂ O/SiO ₂	35	45	19
Amostra	005-006-007	004	166

^a Tratamento hidrotérmico contínuo a 423 K ou dividido em 403 e 423 K. ^b Fonte de alumínio utilizada, nas não especificadas usou-se o NaAlO_2 .

3.2 – Razão Molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 50

3.2.1 – Tratamento hidrotérmico estático

-Acompanhamento de cristalização

Usando-se esta razão molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ fez-se um acompanhamento da cristalização de uma amostra, amostra 016 (Anexo 1 – Figura 30). Novamente foi feito um gel reacional o qual foi dividido em nove copos de Teflon, que foram colocados em autoclaves de aço e levados a tratamento hidrotérmico estático numa estufa à $\sim 423\text{K}$. Cada autoclave foi tirada com um intervalo de tratamento hidrotérmico de 3 dias, com exceção da primeira e da última que foram tiradas com um intervalo de 4 dias.

Difratometria de raios-X

Com os resultados obtidos nesta amostra observou-se que o produto obtido com 4 dias de tratamento hidrotérmico, já apresentou sinais de cristalização, a qual só aumenta a partir de então. Desta maneira, foi feito um novo gel reacional (amostra 017, Anexo 1), nas mesmas condições reacionais que o primeiro, no entanto, tirou-se uma amostra por dia a partir do sexto até o décimo segundo dia (Figura 30).

Por estes resultados pôde-se novamente observar a formação do MCM-22 em poucos dias de tratamento hidrotérmico, em seguida da formação de outras fases com o consumo do MCM-22. A cristalinidade da amostra preparada em 10 dias de tratamento hidrotérmico é de 68 % em relação à amostra 005 que foi a amostra de melhor qualidade preparada durante o desenvolvimento do trabalho.

A partir de 15 dias de tratamento hidrotérmico, observou-se uma grande contaminação com ferrierita e também com quartzo. Inicialmente a ferrierita se apresentou como produto majoritário, no entanto, com 24 dias de tratamento hidrotérmico, o produto majoritário passa a ser o quartzo.

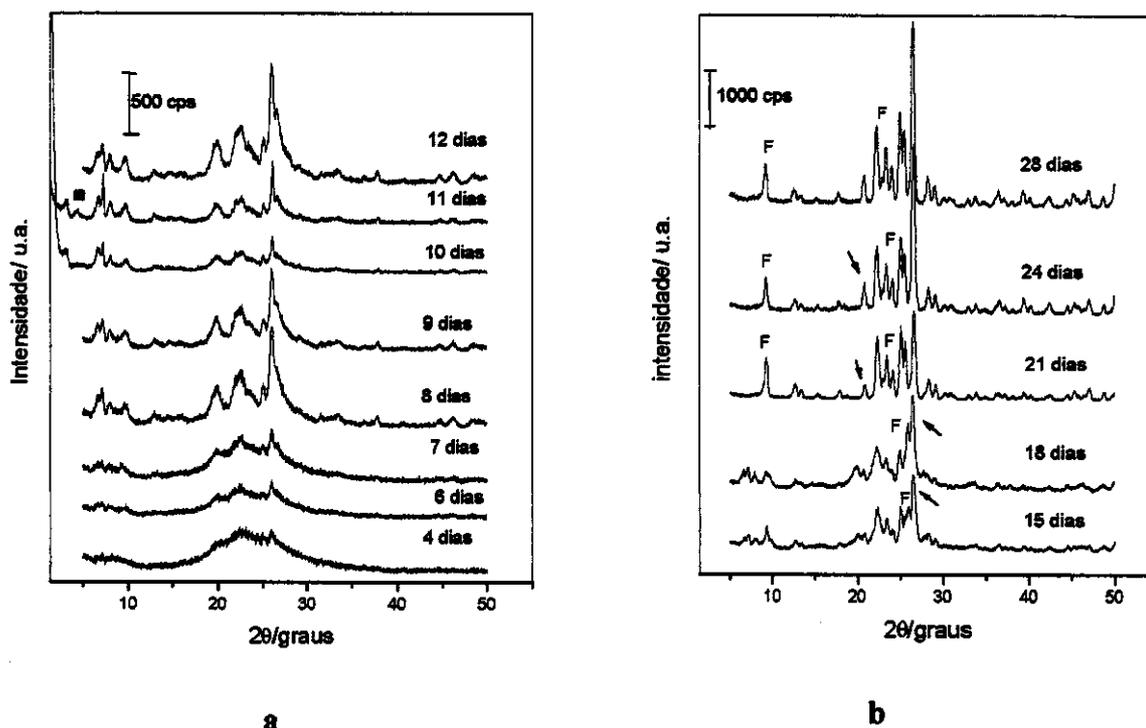


Figura 30: Difratomogramas de amostras que tiveram seu tratamento hidrotérmico acompanhado. a) de 4 a 12 dias de tratamento hidrotérmico, b) de 15 a 28 dias de tratamento hidrotérmico. ■ indica a presença de queniaíta, F indica picos de ferrierite e ↑ indica picos de quartzo.

Algumas destas amostras também passaram por um processo de calcinação para melhor caracterização dos produtos formados. Na Figura 31 encontram-se os difratogramas de raios-X para amostras calcinadas com 9 e 12 dias de tratamento hidrotérmico.

Por esses difratogramas é possível ver que ambas as amostras (com 9 e 12 dias de tratamento hidrotérmico) se encontram contaminadas com queniaíta. Seus difratogramas apresentam um pico em $2\theta \cong 5^\circ$ referente a este silicato lamelar quando o mesmo está calcinado, como pode ser visto no seu difratograma de raios-X. Verifica-se também um alargamento em $2\theta \cong 26^\circ$ que se deve a sobreposição dos picos da queniaíta com os do MCM-22 que se encontram nesta região, tal alargamento é pouco pronunciado na amostra com 9 dias de tratamento hidrotérmico, provavelmente devido a menor quantidade de queniaíta presente.

Diferentemente das amostras preparadas com uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30, a contaminação se dá apenas com um silicato lamelar, com a queniaíta, e não com dois (magadiíta e queniaíta). Observou-se também que, por um motivo ainda não elucidado, com 9 dias de tratamento hidrotérmico, ocorre contaminação com queniaíta; no entanto, tal contaminação não é verificada com 10 dias de tratamento hidrotérmico, para depois voltar a se formar com 11 dias. Esta formação de silicato lamelar com 9 dias de tratamento hidrotérmico, para posterior formação do MCM-22 seguida novamente do silicato lamelar, também pôde ser verificada por espectroscopia na região do infravermelho e termogravimetria.

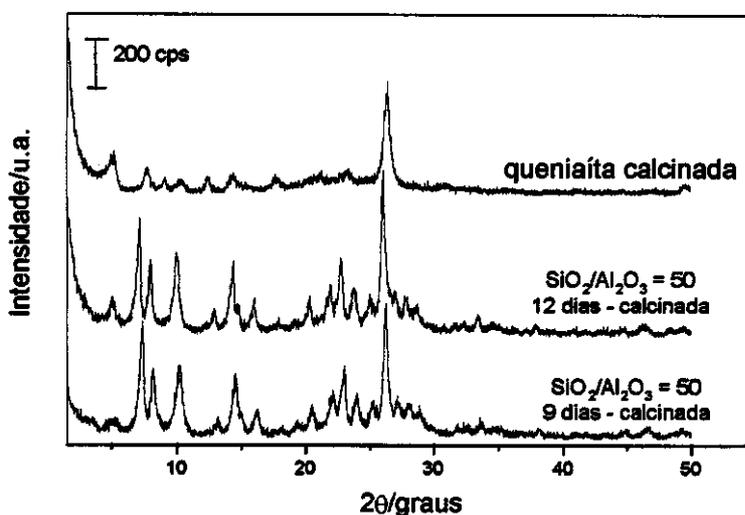


Figura 31: Difrátogramas de raios-x para amostras que tiveram seu tempo de cristalização acompanhado.

Espectroscopia na região do infravermelho

Na Figura 32 encontram-se os espectros na região do infravermelho de amostras tendo como produtos principal material amorfo (4 dias), MCM-22 puro (10 dias), MCM-22 contaminado com queniaíta (9 e 11 dias) e quartzo majoritariamente (28 dias). As atribuições das bandas observadas já foram comentadas na sessão anterior.

Observou-se uma grande diferença entre os espectros na região de 500 a 660 cm^{-1} que se referem ao estiramento das subunidades estruturais, dos anéis duplos de seis

membros. Naquelas amostras onde se tem MCM-22 como única fase (amostras com 10 dias de tratamento hidrotérmico), ou contaminado com quenaiíta (9 e 11 dias de tratamento hidrotérmico), as bandas características dos anéis duplos são observadas. Na amostra com 4 dias de tratamento hidrotérmico, onde se tem majoritariamente material amorfo, observou-se nesta mesma região bandas largas, pouco resolvidas, devido à pequena quantidade de material cristalino. Com 28 dias de tratamento hidrotérmico as bandas observadas nesta região são bastante diferentes daquelas observadas quando se tem MCM-22. Isso se deve ao fato de se ter quartzo como produto majoritário como indicado pelo desdobramento das bandas em 450 cm^{-1} ,⁴⁵ e ao fato de que a ferrierita, que também se encontra nesta amostra não ter as mesmas unidades estruturais básicas que tem o MCM-22.

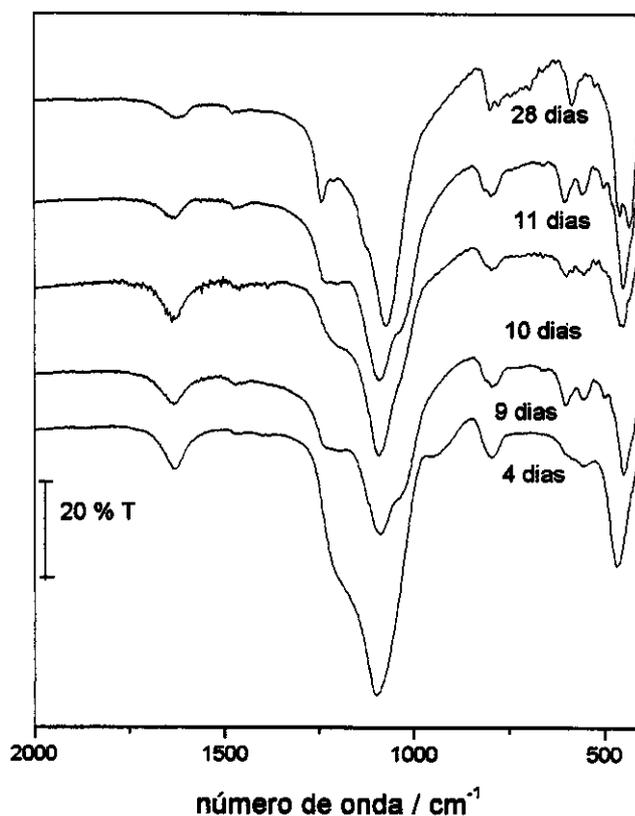


Figura 32: Espectros na região do infravermelho de amostras com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 50 (amostras 016e 017), que tiveram sua cristalização acompanhada.

Os espectros na região do infravermelho das amostras com 9 e 11 dias de tratamento hidrotérmico, que se encontram contaminadas com quenaiíta, apresentam pequenas

diferenças em relação ao espectro das amostras com 10 dias de tratamento hidrotérmico, na qual se tem MCM-22 puro. Nas amostras contaminadas, observou-se uma banda em ~ 500 cm^{-1} , a qual é menos intensa naquela amostra que apresenta MCM-22 como única fase.

O espectro de MCM-22 puro é bastante similar aos espectros apresentados para as amostras onde se usou uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30. As bandas observadas são as mesmas já listadas e descritas na Tabela 1, e na sessão 3.1 deste trabalho. Para uma melhor visualização se encontram na Figura 33 espectros de amostras com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 e de 50 para amostras preparadas com o mesmo tempo de tratamento hidrotérmico, e com condições reacionais similares.

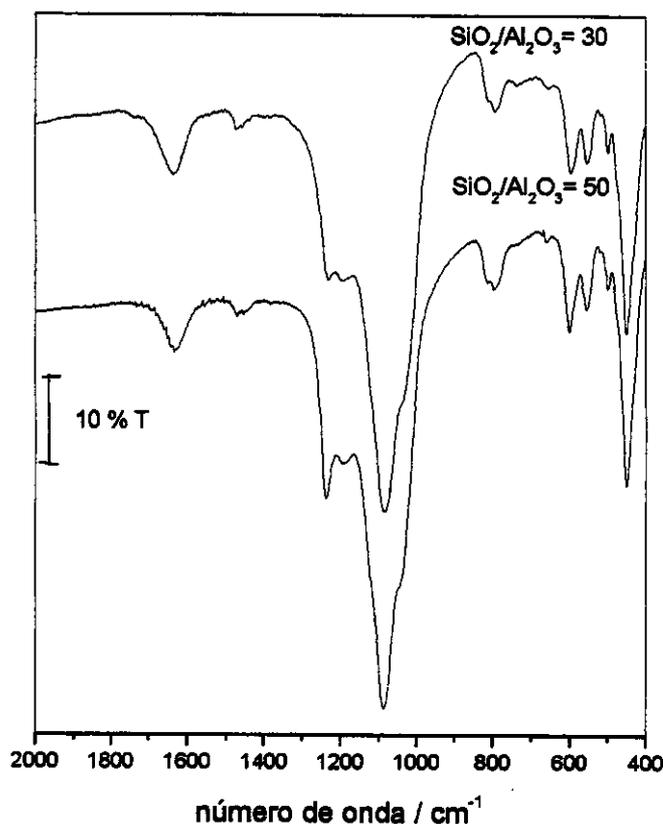


Figura 33: Espectros na região do infravermelho para amostras com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 (Amostra 005) e de 50 (Amostra 023).

Comparando-se estes espectros observa-se um deslocamento da banda relativa aos estiramentos assimétricos internos dos tetraedros. Tal banda se encontra em 1084 cm^{-1} para a amostra com maior quantidade de alumínio e é deslocada para 1090 cm^{-1} para a amostra

com uma menor quantidade do mesmo. Tal deslocamento é esperado para zeólitos quando se diminui a quantidade de alumínio.³³

Termogravimetria

As amostras com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 50 que tiveram sua cristalização acompanhada também foram caracterizadas por termogravimetria. A curva obtida para a amostra sintetizada com 10 dias de tratamento hidrotérmico se encontra na Figura 34b. Esta curva tem o mesmo perfil daquelas obtidas para amostras com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 com MCM-22 como única fase.

Novamente observa-se três regiões de perda de massa:

- Abaixo de 423 K → dessorção de água, 1,4 % em relação à massa inicial.
- Entre 423 e 823 K → Perda da maior parte da HMI. Essa região se divide em duas: entre 423 - 674 K e entre 674 - 823 K já caracterizadas anteriormente. Para essa amostra a perda verificada foi de 11,3% em relação a massa inicial.
- Acima de 823 K → segundo a literatura²⁹ a perda de massa nessa região se deve à desidroxilação e parte do direcionador ou de resíduos de sua decomposição.

Por esta análise também foi possível obter indicações sobre as mudanças estruturais (Figura 34 e 35), uma vez que o perfil da curva termogravimétrica se modifica de acordo com o produto obtido.

As curvas termogravimétricas para as amostras com 9 e 11 dias de tratamento hidrotérmico, que correspondem às amostras de MCM-22 contaminado com queniaíta, se encontram na Figura 35. As curvas termogravimétricas para estas amostras apresentam pequenas diferenças em relação àquela amostra onde obteve-se MCM-22 como única fase (com 10 dias de tratamento hidrotérmico – Figura 34). A perda de massa correspondente à hexametilenoimina, isto é, entre 423 e 823 K para essas amostras é de ~13 % em relação à massa inicial (Tabela 5). Esses valores revelam uma maior perda de massa na região relativa à saída de hexametilenoimina em relação à amostra de MCM-22 puro (com 10 dias de tratamento hidrotérmico) que apresentou uma perda de ~11 % em relação à massa

inicial. Isso pode estar sendo resultado da estrutura lamelar da queniaíta que permite que uma maior quantidade de hexametilenimina não-protonada permaneça no material. Observou-se também, que a primeira região de perda de direcionador (entre 423 e 674 K) se encontra aumentada relativamente à segunda região (674 – 823 K), quando comparada com a curva para a amostra que apresenta MCM-22 como única fase (Figura 34 – 10 dias). Observam-se também duas perdas de massa na região de saída de água, como já observado para amostras de razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30, que apresentaram essa contaminação. Todos estas observações ficam bem visíveis quando se observa a curva diferencial das curvas termogravimétricas obtidas.

Tabela 5: Porcentagem de massa de hexametilenimina eliminada para amostras com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 50, preparadas em sistema estático, em relação à massa inicial. Valores da razão molar HMIH^+/Al .

Amostra/t (dias)	Perda de hexametilenoina /%	HMIH^+/Al
016.3 (9)	13,8	0,81
017.4(10)	11,3	0,87
017.5 (11)	12,9	1,08

Os valores de perda de hexametilenimina em relação à massa inicial são muito próximos entre si, e todos coerentes com os valores citados pela literatura para este zeólito. Apesar deste fato, pode-se ainda afirmar que a quantidade de hexametilenimina não-protonada nos materiais obtido com tratamento hidrotérmico de 9 e 11 dias é maior devido a pequena mudança que ocorre no perfil da curva termogravimétrica. E esta mudança se deve à presença de queniaíta como contaminante. A amostra com 10 dias de tratamento hidrotérmico apresenta uma menor perda de massa na região de hexametilenimina, o que confirma a presença de MCM-22 como única fase, ao se usar este tempo de tratamento hidrotérmico.

Ao se analisar a razão molar HMIH^+/Al , observa-se que aquela amostra que se encontra com uma grande contaminação com queniaíta (017.5 – 11 dias), apresenta esta razão molar muito maior que as demais, muito próxima de um.

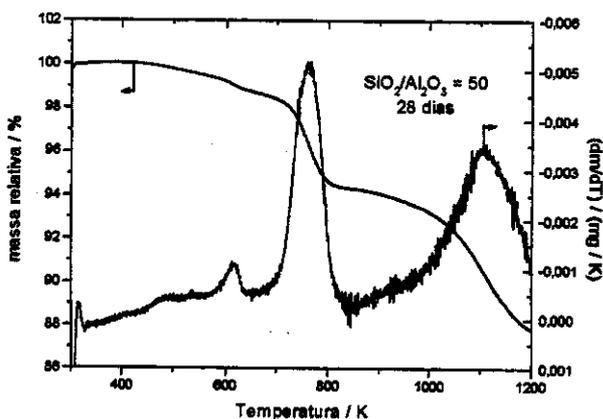
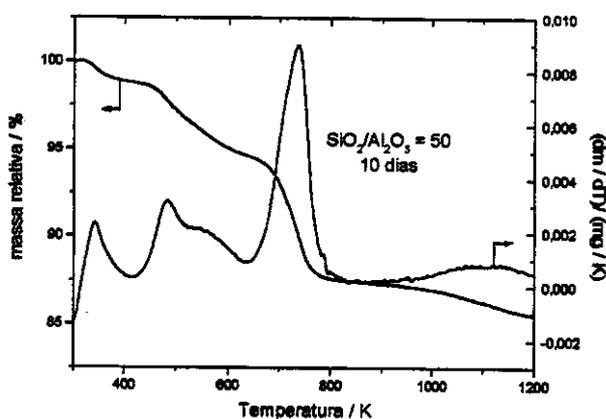
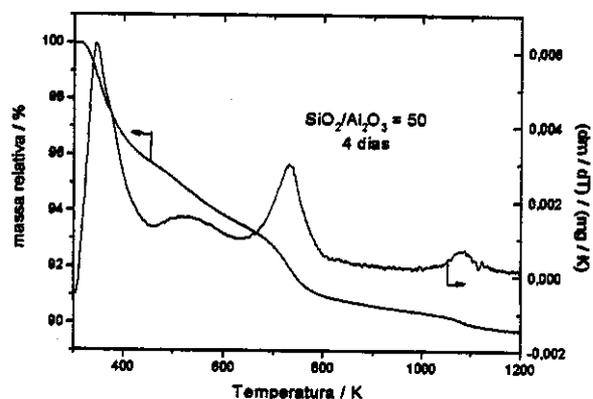


Figura 34:

Curvas termogravimétricas, e respectivas diferenciais, para amostras com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 50 que tiveram seu tratamento hidrotérmico acompanhado.

a) amostra com 4 dias de tratamento hidrotérmico, majoritariamente material amorfo.

b) amostra com 10 dias de tratamento hidrotérmico, MCM-22 como fase única.

c) amostra com 28 dias de tratamento hidrotérmico onde se tem apenas ferrierita e quartzo como produtos.

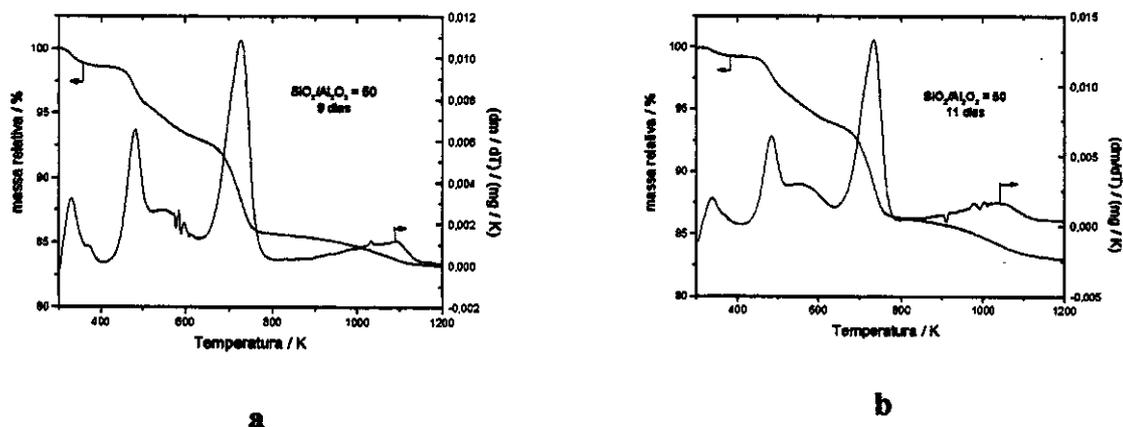


Figura 35: Curvas de análise termogravimétrica para amostras de MCM-22 contaminado com queniaíta, preparados com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 50. a) Com 9 dias de tratamento hidrotérmico, b) com 11 dias de tratamento hidrotérmico.

Análise elementar

Essas amostras também passaram por análise elementar. Os resultados obtidos se encontram listados na Tabela 6.

Tabela 6: Análise elementar de algumas amostras que tiveram seu tratamento hidrotérmico acompanhado, assim como a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ presente no gel de síntese.

Amostras / tempo de tratamento hidrotérmico (dias)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
9	32,3
10	36,5
11	43,0
12	45,6
Gel	50,0

Comparando as amostras com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 e de 50, observou-se que a quantidade de hexametilenoimina total retida nas amostras é de ~13 % para a amostra

com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 (005) e ~ 11% para a amostra com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 50 (017.4). Isso era esperado tendo-se em vista somente a composição do gel reacional, uma vez que a quantidade de alumínio presente na amostra com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 50 é menor, e requer menos hexametilenoimina para compensação de cargas.

A partir da amostra com 11 dias de tratamento hidrotérmico já se observa uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ maior que às demais amostras; ocorre um salto no valor encontrado para esta razão molar. Isso se deve à presença da queniaíta nestas amostras. Na amostra com 9 dias de tratamento hidrotérmico, que também se encontra contaminada com queniaíta, o valor da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é próximo daquele obtido para a amostra de MCM-22 puro (10 dias de tratamento hidrotérmico) provavelmente, devido à pequena quantidade de queniaíta presente.

Estudo das condições reacionais empregadas

A partir dos resultados obtidos neste acompanhamento de cristalização outras amostras com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 50 foram preparadas usando-se um tratamento hidrotérmico estático de 10 dias.

Difratometria de raios-X

Utilizando-se todas as condições reacionais daquelas amostras que tiveram o tempo de cristalização acompanhado, no entanto um envelhecimento aquecido a 333 K, observou-se a formação de queniaíta e também de quartzo em um período de tratamento hidrotérmico mais curto. Deste modo, as amostras retiradas com 10 dias de tratamento hidrotérmico já apresentaram tal contaminação. Isso pode ser observado no difratograma da amostra 018 (Anexo 1) que se encontra na Figura 36.

Tentando-se uma melhor qualidade dos produtos obtidos, abaixou-se em 28% o valor da diluição de algumas amostras preparadas, de modo que a razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ usada foi de 25. Tal modificação ocasionou o aparecimento de quartzo e ferrierita naquela

amostra onde o envelhecimento foi feito à temperatura ambiente (amostra 019 – Anexo 1 – Figura 37), e de quartzo e mordenita na amostra cujo envelhecimento do gel de síntese foi feito à 333K (amostra 020 – Anexo 1 – Figura 37).

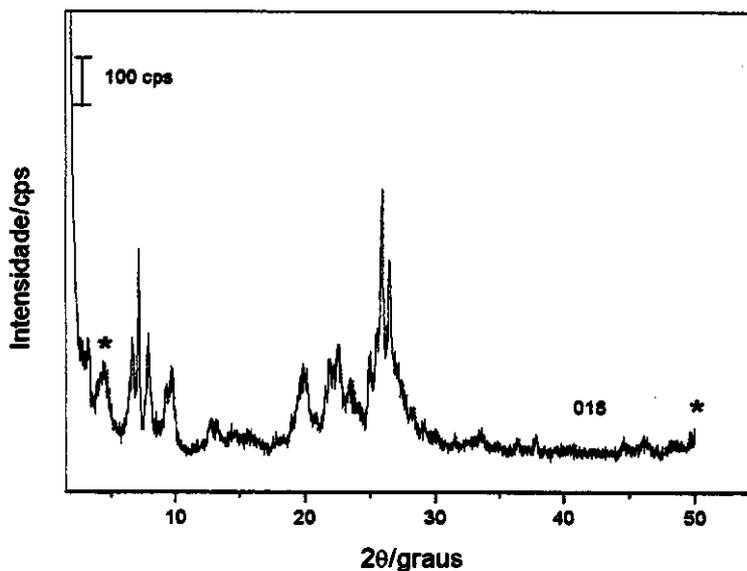


Figura 36: Difratograma de raios-X para amostra com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 50 que apresentou contaminação com queniaíta. * representa os picos característicos deste silicatos lamelar.

Mantendo-se essa diluição mais baixa ($\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 25$) e as demais condições reacionais iguais, e utilizando-se como fonte de alumínio o nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) obteve-se como produto uma mistura de MCM-22 com queniaíta (Figura 38) tanto para amostras preparadas com envelhecimento do gel reacional à temperatura ambiente (amostra 021 – Anexo 1), como com envelhecimento do gel reacional feito sob aquecimento a 333K (amostra 022 – Anexo 1).

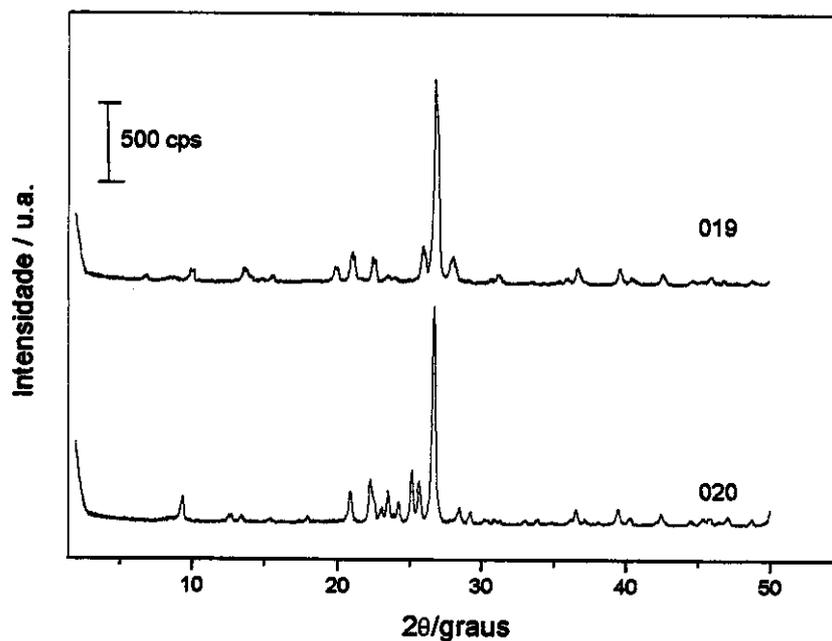


Figura 37: Difrátogramas de raios-X para amostras com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 50, que tiveram a diluição diminuída 28% em relação às condições reacionais das amostras que tiveram o período de cristalização acompanhado.

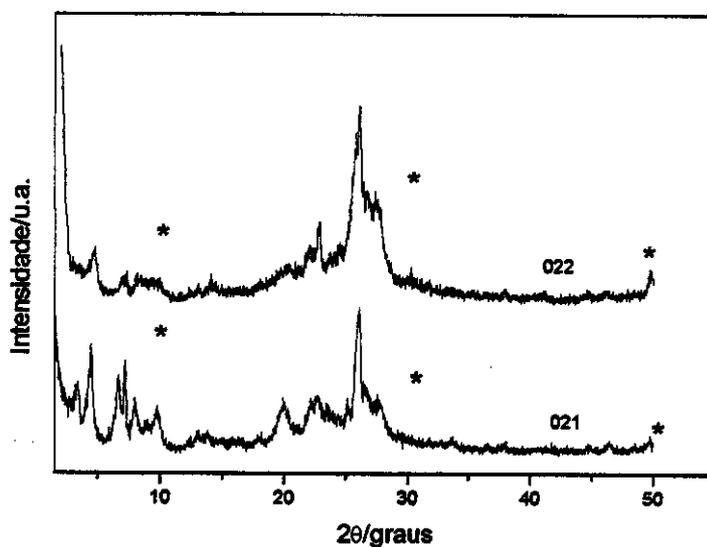


Figura 38: Difrátograma de raios-X de amostras com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 50 nas quais utilizou-se como fonte de sílica o $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. * picos relativos à presença de silicatos lamelares.

Pelos difratogramas apresentados na Figura 38 é ainda possível afirmar que também nestas condições, o envelhecimento ser feito sob aquecimento favorece o aparecimento de silicatos lamelares com um tempo de tratamento hidrotérmico de 10 dias, como já havia sido observado em amostras anteriores. Tal afirmação é possível, devido a pouca definição e intensidade dos picos relativos ao MCM-22 na amostra 022.

Espectroscopia na região do infravermelho

A amostra 022, que apresenta uma grande contaminação com queniaíta, foi também caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho. Seu espectro de infravermelho juntamente com o espectro de uma amostra de MCM-22 puro preparado com o mesmo tempo de tratamento hidrotérmico se encontra na Figura 39.

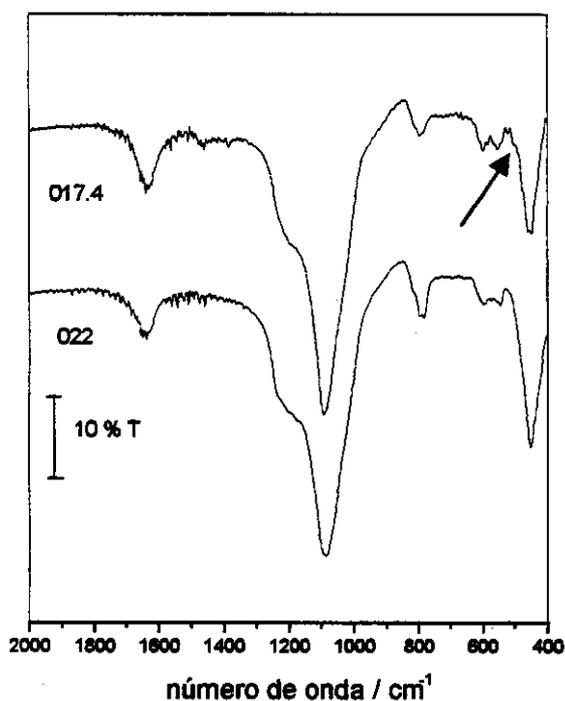


Figura 39: Espectros na região do infravermelho para amostras de MCM-22 puro (017.4) e MCM-22 contaminado com queniaíta (022). A seta indica um ombro em 501 cm^{-1} .

Analisando-se estes espectros não é possível distinguir diferenças marcantes devidas à contaminação de queniaíta presente em uma amostra de MCM-22. Observa-se um ombro

em 501 cm^{-1} no espectro da amostra de MCM-22 puro (017.4), o qual não ocorre no espectro da amostra contaminada. As demais bandas ocorrem nos mesmos números de onda dentro da resolução utilizada.

Ressonância Magnética Nuclear

A amostra 017.6 (Anexo 1), foi submetida à análise por ressonância magnética nuclear de sólidos. Fez-se espectros de ^{29}Si MAS-RMN e ^{29}Si CP MAS RMN, ^{27}Al HPDEC - RMN, e ^{13}C CP MAS-RMN.

O espectro de ^{29}Si MAS-RMN para esta amostra se encontra na Figura 40. Nele são observados picos em $-122,1$, $-116,2$, $-113,1$, $-106,6$, $-103,0$ ppm e um ombro em $-99,9$ ppm. Os picos $-122,1$, $-116,2$ e $-113,1$ ppm se encontram de acordo com o descrito pela literatura^{15,34} para uma amostra com este teor de alumínio. No entanto, os picos em $-106,6$ e $-103,0$ ppm estão deslocados para campo mais alto, uma vez que se encontram relatados picos em $-110,9$ e $-105,1$ ppm. Novamente este deslocamento pode ser atribuído à presença de contaminantes, no caso silicatos lamelares, na amostra. Esta amostra também apresenta um pico pouco intenso em $99,9$ ppm; este se refere à presença de sítios Si(1Al) na amostra. Sua intensidade é baixa, uma vez que a quantidade de alumínio presente nesta amostra é pequena.

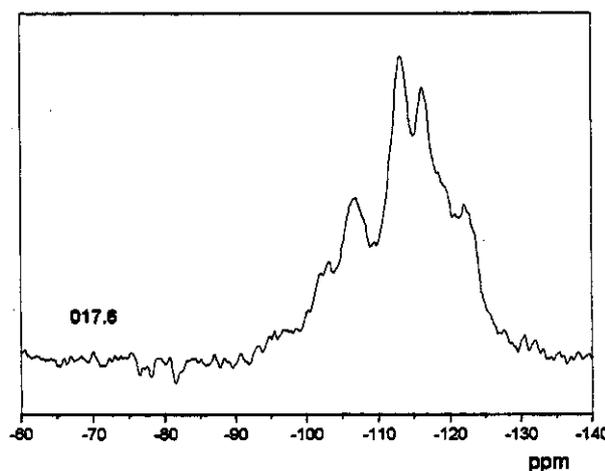


Figura 40: Espectro de ^{29}Si MAS RMN para a amostra 017.6.

Submetendo a amostra a uma análise de ^{29}Si MAS-RMN sob polarização cruzada, obteve-se o espectro apresentado na Figura 41a. Nele identificam-se picos em $-119,6$, $-113,3$, $-109,8$, $-103,7$, $-99,7$ e $-94,6$ ppm. Também verifica-se a presença de um ombro em $-115,9$ ppm. Estes deslocamentos químicos estão muito coerentes com os apresentados pela literatura¹⁵ para uma amostra onde se tem MCM-22 como única fase tendo sido feito sob polarização cruzada. Não verificou-se deslocamentos para campos mais baixos, como anteriormente. Por esta técnica não verifica-se a presença do silicato lamelar, presente como contaminante, provavelmente devido o fato de que a hexametilenoimina não-protonada, se encontra livre entre as lamelas dos silicatos lamelares, é livre para movimentar-se, e por isso não fica visível sob esta técnica, não há transferência de polarização. O mesmo tipo de análise foi feito para esta amostra depois que a mesma foi calcinada (Figura 41b). O perfil do espectro muda significativamente. Enquanto que para o espectro da amostra recém preparada os picos mais intensos estão em campo mais baixo que -110 ppm, no espectro da amostra calcinada, os picos mais intensos são os situados em campo mais alto, até -100 ppm. Isto leva a crer que estas ressonâncias estão diretamente relacionadas aos grupamentos silanóis presentes. Nos espectros das amostras calcinada e não calcinadas ocorre um pico em aproximadamente $-94,6$ ppm que se refere a grupamentos silanóis³⁴ tal pico é apenas um ombro na amostra recém preparada. Isto era esperado uma vez que no processo de calcinação, com a desaluminação da amostra geram-se defeitos na estrutura.

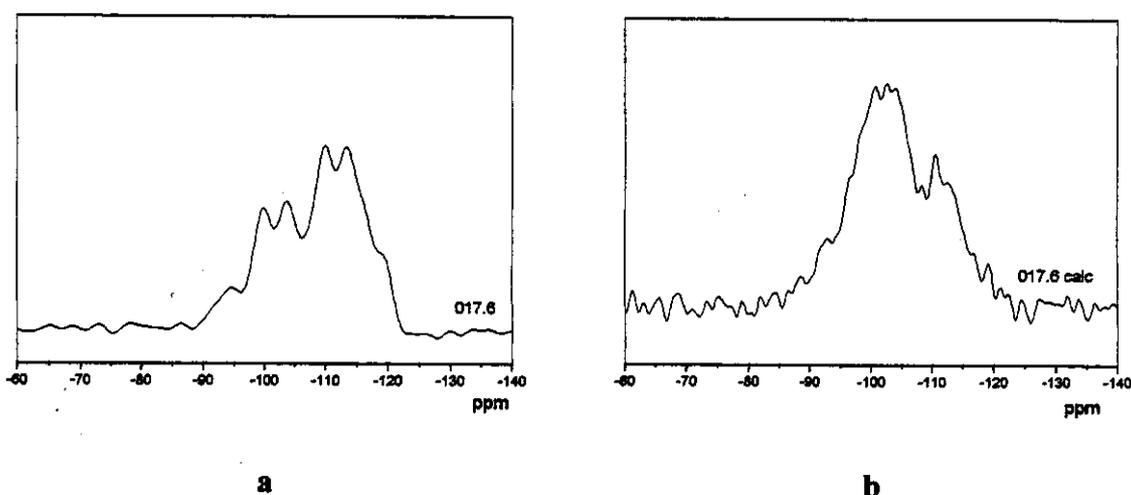


Figura 41: Espectros de ^{29}Si -CP - RMN. a) para a amostra 017.6 recém preparada, e b) para a amostra 017.6 calcinada.

As mesmas amostras, 017.6 calcinada e recém preparada, também foram submetidas à análise de ^{27}Al MAS HPDEC-RMN. Em seus espectros (Figura 42) observaram-se picos em 56,3 e 49,6 ppm para a amostra recém preparada e em 56,1, em 49,7 e em 0 ppm para a amostra calcinada, além de um ombro em 61,0 ppm. Estes sinais são esperados para uma amostra de MCM-22 puro, e já foram discutidos na sessão anterior. O ombro em 61,0 ppm se encontra menos resolvido, o que pode ser esperado, uma vez que mesmo está relacionado com a condensação das lamelas do MCM-22, e este material se encontra contaminado com um silicato lamelar, de forma que a condensação de lamelas específicas do MCM-22 que ocorre é de pequena proporção. Os sinais entre 56 e 49 ppm correspondem para ambas as amostras a sítios de alumínio tetraédrico. O sinal em 0 ppm indica a presença de sítios de alumínio octaédrico gerados com a desaluminação da amostra que ocorre durante a calcinação.

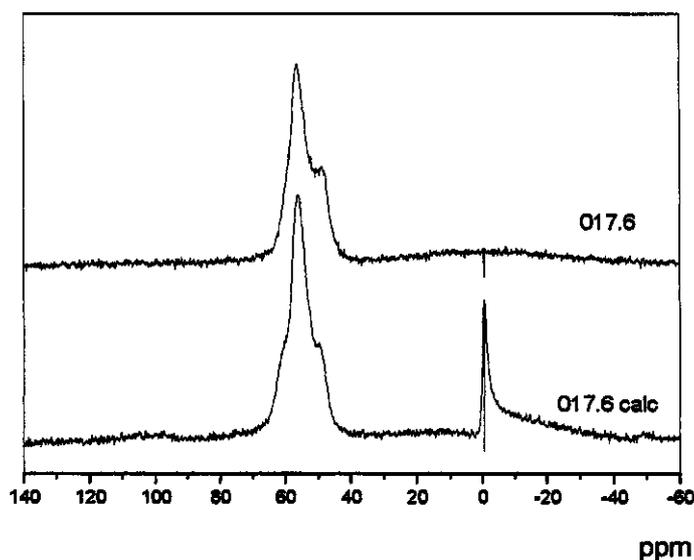


Figura 42: Espectros de ^{27}Al –RMN-HPDEC para a amostra 017.6 calcinada e recém preparada.

Foi feito também análise de ^{13}C CP MAS-RMN, Figura 43. Neste espectro foram observados os picos já descritos para a hexametilenimina, em 27,4 ppm relativo aos carbonos β e γ e em 48,7 e 57,8 ppm relativos aos carbono α da hexametilenimina em

diferentes regiões do zeólito. Novamente são visíveis neste espectro, sinais em 166,3 e 135,3 ppm relativos à presença de amida saturada^{43,44}, formada, como já comentado, pela oxidação da hexametilenoimina.

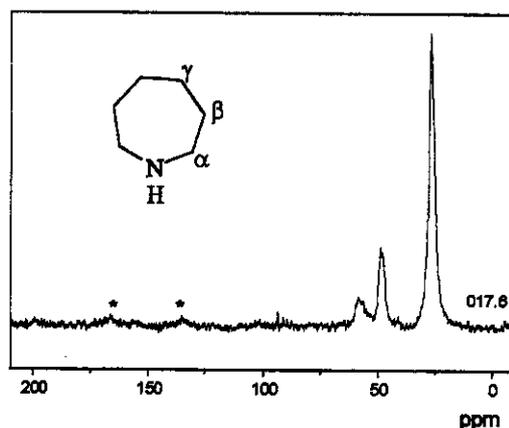


Figura 43: Espectro de ¹³C-RMN para a amostra 017.6.

3.2.2 – Tratamento hidrotérmico dinâmico

Obteve-se MCM-22 como única fase e de boa qualidade utilizando-se também um tratamento hidrotérmico feito com agitação.

Difratometria de raios-X

Para isso utilizou-se a mesma condição reacional das amostras de melhor qualidade preparadas de maneira estática com esta razão molar SiO₂/Al₂O₃. Trata-se da amostra 023 cujas condições reacionais se encontram no Anexo 1 e seu difratograma de raios-X se encontra na Figura 44.

Sob as mesmas condições reacionais, no entanto com envelhecimento do gel em 333 K, amostra 024 (Anexo 1 – Figura 44) observou-se contaminação da amostra com queniaíta e magadiíta, como pode ser visto pelo seu difratograma de raios-X que apresenta picos em $2\theta \cong 4,3$ (queniaíta) e $5,6$ (magadiíta).

A amostra 023, foi também calcinada. O difratograma de raios-X (Figura 45) para esta amostra após a calcinação revela mais uma vez o MCM-22 como única fase, uma vez

que não se verifica uma alargamento do pico em $2\theta \sim 26^\circ$ e também não se observa o pico em $2\theta \sim 49,5^\circ$. Tal amostra apresenta uma cristalinidade de 62% em relação a amostra mais cristalina (005) dentre as preparadas neste trabalho.

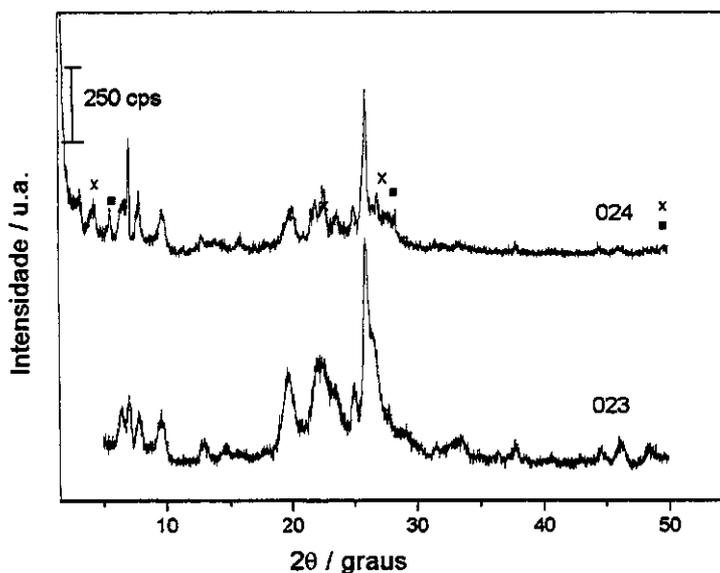


Figura 44: Difratoformas de raios-X para as amostras com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 50 que passaram por um tratamento hidrotérmico em condições dinâmicas. x indica os picos relativos à estrutura da quenialta, • indica os pico relativo à presença de magadiita.

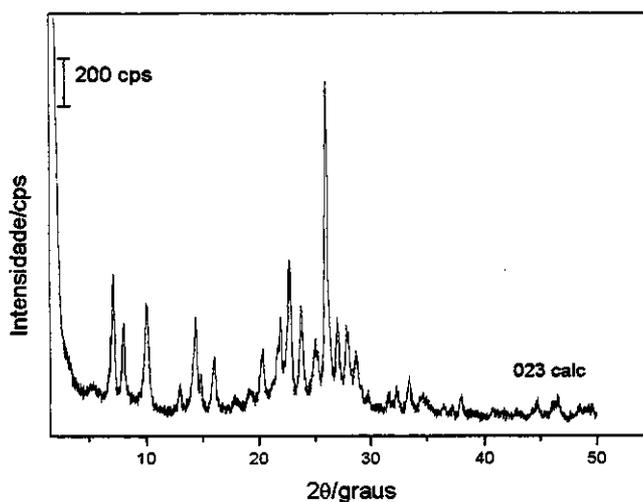


Figura 45: Difratoforma de raios-X para amostra 023 calcinada.

Espectroscopia na região do infravermelho

Essa amostra também foi caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho, seu espectro encontra-se na Figura 46.

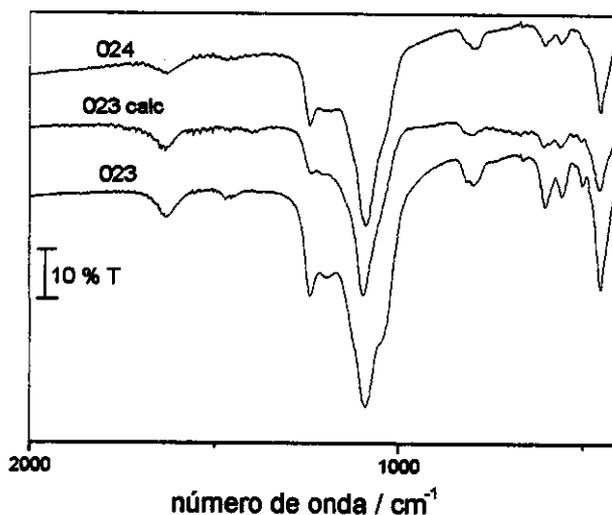


Figura 46: Espectros obtidos na região do infravermelho para amostras de MCM-22 como fase única com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 50 preparada em sistema dinâmico (023 e 023 calc), e para a amostra 024 preparada nas mesmas condições, com envelhecimento a 333K.

Analisando-se os espectros obtidos na região infravermelho dessas amostras, Figura 46, observam-se diferenças nas bandas principais relativas aos anéis duplos. A amostra 023 apresenta uma banda em $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ a qual não está bem definida no espectro da amostra 024. Outras diferenças não são relevantes, podendo-se inferir, que neste caso a contaminação é pequena, ao ponto de não interferir no espectro destas amostras. As demais diferenças observadas entre estes espectros se devem, provavelmente, às diferenças de concentrações das pastilhas. Entre a amostra 023 recém preparada e a amostra 023 calcinada observa-se a diminuição da intensidade do ombro relativo aos estiramentos dos grupos hidroxila de silanóis presentes na estrutura em $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$; o que era esperado, uma vez que há a condensação das lamelas do MCM-22.

Ressonância Magnética Nuclear

A amostra 023 também foi submetida à análise por ressonância magnética nuclear de sólidos. O espectro de ^{29}Si MAS-RMN (Figura 47) para as amostras não-calcinada e calcinada, são muito similares aqueles apresentados na literatura para amostras de MCM-22. Para a amostra não calcinada foram observados picos em -122,6, -119,3, -116,2, -113,1, e -107,2 ppm correspondentes a sítios Si(0Al) ou ainda a Si(1Al)^{12,28,34}, uma vez que há sobreposição das ressonâncias relativas à esses dois grupos. Tais picos se encontram deslocados para campos mais baixos quando comparados com espectros já apresentados pela literatura, isso se deve provavelmente a menor quantidade de alumínio presente nesta amostra relativamente às apresentadas pela literatura. Observou-se também um pico em -102,8 ppm relativo à presença de sítios Si(1Al). Este pico perde intensidade na amostra calcinada uma vez que ocorre desaluminação durante o processo de calcinação.

A mesma análise foi feita utilizando-se polarização cruzada. Os espectros obtidos encontram-se na Figura 48.

O espectro sob polarização cruzada de ^{29}Si para esta amostra apresenta os mesmos picos do espectro desacoplado, no entanto, o perfil destes espectros são bem diferentes, uma vez que o espectro sob polarização cruzada reflete as interações da hexametilenoimina com os diferentes sítios de silício.

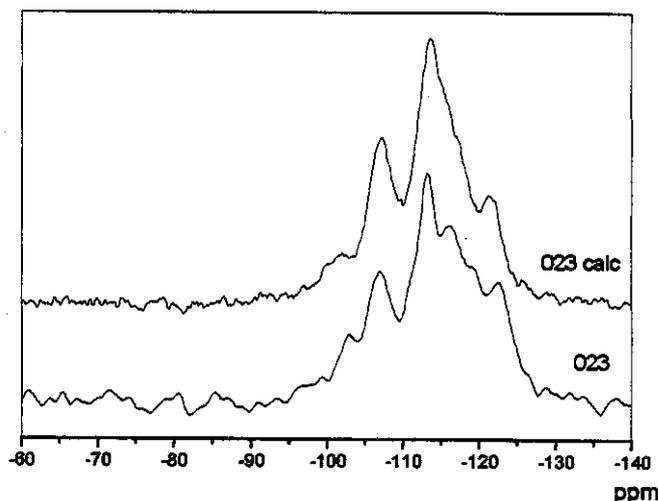


Figura 47: Espectros de ^{29}Si -MAS RMN para as amostras de MCM-22, 023 e 023 calcinada.

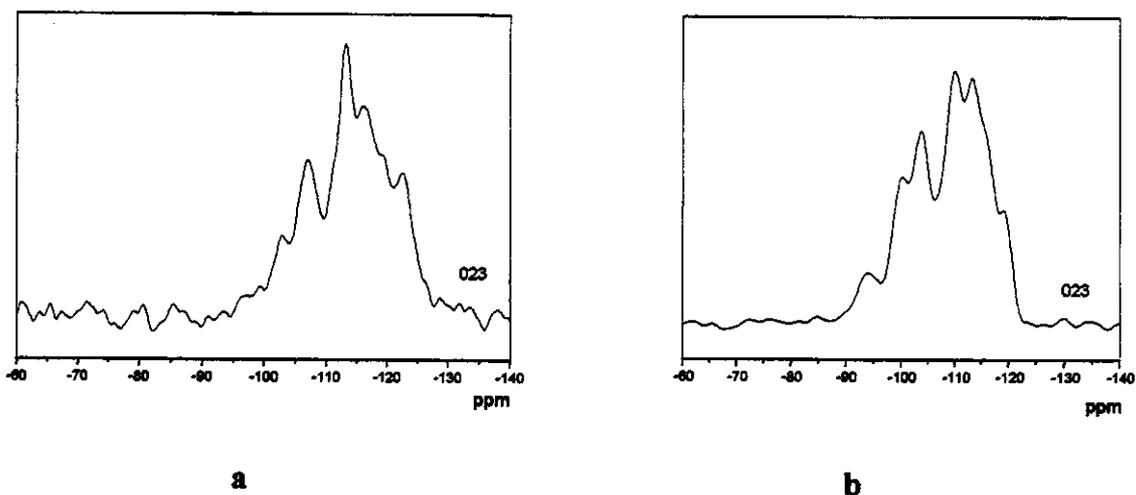


Figura 48: Espectros de ^{29}Si – RMN para a amostra 023. a) espectro desacoplado, b) espectro sob polarização cruzada.

No espectro sob polarização cruzada, observou-se um pico em 93,8 ppm que não ocorre no espectro desacoplado, este pico está relacionado à presença de silanóis na estrutura.

Os espectros de ^{27}Al MAS-RMN obtidos para estas amostras (Figura 49) estão de acordo com os apresentados pela literatura. No espectro da amostra não calcinada observa-se um pico em 56,6 ppm e um ombro em 49,0 ppm. Estas ressonâncias se referem a átomos de alumínio tetraédrico presentes em diferentes sítios na estrutura. O espectro da amostra calcinada apresenta também um pico relativo a alumínio tetraédrico em 55,6 ppm, e dois ombros, em 47,3 e em 60,9 ppm, ainda relativos a alumínio tetraédrico. O ombro em ~61 ppm se torna um pico ao se usar um campo magnético mais alto. Ele está relacionado à condensação das lamelas, a literatura¹² já citou sua presença em amostras de MCM-22 calcinado e de MCM-49 recém sintetizado e calcinado.

Esta mesma amostra ainda foi submetida a ^{13}C CP MAS-RMN. No seu espectro (Figura 50) encontram-se picos em 27,2 ppm, relativo aos carbonos β e γ da hexametilenoimina. Observa-se também um pico em 47,9 ppm e um ombro em 57,2 ppm, ambas ressonâncias relativas aos carbonos α da estrutura do direcionador. Ainda são

identificadas as ressonâncias relativas a carbonos de amida, gerada por oxidação da hexametilenimina. Nesta amostra estas ressonâncias ocorrem em 167,3 e 133,0 ppm.

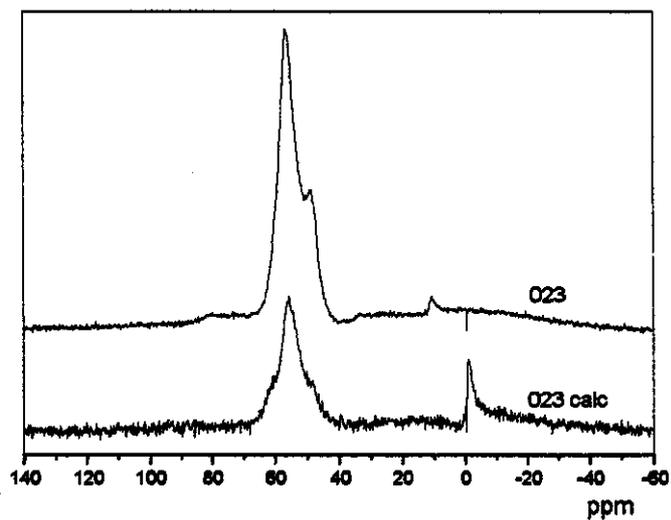


Figura 49: ^{27}Al MAS HPDEC-RMN para amostras de MCM-22 calcinada e recém preparada.

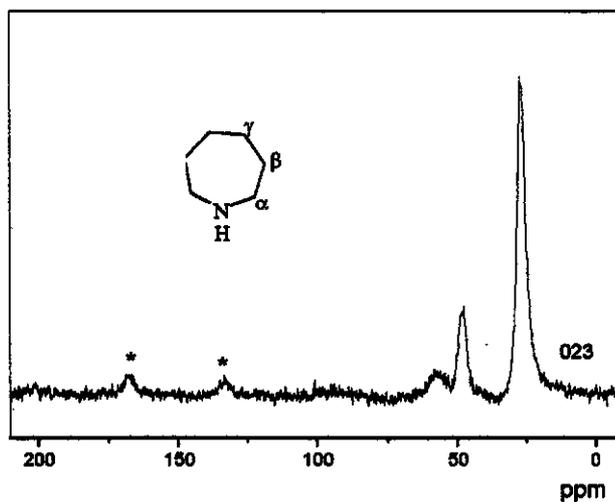


Figura 50: Espectro de ^{13}C CP MAS-RMN para uma amostra de MCM-22.

Modificações nas condições reacionais empregadas

Outras amostras com esta razão molar de $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ passaram por um tratamento hidrotérmico dinâmico, a fim de se conseguir MCM-22 puro e em outras condições reacionais. No entanto, em nenhuma das demais condições testadas conseguiu-se MCM-22 como única fase.

Difratometria de raios-X

Abaixando-se a diluição em 14 % em relação à amostra 023, usando-se assim uma diluição de 30 amostra 025 (Anexo 1 – Figura 51), obteve-se uma amostra contaminada por magadiita e quartzo. Sob as mesmas condições utilizando-se agora um envelhecimento sob aquecimento (amostra 026 – Anexo 1- Figura 51), novamente obteve-se MCM-22 contaminado com o silicato lamelar magadiita. Por estas amostras, é possível constatar que o aquecimento durante o envelhecimento do gel reacional favorece o aparecimento de magadiita e quartzo nestas condições reacionais de tratamento hidrotérmico dinâmico.

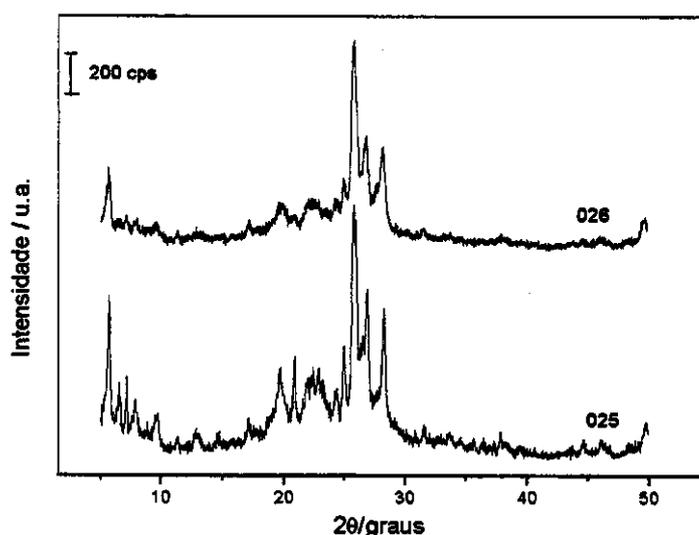


Figura 51: Difratogramas de raios-X para amostras com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 50 sob tratamento hidrotérmico dinâmico.

Espectroscopia na região do infravermelho

Essas amostras foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho e seus espectros se encontram na Figura 52. Esses espectros apresentam diferenças na região de estiramento das subunidades estruturais, é possível visualizar as quatro bandas desta região, diferentemente dos outros espectros onde são identificáveis apenas duas bandas. As diferenças entre estes dois espectros vêm provavelmente da quantidade de magadiita presente nestas amostras.

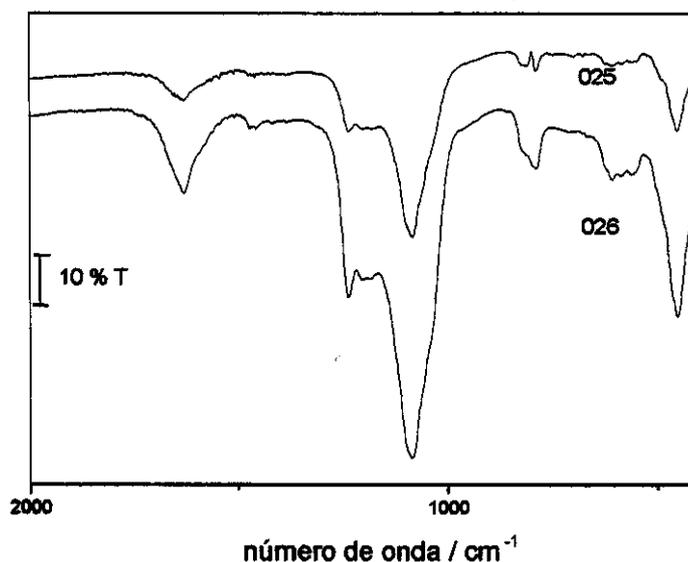


Figura 52: Espectros obtidos na região do infravermelho para amostras com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 50 sintetizadas sob tratamento hidrotérmico dinâmico, que apresentaram contaminação com silicatos lamelares.

Termogravimetria

Essas amostras também foram submetidas à termogravimetria (Figura 53 a e b). Os perfis das curvas que essas amostras apresentaram, assim como as perdas de massa correspondente a cada região (Tabela 7), foram muito diferentes das até então encontradas para MCM-22.

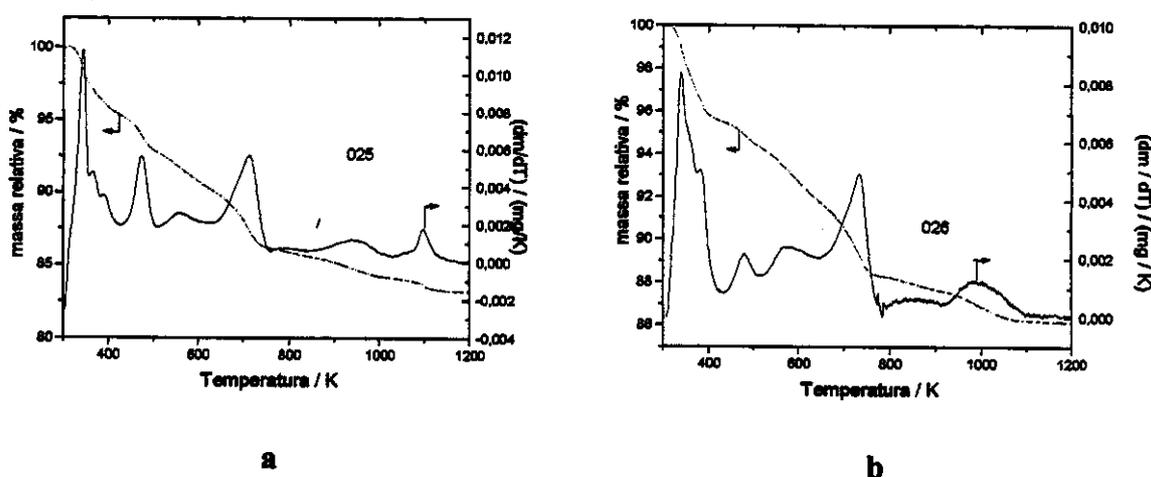


Figura 53: Curvas termogravimétricas para as amostras 025 e 026, sintetizadas em sistema dinâmico, com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 50.

Tabela 7: Porcentagens de perda de massa de água e hexametilenimina das amostras 025 e 026 em relação à massa inicial.

Amostras	Perda de água / %	Perda de hexametilenimina / %	Resultados
025	4,6	9,1	MCM-22+maga ^a +quartzo
026	4,5	7,2	MCM-22+maga

maga=magadiita.

Pelas curvas termogravimétricas, novamente observou-se mais de uma região de perda de água, como já havia sido observado para outras amostras também contaminadas com silicatos lamelares. Observou-se também uma mudança no perfil da curva na região de perda de hexametilenimina. A intensidade relativa entre as duas regiões de perda deste direcionador (423-674 K e 674-760 K) quase se iguala na amostra 025. Observa-se uma menor quantidade de hexametilenimina protonada sendo liberada, a causa disto está na presença dos silicatos lamelares, como já explicado anteriormente.

Dessa forma pôde-se constatar que o melhor método de síntese para o MCM-22 tendo razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 50, em sistema dinâmico, está nas condições de síntese apresentadas para a amostra 023, não sendo possível sua síntese em outras condições entre as estudadas aqui nem mesmo usando-se outra fonte de alumínio.

3.3 – Razão Molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 80

3.3.1 – Tratamento hidrotérmico estático

Difratometria de raios-X

Ao se tentar a síntese de MCM-22 em condições reacionais parecidas com aquelas nas quais se obteve este zeólito com quantidades de alumínio maior, o material que se obteve foi uma mistura de MCM-22, quartzo, magadiita e quenaiita, como pode ser visto na Figura 54:

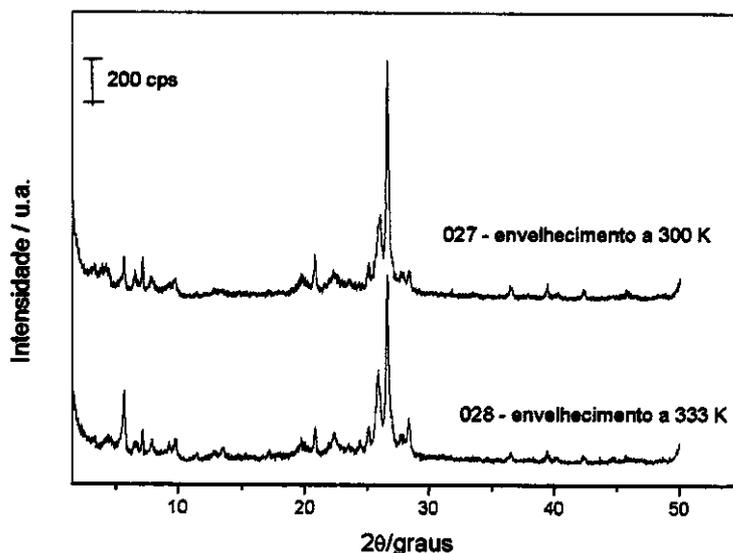


Figura 54: Difratogramas de raios-X para as amostras 027 e 028, preparadas com envelhecimento 300 e a 333 K respectivamente.

Ambas as amostras foram sintetizadas com 10 dias de tratamento hidrotérmico, utilizando-se, para isso, um sistema estático.

Visando-se obter o MCM-22 como única fase, diminuiu-se a alcalinidade em 74 %, a quantidade de cátions inorgânicos ($\text{Na}/\text{SiO}_2 = 0,10$) e também a diluição (28 %) em relação à melhor amostra sintetizada.

Nestas condições, em 10 dias de tratamento hidrotérmico, já se obteve MCM-22 contaminado com queniaíta, tanto no envelhecimento 300 K, como a 333 K (Figura 55).

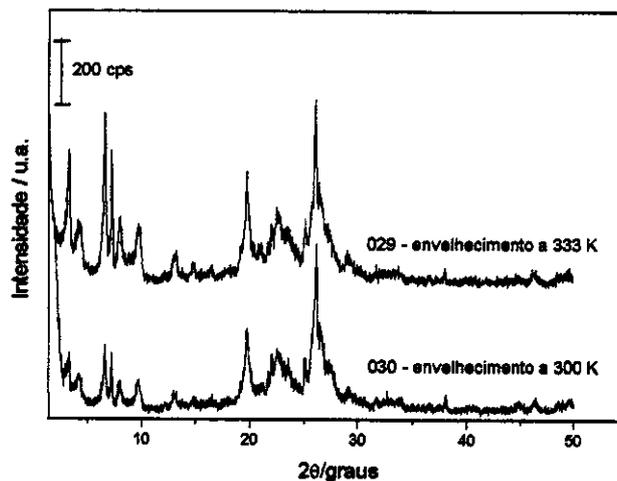


Figura 55: Difratogramas de raios-X para amostras preparadas com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 80.

Espectroscopia na região do infravermelho

No espectro na região do infravermelho da amostra 029 (Figura 56) pôde-se constatar novamente a contaminação com silicatos lamelares pela intensidade relativa da banda em $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ comparativamente à banda em $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$.

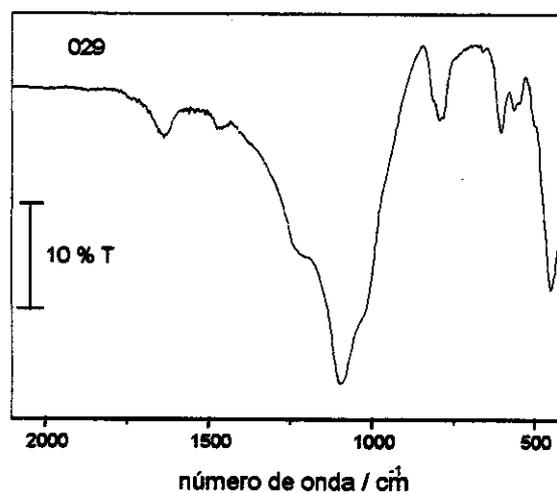


Figura 56: Espectro na região do infravermelho para a amostra 029.

Termogravimetria

As curvas termogravimétricas (Figura 57) para essas amostras apresentam perdas de massa nas mesmas temperaturas, porém com perfis diferentes entre si e diferentes daqueles já apresentados para amostras de MCM-22 puro e com maior quantidade de alumínio.

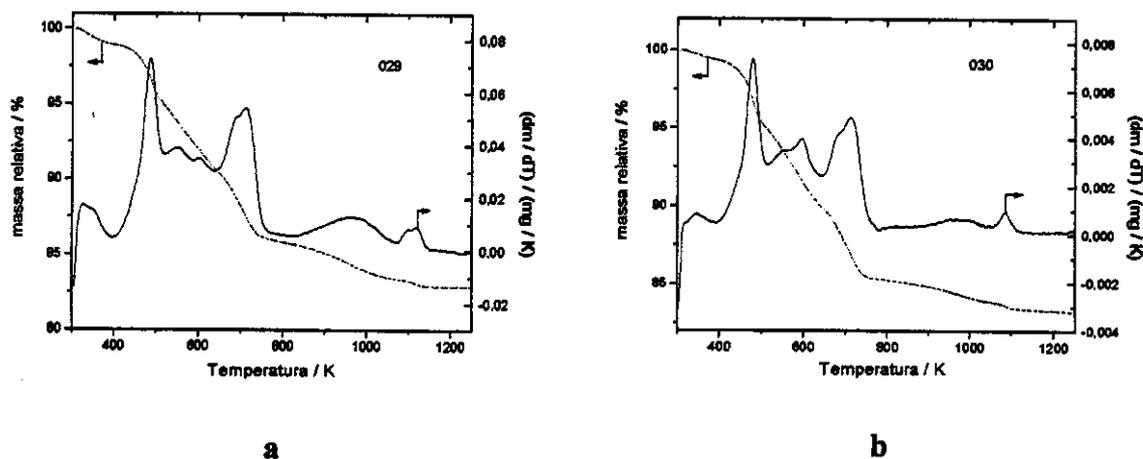


Figura 57: Curvas termogravimétricas para as amostras: a) 029 e b) 030.

Diferentemente das amostras contaminadas com magadiita e de MCM-22 puro, estas amostras apresentam perdas de massa relativas à saída de hexametilenimina a baixas temperaturas (423 – 674 K) maiores que às perdas de massa deste reagente a altas temperaturas (674 – 823 K). Isso era esperado uma vez que a queniaíta sendo um silicato lamelar pode reter mais hexametilenimina não protonada, e tem uma distância basal maior que aquela da magadiita, visualizado pela posição dos picos dos difratogramas de raios-X para estas amostras (20,5 Å e 16,4 Å para a queniaíta e para a magadiita respectivamente).

Acompanhamento de cristalização

Difratometria de raios-X

Visando-se assim estudar a formação das duas fases, MCM-22 e queniaíta, acompanhou-se a cristalização de uma amostra feita nestas condições reacionais, Figura 58 a e b.

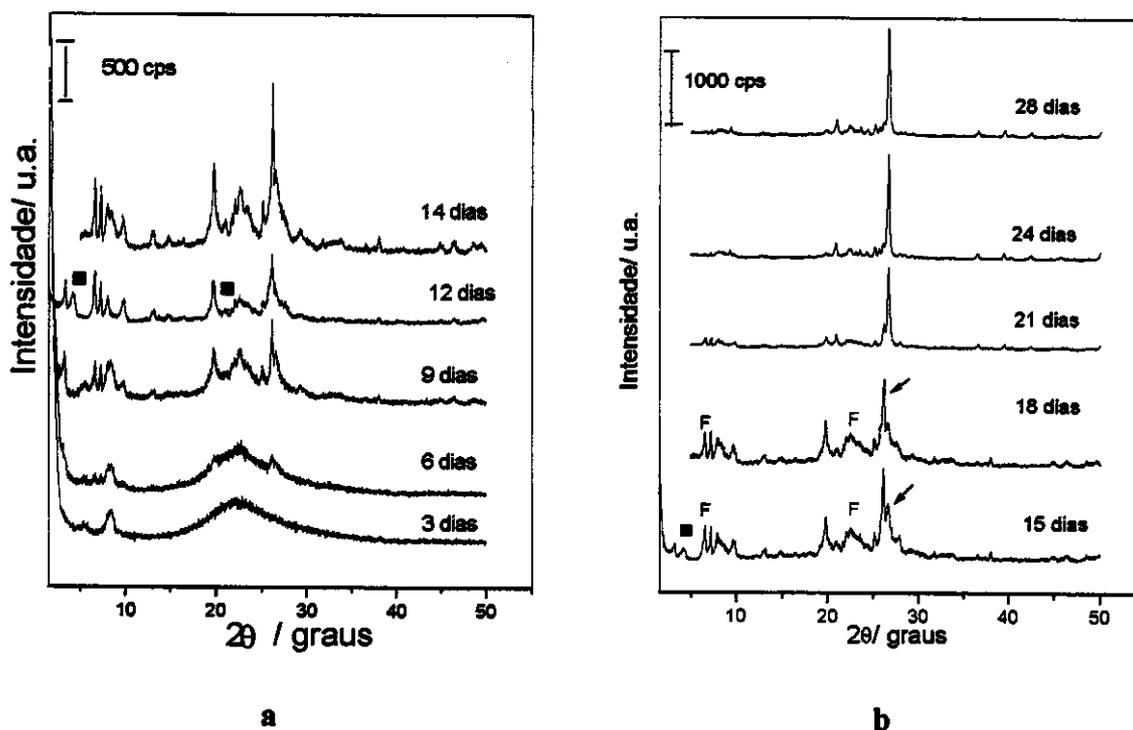


Figura 58: Difratogramas de raios-X para amostras preparadas com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 80 e que tiveram sua cristalização acompanhada (Amostra 031). ■ indica pico relativo à presença de quenyaíta, F indica picos relativos à presença de ferrierita e ↑ indica alguns picos referentes à estrutura do quartzo.

Pelos difratogramas apresentados na Figuras 58 pôde-se constatar a formação de MCM-22 com 9 dias de tratamento hidrotérmico, no entanto, com uma menor qualidade, uma vez que o valor da cristalinidade relativa para essa amostra é de 48%. A amostra preparada com 12 dias de tratamento hidrotérmico já apresentou contaminação com quenyaíta, uma vez que apresenta os picos em $2\theta = 4,2^\circ$ e em $2\theta \cong 21^\circ$.

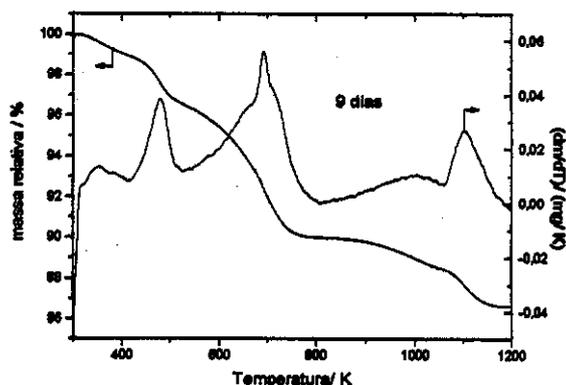
A amostra com 15 dias de tratamento hidrotérmico apresenta MCM-22 juntamente com quenyaíta, ferrierita e quartzo, como pode ser visto no desdobramento do pico em $2\theta \cong 10^\circ$, na região $20\text{-}25^\circ 2\theta$ e também no pico em $2\theta = 26,6^\circ$. A contaminação com ferrierita e quartzo cresce, em detrimento do MCM-22 e da contaminação com quenyaíta. Da mesma forma como foi apresentado para as demais razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ao final de 28 dias o material que se obteve foi uma mistura de fases, ferrierita e quartzo. O MCM-22 é consumido logo no início do tratamento hidrotérmico.

Termogravimetria

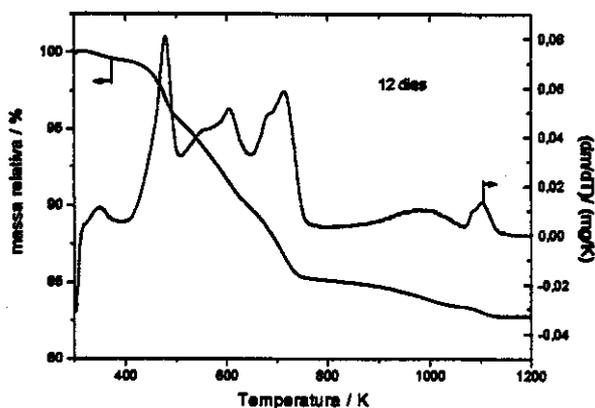
Essas amostras também foram submetidas à termogravimetria (Figura 59). O perfil da amostra com 9 dias de tratamento hidrotérmico é ligeiramente diferente das até então obtidas para amostras com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ menores. A perda de massa relativa à saída de hexametilenimina (nas duas regiões) é de 8,9 %, valor mais baixo, uma vez que a quantidade deste reagente na estrutura é menor devido à quantidade de alumínio nessas amostras ser também menor do que as anteriormente preparadas. Como pôde ser comprovado também por análise química (Anexo 4), o maior compensador de carga da estrutura é a hexametilenimina protonada, e não o cátion sódio uma vez que a razão molar $\text{Na}^+ / \text{SiO}_2$ é muito inferior àquela do gel de síntese. Se o sódio estivesse compensando cargas na estrutura, a perda de hexametilenimina observada por termogravimetria, seria ainda menor. Observa-se também uma maior desidroxilação nessa amostra. Isso se deve à maior quantidade de defeitos na estrutura, o que era esperado ao se diminuir a quantidade de alumínio.³³

As amostras que se encontram contaminadas com silicatos lamelares apresentam perfis para as curvas termogravimétricas ainda mais diferentes daquelas para o MCM-22 puro (Figura 59). Na região de perda do direcionador observam-se claramente 5 regiões, e a perda de massa associada é similar à perda obtida para amostras com maior quantidade de alumínio – 12 dias: perda de 14 % de massa em relação à massa inicial, 15 dias: perda de 15 % de massa também em relação à massa inicial. Essas diferentes regiões se devem possivelmente à saída de hexametilenimina dos canais do MCM-22 e da estrutura lamelar dos silicatos.

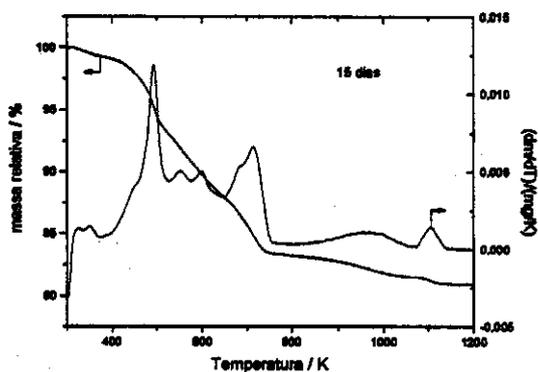
Devido a pequena quantidade de alumínio que esses silicatos podem apresentar, esses materiais são mais hidrofóbicos e mais organofílicos, assim tendem a adsorver uma maior quantidade de hexametilenimina não-protonada do que de água.



a



b



c

Figura 59:

Curvas termogravimétricas para amostras com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 80 que tiveram o tempo de cristalização acompanhado, amostra 031 com tratamento hidrotérmico de:

- a) 9,
- b) 12, e
- c) 15 dias.

Estudo de variações nas condições reacionais

Difratometria de raios-X

Ainda tentando-se obter MCM-22 nesta razão molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e sem contaminação, utilizou-se como fonte de alumínio o nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) e uma alcalinidade com valor de OH/SiO_2 de 0,20 igual ao valor da razão molar de cátions inorgânicos por sílica. Para as amostras feitas com 10 (032 e 033.1 – Anexo 1 – Figura 60) e 15 (033.2 e 034.2 – Anexo 1) dias de tratamento hidrotérmico tanto utilizando-se um envelhecimento aquecido (032 e 034.2 – Anexo 1) como utilizando-se um envelhecimento à temperatura ambiente (033.1 e 033.2 – Anexo 1), o que se obtém como produto é uma mistura de MCM-22 com queniaíta.

Ao se aumentar a duração do tratamento hidrotérmico para 15 dias, mantendo as demais condições reacionais, observou-se o aparecimento de quartzo para ambos os tipos de envelhecimento (amostras 033.2 e 034.2 – Anexo 1).

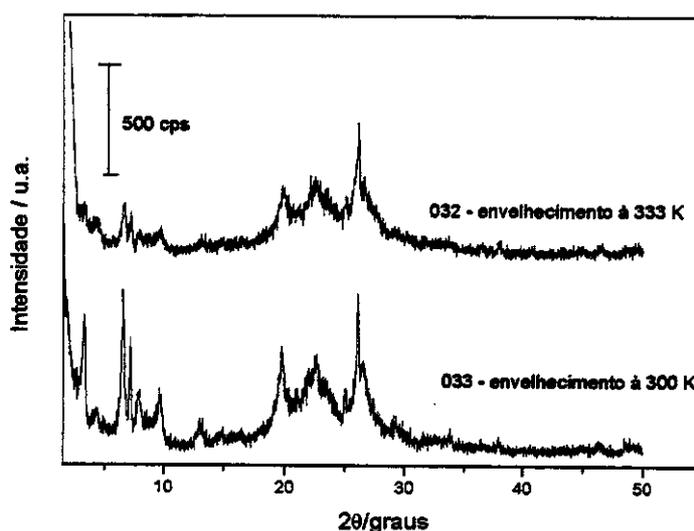


Figura 60: Difratogramas de raios-X para amostras com razão molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 80, preparadas com nitrato de alumínio, tendo 10 dias de tratamento hidrotérmico.

Espectroscopia na região do infravermelho

Ao serem analisadas por espectroscopia na região do infravermelho observou-se que as amostras apresentam as características já analisadas para amostras que apresentam essa contaminação.

Termogravimetria

Também por termogravimetria pôde-se constatar a contaminação dos materiais com silicatos lamelares. As curvas termogravimétricas obtidas para os materiais apresentam as mesmas características daquelas já apresentadas para outras amostras com a mesma contaminação.

Encontram-se na Tabela 8 as perdas de massa de hexametilenimina (obtidas por termogravimetria na região 423-823 K) relativamente à massa inicial, para melhor visualização desta característica do material.

Tabela 8: Perda de hexametilenimina na faixa de 423 a 823 K relativa à massa inicial, por análise termogravimétrica; e razão molar HMIH^+/Al apresentadas pelas amostras.

Amostra/t (dias)	Perda de hexametilenimina/%	HMIH^+/Al
031.3 (9 dias)	9,0	0,86
031.4 (12 dias)	14,0	-
031.5 (15 dias)	16,0	-
035 (10 dias)	14,2	1,49

t: tempo.

Observa-se novamente que aquelas amostras que se encontram contaminadas com silicatos lamelares (031.4, 031.5 e 035 - vide Anexo 1) apresentam uma maior perda de hexametilenimina em relação àquelas amostras nas quais o produto obtido foi apenas MCM-22. Novamente observou-se que a amostra contaminada (035) apresenta uma razão

molar HMIH^+/Al , superior à apresentada pela amostra de MCM-22 puro. Tal fato, como já dito, se deve provavelmente à maior característica lamelar da queniaíta, em relação ao MCM-22.

Com estes resultados pode-se concluir que a síntese do MCM-22 com uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 80 só é possível em sistema estático, seguindo estritamente as condições apresentadas. A duração do tratamento hidrotérmico é essencial para que se consiga este zeólito sem demais contaminações.

Ressonância Magnética Nuclear

Uma amostra preparada utilizando-se um tratamento hidrotérmico estático, com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 80 e contaminada com queniaíta, amostra 029 (Anexo 1), foi submetida à análise de ressonância magnética nuclear de sólidos.

O espectro de ^{29}Si MAS-RMN para esta amostra (Figura 61) é similar a um espectro de MCM-22 com uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 100 que se encontra na literatura.¹⁵

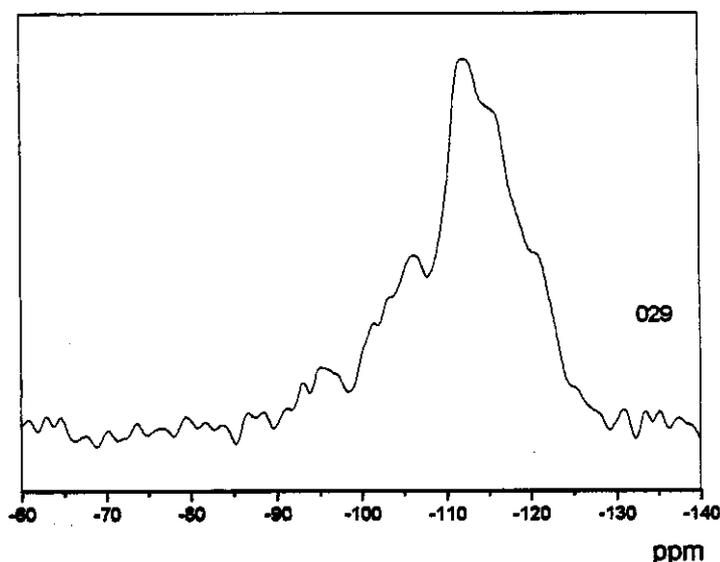


Figura 61: Espectro de ^{29}Si MAS-RMN para a amostra 029.

Neste espectro observam-se ombros em $-120,4$ e $-115,6$ e picos em $-112,4$, $-106,5$, todos relativos a sítios de $\text{Si}(0\text{Al})$. Em ~ 101 ppm observa-se um ombro, relativo a sítios

Si(1Al). Observa-se também um pico pouco definido em $-95,4$ ppm referente a presença de silanóis na estrutura.^{12,34} Esta amostra ainda foi submetida à análise de ^{29}Si CP MAS-RMN e seu espectro se encontra na Figura 62.

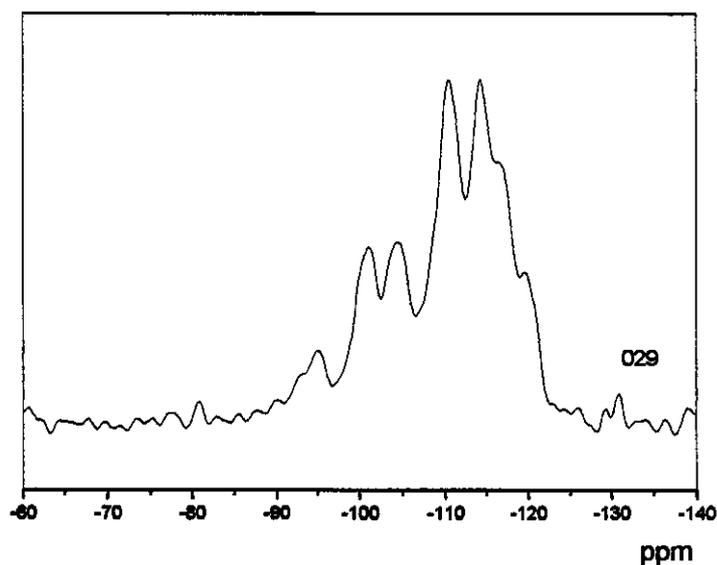


Figura 62: Espectro de ^{29}Si CP MAS-RMN para a amostra 029.

Neste espectro observa-se um ombro em $-119,8$ ppm e outro em $-116,8$ ppm, além de picos em $-114,4$, $-110,7$, e $-104,5$ ppm. Todos relativos a sítios do tipo Si(0Al). O pico observado em $-101,3$ ppm se refere a sítios Si(1Al), como a quantidade de alumínio nesta amostra é menor, a intensidade deste pico também é menor, isso pode ser observado ao se comparar este espectro com o espectro da amostra 150.6 (Figura 41a) que também se encontra com o mesmo tipo de contaminação, no entanto, a quantidade de alumínio nesta última amostra é maior. O pico em $-94,9$ ppm se refere à presença de silanóis na estrutura. Todos os picos desta amostra se encontram em deslocamentos similares aqueles apresentados pela literatura¹⁵ para uma amostra de MCM-22 com essa quantidade de alumínio. A presença do contaminante, não pode ser observada por esta técnica.

Esta mesma amostra foi submetida à análise por espectroscopia nuclear de ^{27}Al . Os espectros obtidos se encontram na Figura 63.

Nestes espectros novamente pode-se observar um pico e um ombro relativo a sítios de alumínio tetraédrico, em $56,8$ ppm para a amostra recém preparada (029) e $56,3$ ppm

para a amostra calcinada (029 calc). Na amostra calcinada ainda pode-se ver um pico em 0 ppm, relativo a alumínio octaédrico, produzidos na calcinação. Verifica-se na região de 0 ppm, uma ondulação no espectro da amostra recém preparada, indicando a presença, ainda que pequena, de alumínio octaédrico, também nesta amostra.

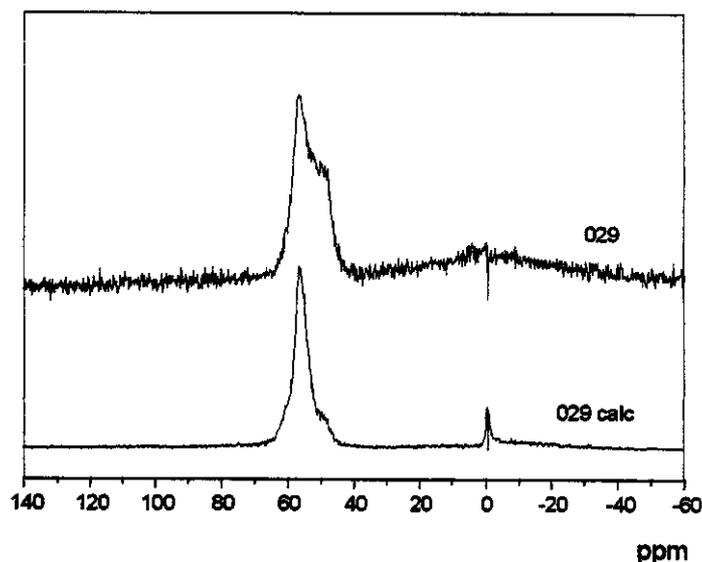


Figura 63: Espectros de ^{27}Al MAS HPDEC-RMN para as amostras 029 e 029 calcinada.

Nestas amostras o ombro em ~ 61 ppm não é observado, provavelmente a quantidade de alumínio tetraédrico a qual se refere este pico é muito pequena nesta amostra, não sendo possível assim, a sua verificação.

Esta amostra ainda foi submetida a ^{13}C CP MAS-RMN. Os espectros obtidos para esta amostra se encontram na Figura 64.

No espectro de ^{13}C CP MAS-RMN para a amostra 029, pode-se visualizar um pico em 27,4 ppm relativo aos carbonos β e γ da hexametilenoimina e em 47,5 e 57,8 ppm um pico e um ombro relativo a carbonos α deste mesmo reagente. Em 132,6 e 167,5 ppm, observa-se, novamente, ombros relacionados à presença de amida na estrutura, fato já observado e discutido anteriormente.

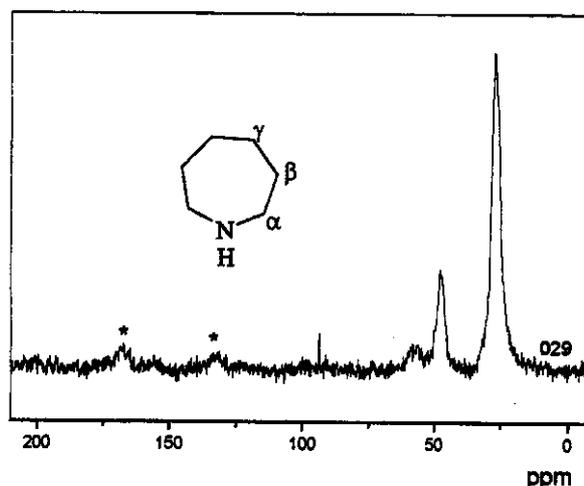


Figura 64: Espectro de ^{13}C CP MAS-RMN para a amostra 029.

3.3.2 – Tratamento hidrotérmico dinâmico

Difratometria de raios-X

No intuito de se preparar MCM-22 utilizando-se uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 80, preparou-se um gel reacional com condições reacionais semelhantes à da amostra na qual havia-se obtido MCM-22 como única fase e de maior cristalinidade (005) com uma diluição 14 % mais baixa (amostra 036, Figura 65).

O produto obtido depois do tratamento hidrotérmico, é uma mistura de MCM-22 com os silicatos lamelares, magadiita e queniaíta, e com quartzo. A amostra 037 (Figura 65 – Anexo 1) foi feita nas mesmas condições reacionais que a amostra 036, no entanto o envelhecimento do gel reacional foi feito à 333 K. Nesta amostra obteve-se como produto uma mistura de magadiita, queniaíta e MCM-22, sem no entanto, a contaminação com quartzo. Dessa maneira observa-se o favorecimento de contaminação com quartzo ao se usar um envelhecimento sem aquecimento.

Nessas mesmas condições reacionais preparou-se uma amostra utilizando-se também nitrato de alumínio como fonte deste metal, e com uma diminuição na alcalinidade e na razão molar cátions inorgânicos / sílica como consequência da fonte de alumínio utilizada, e com envelhecimento do gel reacional à temperatura ambiente, amostra 038

(Figura 65 – Anexo 1). Observou-se novamente a formação de magadiita, MCM-22 e quartzo como produto.

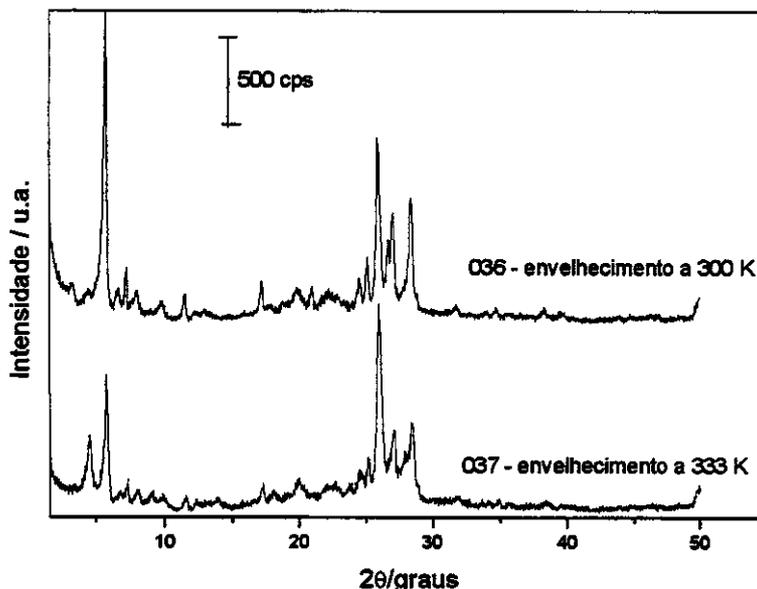


Figura 65: Difrátogramas de raios-X para as amostras 036 e 037, ambas com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 80 e submetidas a um tratamento hidrotérmico dinâmico.

Diminuir a alcalinidade desta síntese em 33 %, isto é, razão molar OH / SiO_2 de 0,20; e sob envelhecimento a 333 K, amostra 039 – Anexo 1 – Figura 66, não trouxe melhoras nas sínteses de modo que o produto obtido foi também MCM-22 e magadiita, mas com uma quantidade maior de material amorfo. Utilizando-se as mesmas condições reacionais e usando um envelhecimento à temperatura ambiente, obteve-se contaminação com quartzo novamente.

A amostra 039 foi preparada nas mesmas condições reacionais que a amostra 032 que teve um tratamento hidrotérmico estático. Observou-se o favorecimento da formação de queniaíta ao se usar tratamento estático e da magadiita ao se usar um tratamento dinâmico. Entretanto, nestas condições reacionais, tem-se invariavelmente contaminação com silicatos lamelares.

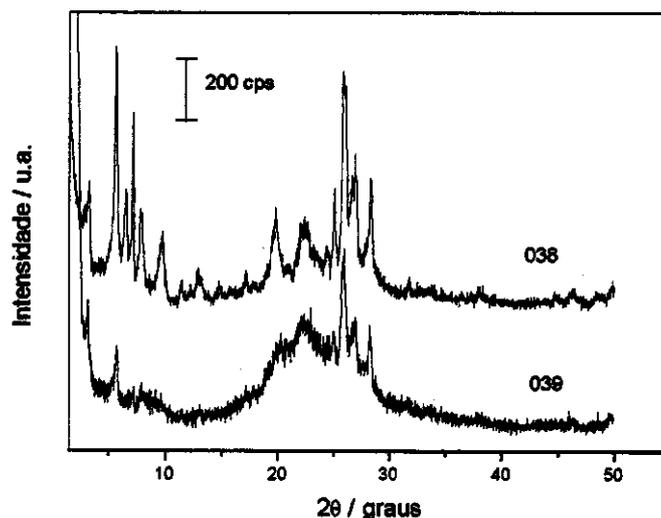


Figura 66: Difratoograma de raios-X da amostra 038 e 039 (Anexo 1) sintetizadas utilizando-se nitrato de alumínio.

Preparou-se um gel reacional nas mesmas condições que aquele preparado para a amostra 031 que foi submetido a um tratamento hidrotérmico em condições dinâmicas. O produto obtido foi uma mistura de MCM-22, quartzo, magadiita além de material amorfo (amostra 040 – Anexo 1). De modo que pode-se afirmar que a agitação atrapalha a formação do zeólito MCM-22 sob estas condições reacionais.

Uma amostra foi preparada nas mesmas condições reacionais daquela preparada com 28 dias de tratamento hidrotérmico na qual se obteve MCM-22 como única fase (amostra 004) sob tratamento hidrotérmico estático, denominada amostra 041 (Figura 67a).

Nesta amostra observou-se a contaminação com quenialta (Figura 67a), diferentemente das demais amostras preparadas em sistema dinâmico que apresentaram contaminação com magadiita, isso se deve provavelmente à baixa alcalinidade e alta diluição usada nesta síntese.

No espectro de infravermelho desta amostra (Figura 67b) observou-se as diferenças já discutidas para uma amostra contaminada com este silicato lamelar. Novamente observa-se a definição da banda em $\sim 800\text{ cm}^{-1}$.

A curva da análise termogravimétrica desta amostra (Figura 67c) apresenta o perfil daquelas amostras que se encontram contaminadas com silicatos lamelares. A perda de massa desta amostra relativa à saída de hexametilenimina corresponde a ~11 % da massa inicial. Observam-se três regiões de perda de massa de água, e cinco para a perda de massa do direcionador. Novamente esta perda de direcionador está relacionada com a presença dos silicatos lamelares, que provocam uma maior retenção de hexametilenimina não protonada.

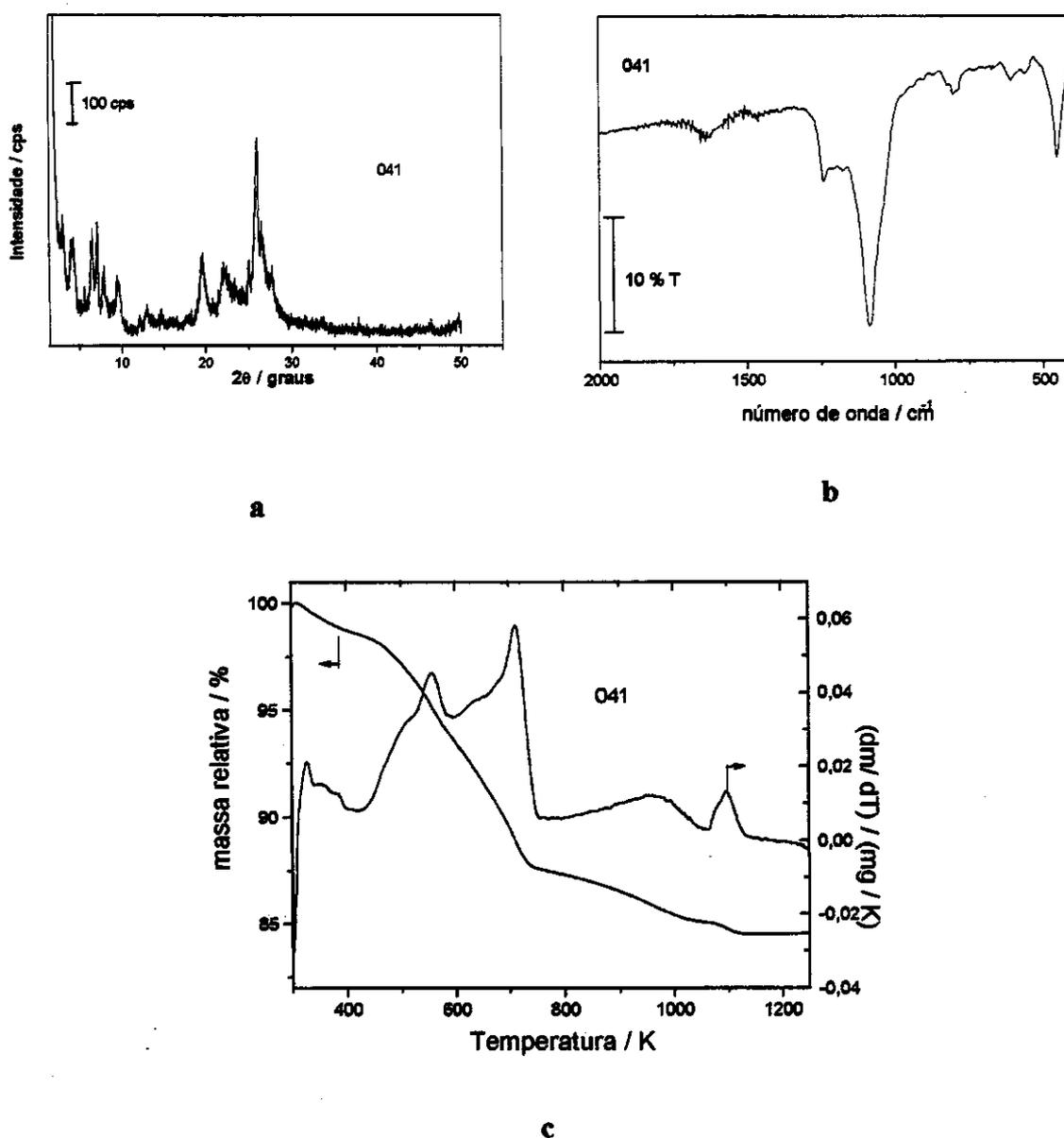


Figura 67: a) Difratoformas de raios-X, b) Espectro na região do infravermelho e c) curva termogravimétrica para amostra 041.

3.4 – Amostras obtidas com 28 dias de tratamento hidrotérmico

Foi preparada uma série de amostras com variações na diluição do gel reacional, na quantidade de direcionador e também na razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para todas essas amostras o tratamento hidrotérmico utilizado foi estático e de 28 dias. E a preparação do gel reacional seguiu um procedimento não-sistematizado. As condições reacionais utilizadas assim como os produtos obtidos para essas amostras se encontram no Anexo 2.

Difratometria de raios-X

O MCM-22 obtido com melhor qualidade nestas condições apresentou uma cristalinidade de 51% em relação à amostra mais cristalina do trabalho (Amostra 005). Este foi preparado com uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30, com uma diluição de 35 e com razão molar HMI/SiO_2 de 0,60, amostra 042 (Figura 68).

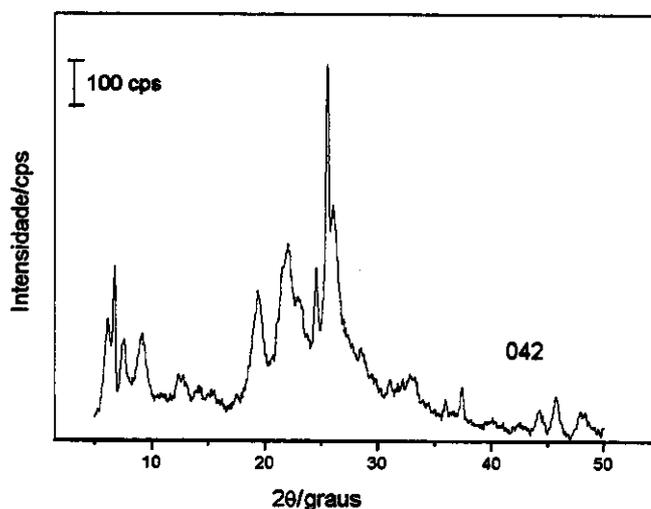


Figura 68: Difratograma de raios-X para a amostra de melhor qualidade preparada em 28 dias.

Algumas amostras foram preparadas com menor quantidade de hexametilenimina e estudou-se como a variação da diluição do gel de síntese poderia influenciar na cristalinidade dos produtos obtidos ao se usar uma razão molar HMI/SiO_2 de 0,50 (Figura

69). No entanto, nenhuma relação foi encontrada, uma vez que, aumentar a razão molar H_2O/SiO_2 em 25 %, utilizando para esta razão um valor de 50 (amostra 043 – Anexo 2), resultou num produto com uma cristalinidade de 30 % em relação a amostra de melhor qualidade (005). E usar esta mesma razão, agora com um valor de 40 (Amostra 044 – Anexo 2), forneceu um produto com uma cristalinidade muito baixa, apenas 11 %. Usar ainda uma diluição de 35 – amostra 045 (anexo 2)- forneceu um produto com cristalinidade de 26% em relação à amostra 005.

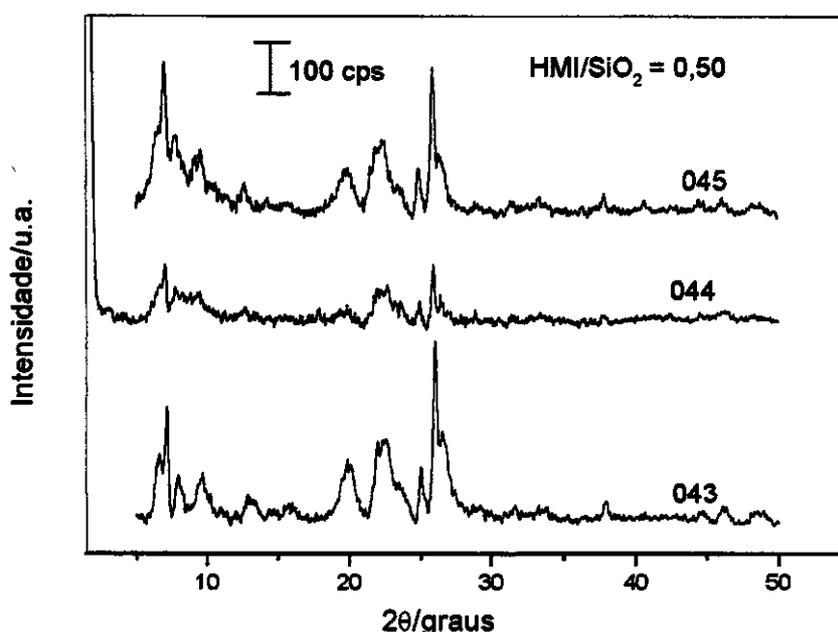


Figura 69: Difratomogramas de raios-X para amostras com diferentes razões molares H_2O / SiO_2 , preparadas com menor quantidade de direcionador.

Amostras nas quais utilizou-se uma razão molar HMI/SiO_2 de 0,60 também não apresentaram relação entre a cristalinidade do produto e a diluição do gel de síntese. Isso pode ser visualizado ao se analisar as amostras 042, 046 e 047, cujas condições reacionais se encontram no Anexo 2, e seus difratogramas de raios-X se encontram na Figura 70. A amostra 046, com diluição de 40 apresentou um valor de cristalinidade igual a 19 % em relação a amostra 005 cuja cristalinidade é a maior que apresentou as amostras sintetizadas por este método. E a amostra 047 foi preparada com uma diluição de 50 e apresentou uma cristalinidade de 38 % em relação à amostra 005.

Mantendo-se a mesma diluição ($H_2O/SiO_2 = 35$), observou-se que diminuir a quantidade de direcionador no gel reacional, provoca perda de cristalinidade, uma vez que, aumentar a razão molar HMI/SiO_2 em 14 % (amostra 048 – Figura 71) provocou uma perda de 7 % no valor de cristalinidade calculado através dos difratogramas de raios-X. E diminuir esta razão em 17 % provocou uma perda de 48 % na cristalinidade da amostra preparada (amostra 045 – Figura 71).

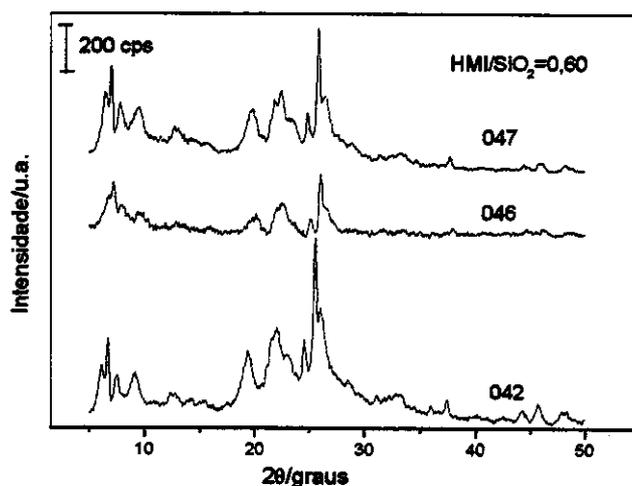


Figura 70: Difratogramas de raio-X para amostras preparadas nas mesmas condições reacionais, no entanto, com diferentes diluição, 023 – diluição de 40, 032 – diluição de 50 e 049 – diluição de 35.

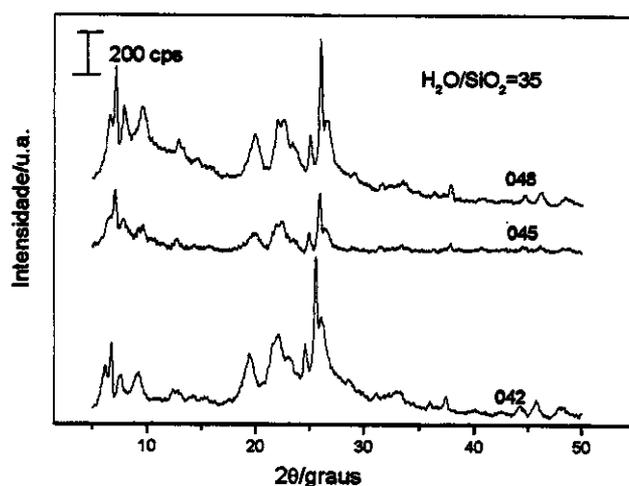


Figura 71: Amostras preparadas com diferentes razões HMI/SiO_2 , e demais condições reacionais as mesmas.

Dividir o tratamento hidrotérmico em duas etapas, 14 dias a 403 K e 14 dias a 423 K, não provocou melhora na cristalinidade das amostras preparadas. Houve uma perda de cristalinidade de 29 % em amostras com uma razão molar HMI / SiO₂ de 0,60 (amostras 042 e 049 – Anexo 2).

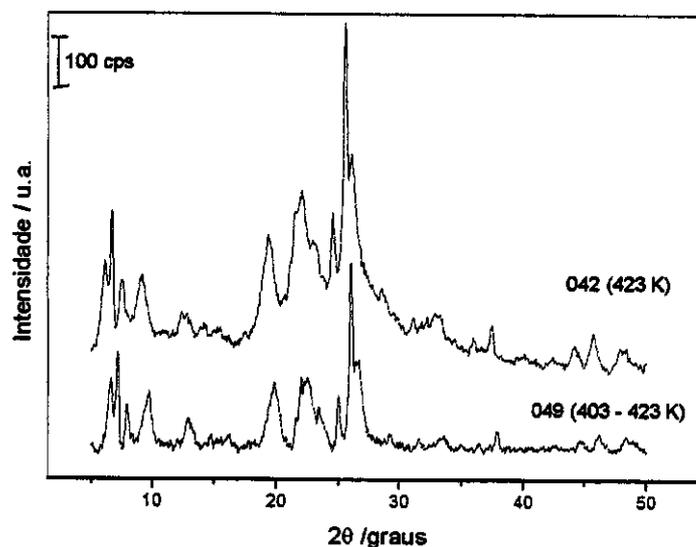


Figura 72: Difratogramas de raios-X para amostras de razão molar HMI/SiO₂ de 0,60.

As amostras 050 e 051 (Anexo 2 – Figura 73) apresentam contaminação com quartzo. Tais amostras foram preparadas usando-se envelhecimento do gel reacional sob aquecimento. A temperatura de envelhecimento deste aquecimento chegou a 338 K. A amostra 052 (Anexo 2 – Figura 73) foi preparada com aquecimento apenas durante a adição de sílica, de modo que, durante o envelhecimento, o gel já estava esfriando. Esta amostra não apresenta contaminação com quartzo. Estas amostras foram preparadas com menor diluição (H₂O/SiO₂ de 30).

Outras amostras preparadas sob envelhecimento aquecido apresentaram contaminação com ferrierita (053 e 054 – Anexo 2 – Figura 74). Nestas, usou-se um envelhecimento de duas e quatro horas, respectivamente, ambos à temperatura de 338 – 443 K. A amostra 055 (Anexo 2 – Figura 74) também apresenta contaminação com ferrierita. Nesta utilizou-se uma diluição 29 % menor do que aquela utilizada para a amostra 042 (Anexo 2). Isso implica que uma diluição muito baixa pode provocar o aparecimento desta

outra fase. No caso das amostras preparadas nesta etapa do trabalho o valor mínimo da razão H_2O / SiO_2 empregado para a obtenção de MCM-22 foi 35, o uso de 30 ou 25 provocou o aparecimento de contaminantes.

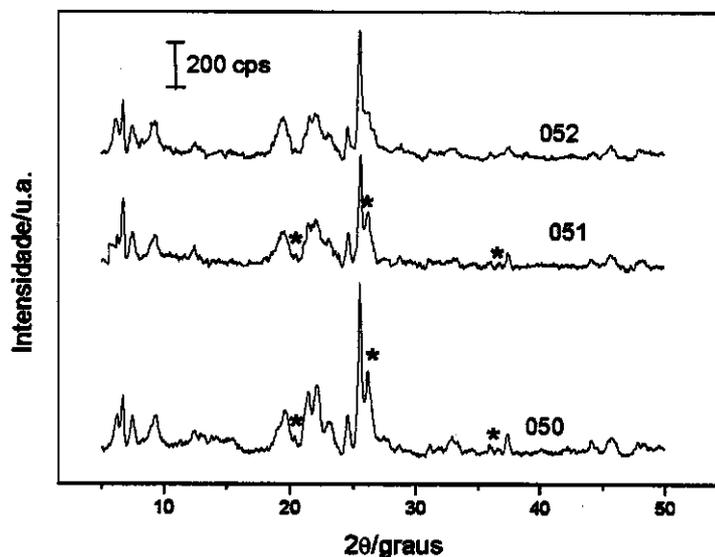


Figura 73: Difratogramas de raios-X para amostras preparadas que tiveram o gel reacional preparado da mesma forma, no entanto, com diferentes temperaturas de envelhecimento.

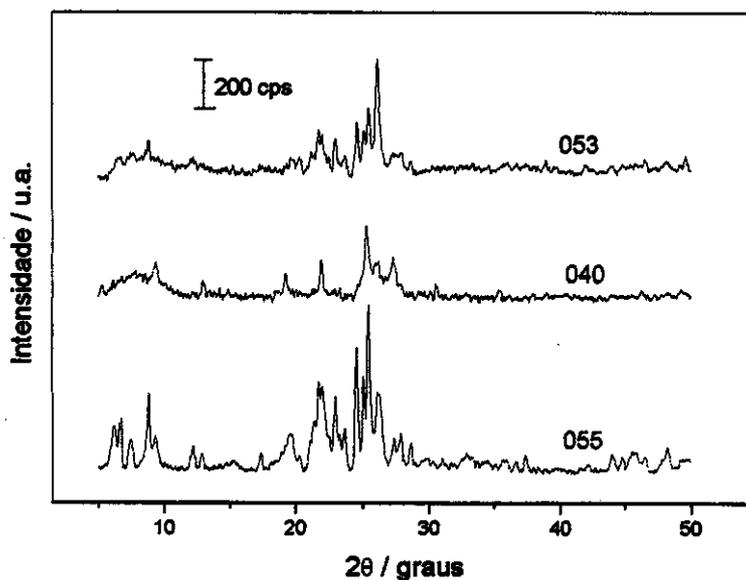


Figura 74: Difratogramas de raios-X para amostras contaminadas com ferrierita.

As amostras 056 e 057 (Anexo 2 – Figura 75), preparadas sob as mesmas condições reacionais tiveram como produto o MCM-49. Tal resultado não pode ser explicado, uma vez que a reprodução destas amostras com um de tratamento hidrotérmico de 28 dias (amostra 060 – Anexo 1), como com um de 10 dias (amostra 061 – Anexo 1), não forneceu o MCM-49, e sim quartzo e ferrierita e MCM-22 e ferrierita respectivamente.

As amostras 058 (Anexo 2 – Figura 75) e 042 tiveram o gel de síntese preparado da mesma forma assim como as razões molares empregadas foram as mesmas. A diferença entre as elas está no tempo de envelhecimento, a amostra 058 teve 15 minutos a mais de envelhecimento; esta amostra apresentou como produto o MCM-49. Novamente, não se sabe ao certo o que provocou a formação de um ou de outro produto, isso não é atribuído, ao maior tempo de envelhecimento, e também não se encontra nada na literatura que relate algo parecido. O valor de HMI / Na para ambas as amostras é 1,98 e 1,96 para as amostras (042 e 058) respectivamente, de modo que também não se atribui essa diferença nos produtos a esta razão molar, como é o que diz a literatura, uma vez que a diferença entre estes valores é muito pequena.

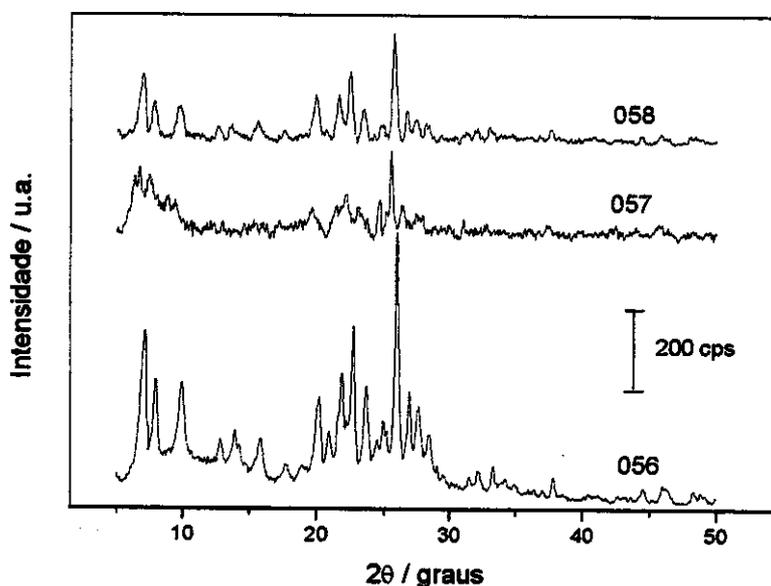


Figura 75: Difratogramas de raios-X para amostras de MCM-49 preparadas com 28 dias em sistema estático.

Nestas condições ainda obteve-se MCM-22 com uma menor quantidade de alumínio (amostra, 059 - Anexo 2 – Figura 76). Nesta amostra usou-se uma diluição de 35 e na preparação do seu gel de síntese utilizou-se um envelhecimento a temperatura ambiente. Ao ser calcinada (Figura 76) esta amostra apresenta o perfil do zeólito MCM-49, mas com uma baixa cristalinidade.

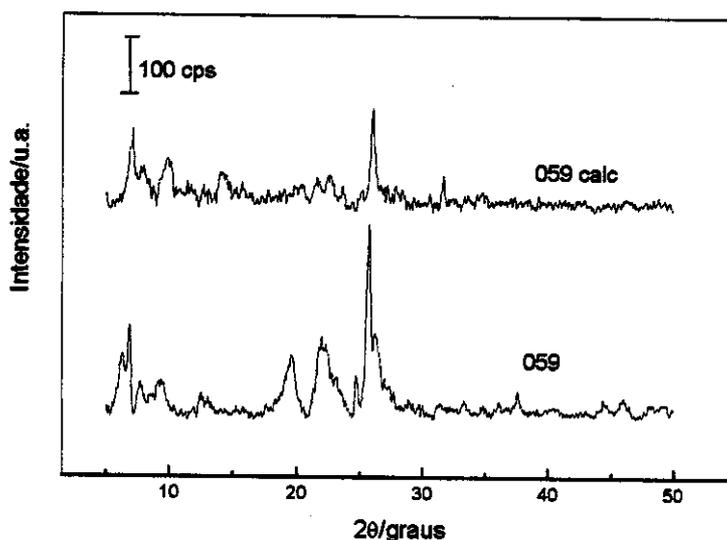


Figura 76: Difratogramas de raios-X para a amostra com razão molar $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ de 50, com tratamento hidrotérmico estático e de 28 dias.

Espectroscopia na região do infravermelho

A amostra de MCM-22 com menor quantidade de alumínio ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$), amostra 059, apresenta as bandas entre 1242 e 1188 cm^{-1} (Figura 77) com menor resolução que a amostra 042, a qual apresenta uma maior quantidade de alumínio. Isto pode ser atribuído a uma menor cristalinidade da amostra. A banda a 500 cm^{-1} se torna um ombro na amostra com menor quantidade de alumínio, e desaparece na calcinação desta amostra. A banda correspondente aos estiramentos assimétricos dos tetraedros internos se desloca de 1085 cm^{-1} na amostra 042 para 1091 cm^{-1} na amostra 059, o que é esperado em zeólitos quando se diminui a quantidade de alumínio na estrutura.

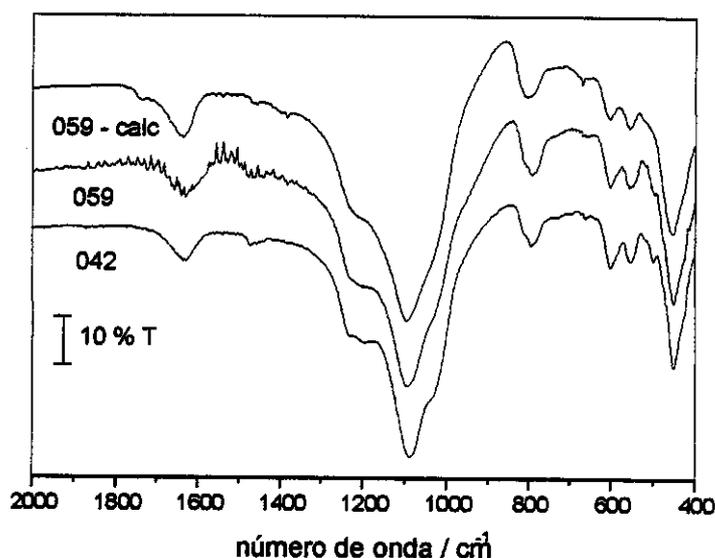


Figura 77: Espectros na região do infravermelho para as amostras de MCM-22 preparadas em sistema estático, com tratamento hidrotérmico de 28 dias.

Como pode ser observado na Figura 77, nos mesmos não há variações consideráveis entre os espectros das amostras calcinada (059 – calc) e a não calcinada (059); pode haver perda de resolução devido à desaluminação da amostra. A amostra com maior quantidade de alumínio na mistura reacional tem as bandas entre 600 e 550 cm^{-1} melhor definidas e mais intensas quando comparadas com a amostra cuja quantidade de alumínio é menor. No entanto, essa é a região de estiramento que indica tipos de subunidades estruturais. Como se tratam do mesmo zeólito, o qual é comprovado pelos respectivos difratogramas de raios-X (Figuras 76 e 71), ou seja, da mesma subunidade estrutural, tal diferença pode estar advindo da melhor formação da estrutura na amostra com maior quantidade de alumínio.

O espectro na região do infravermelho de uma amostra de MCM-49, é muito similar ao espectro de uma amostra de MCM-22 salvo na região de 1200 cm^{-1} que se encontra mais definida no espectro do MCM-49. Isso pode ser comprovado ao se comparar os espectros na região do infravermelho das amostras 056 (MCM-49) e 042 (MCM-22) que se encontram na Figura 78.

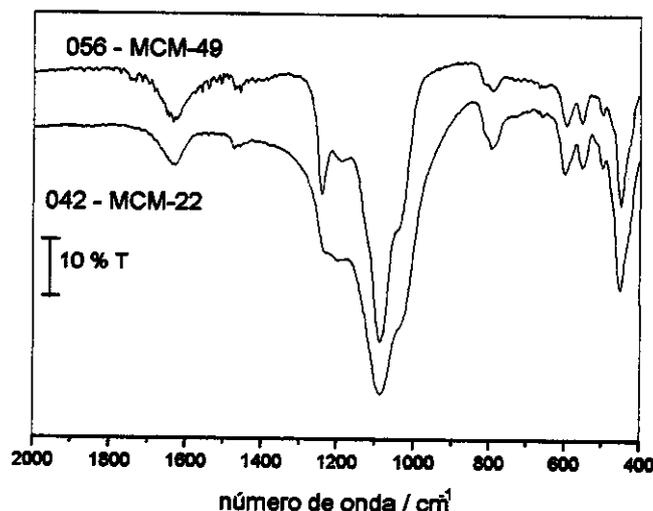


Figura 78: Espectros na região do infravermelho das amostras de MCM-22 (042) e MCM-49 (056).

Termogravimetria

As amostras também foram submetidas à termogravimetria. As curvas obtidas (Figura 79) foram muito semelhantes àquelas apresentadas pela literatura. A perda de massa de cada região, como já apresentado, corresponde à:

- Abaixo de 423 K → dessorção de água. A pouca quantidade de água dessorvida se deve à ocupação dos poros por moléculas do direcionador, em amostras recém sintetizadas. Em amostras previamente calcinadas a perda de massa nessa região aumenta 11%.
- Entre 423 e 823 K → Perda da maior parte da HMI, (11 -12%). Essa região se divide em duas: entre 423 – 674 K e entre 723 – 740 K que corresponde à saída da HMI de diferentes sítios do zeólito ou também de saída de hexametilenoimina protonada e não-protonada. A perda de massa observada foi como a observada para as amostras sintetizadas com um tratamento hidrotérmico de 10 dias.

- Acima de 823 K → segundo a literatura²⁹ a perda de massa nessa região se deve à desidroxilação, no entanto os valores encontrados foram menores que os já relatados, de modo que também de acordo com as análises de RMN, que mostram que o número de grupos silanóis devido à defeitos na estrutura ou à superfície externa não é significativo, tais perdas se devem à parte do direcionador ou de resíduos de sua decomposição.

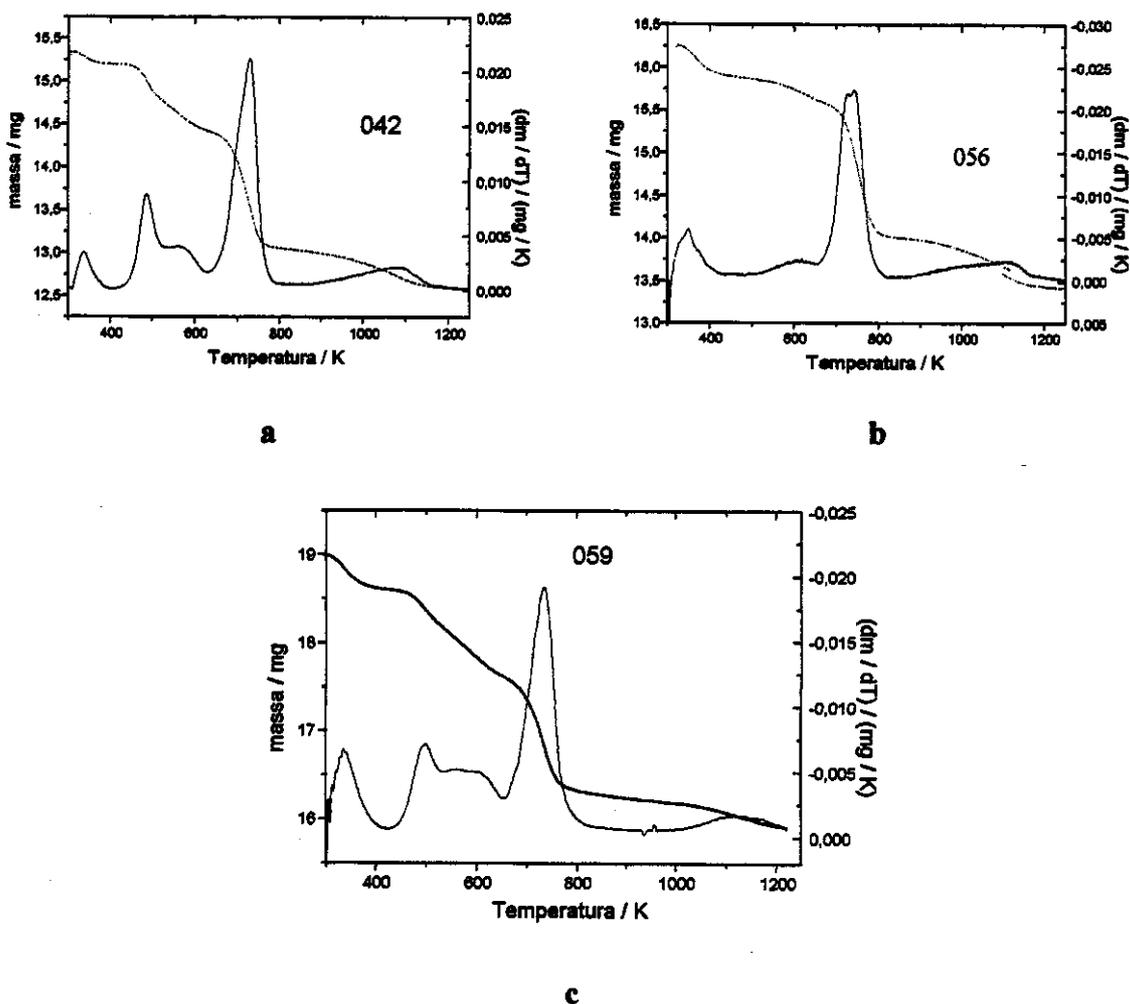


Figura 79: Curvas termogravimétricas para amostras de: a) MCM-22 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$), b) MCM-49 e c) MCM-22 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$).

A perda de massa correspondendo hexametilenoimina para algumas das amostras preparadas nessa etapa do trabalho encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9: Perda de hexametilenoimina para algumas amostras preparadas com 28 dias de tratamento hidrotérmico sob sistema estático, relativamente à massa inicial da análise.

Amostra	Perda de hexametilenoimina/ %	HMIH ⁺ /Al
	- 423 – 823 K -	- 674 – 823 K-
042	14,0	-
048	14,2	-
056	11,8	0,94
059	12,1	1,12

Observou-se por esses dados uma menor quantidade de hexametilenoimina na amostra com menos alumínio (059) e na amostra de MCM-49 (056), onde as lamelas formadoras da estrutura se encontram condensadas. Isso era esperado uma vez que sendo a hexametilenoimina o agente que mais compensa as cargas na estrutura, era de se esperar que naquela estrutura onde se tem menos alumínio, e conseqüentemente, menos carga, tenha-se menos hexametilenoimina. Na amostra de MCM-49, por sua vez, como as lamelas já estão condensadas este reagente não se encontra ocupando os espaços entre as mesmas. Observou-se também, comparando-se as amostras 048 e a 042, que apesar da maior quantidade de direcionador no gel de síntese da amostra 048, a mesma proporção não é encontrada no produto obtido, uma vez que a quantidade de alumínio de ambas as amostras é a mesma, o restante de hexametilenoimina não utilizado para compensar as cargas, não permanece na estrutura. Por isso a maior quantidade deste reagente, não implicou numa estrutura mais cristalina.

A quantidade HMIH⁺/Al para a amostra de MCM-49 (056) é muito próxima de 1 enquanto que para a amostra de MCM-22, com razão molar SiO₂/Al₂O₃ 50 este valor é ultrapassado, o que pode ser justificado uma vez que o MCM-22 apresenta características lamelares enquanto que o MCM-49 não.

Ressonância Magnética Nuclear

Algumas amostras também foram analisadas por ressonância magnética nuclear.

Fez-se o espectro de RMN de ^{29}Si para a amostra 050 não calcinada, que se encontra com uma pequena contaminação com quartzo, descoberta posteriormente. No entanto seu espectro está de acordo com o apresentado na literatura^{12,15}, provavelmente pela contaminação ser muito pequena, assim seus espectros podem ser comparados com os de amostras de MCM-22 puro, desde que não seja feita uma análise quantitativa. Os picos observados foram: -119,0 ppm, -115,0 ppm, -113,0 ppm, -110,0 ppm, e -103,5 ppm; os quais se devem aos sítios Si(0Al) (Figura 80). Há uma contribuição do sítio Si(1Al) – 99 ppm, o qual se torna melhor resolvido nas amostras com maior teor de alumínio²⁸; tornando-se, portanto, mais resolvida no espectro da amostra 050 que no da 059 (compare as Figuras 80 e 81). A literatura¹⁵ também atribui a esses picos o resultado da sobreposição de ressonâncias de átomos de silício em grupos Si(0Al) em sítios cristalograficamente distintos. O espectro da amostra 059 apresenta um pico a -93 ppm o qual também é observado em uma amostra não calcinada de razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 30 citada por Kolodziejski *et al*¹⁵; tal pico pode ser atribuído a grupos silanóis.

Comparando-se o espectro desacoplado com o obtido sob polarização cruzada, vê-se que tanto para a amostra de razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 30, como na de 50 as linhas de -113,0 até -115,0 ppm são afetadas. Esse efeito também foi apresentado pela literatura¹² ainda que menos pronunciado. Como essas ressonâncias são resultado da transferência de polarização de prótons da HMI para o silício, elas sugerem que a interação da HMI com os sítios responsáveis por esses picos é diferente das interações com os demais sítios.

O espectro com polarização cruzada da amostra de MCM-49 (028), Figura 82, é similar ao da amostra de MCM-22 (050) exceto devido ao pico mais intenso em -99 ppm, o que é consistente com a maior quantidade de alumínio nessa amostra. A região de -103 a -107 ppm também apresenta diferenças em relação a amostra de MCM-22.

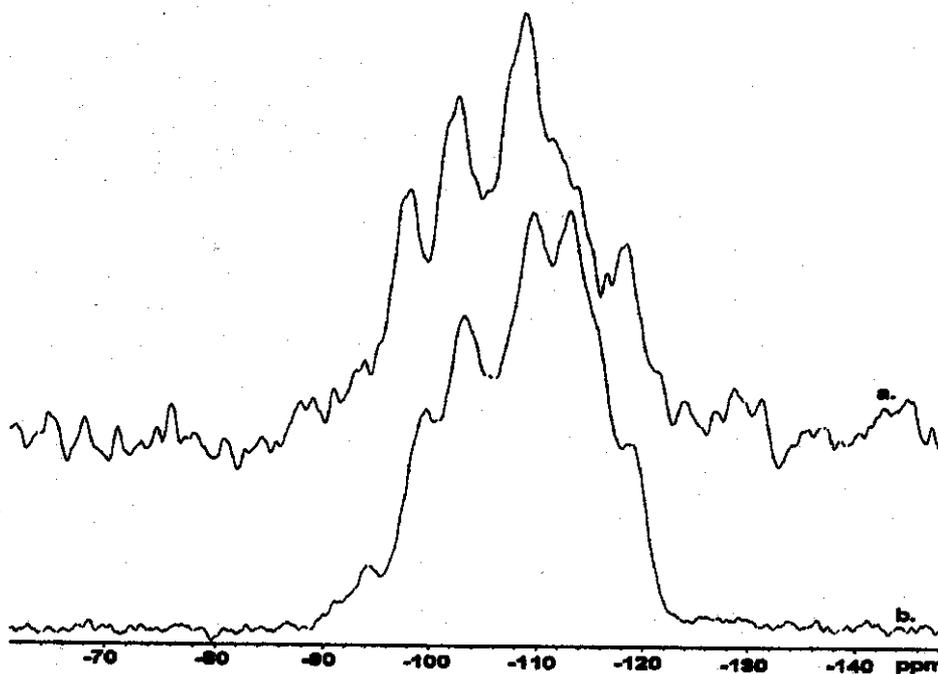


Figura 80: ^{29}Si RMN da amostra 050. (a) desacoplado, (b) com polarização cruzada.

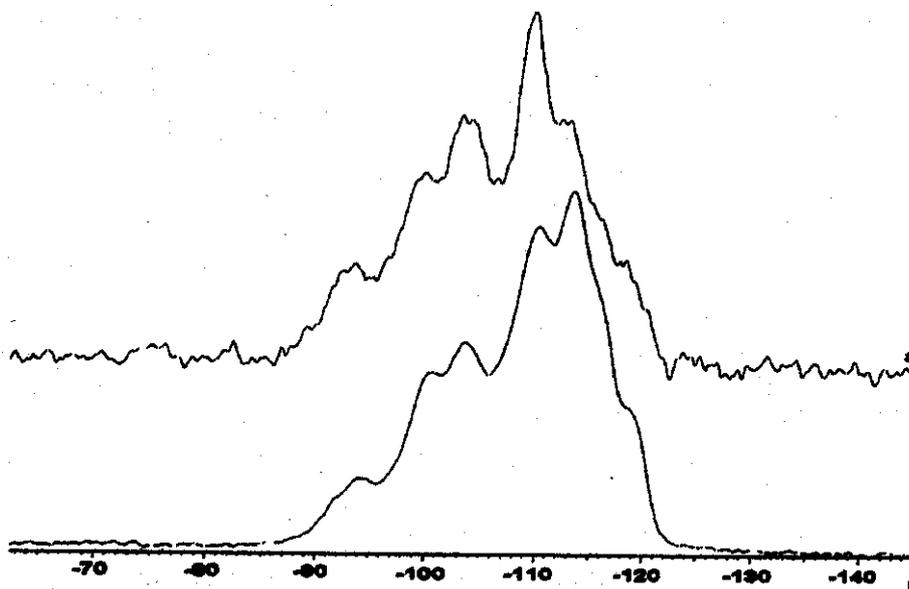


Figura 81: Espectros de ^{29}Si - RMN da amostra 059. (a) desacoplado, (b) com polarização cruzada.

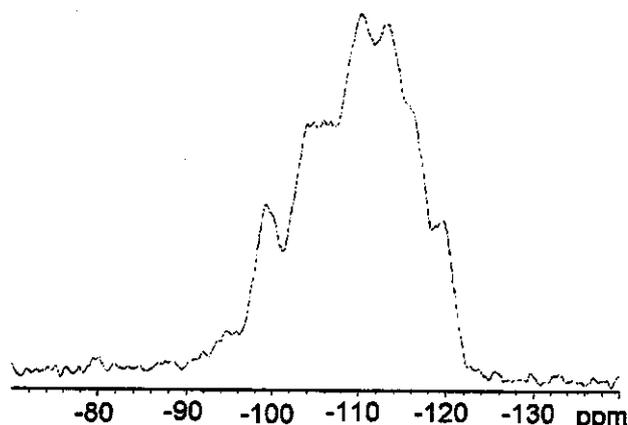


Figura 82: Espectro de ^{29}Si CP MAS-RMN para a amostra 056.

O espectro de ^{27}Al MAS HPDEC-RMN para as amostras 050 (Figura 83), 059 (Figura 84) e 056 (Figura 85), mostram um ombro em 49 ppm e um pico em 55 ppm, os quais correspondem a duas das três diferentes ressonâncias possíveis para o tetraedro¹⁵. Depois de calcinadas o ombro em 49 ppm é reduzido enquanto que o sinal de 55 ppm continua aparecendo, se tornando inclusive mais visível para a amostra com menor quantidade de alumínio (059). Todos esses dados estão coerentes com os apresentados pela literatura para amostras feitas em sistema dinâmico.^{12,15,28}

Nas amostras calcinadas aparece um pico fino em aproximadamente em 0 ppm, o qual se deve à presença de alumínio octaédrico, indicando que o processo de calcinação ao qual às amostras foram submetidas, provocou alguma desaluminação, principalmente para as amostra cuja razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ era menor. A pequena largura desse pico indica que as espécies extra-estruturais estão altamente dispersas. O pico correspondente a alumínio tetraédrico se torna mais largo nos espectros das amostras calcinadas indicando que a organização da estrutura diminui quando a amostra é calcinada. Novamente esses resultados estão coerentes com os citados pela literatura para este tipo de estrutura.^{12,15}

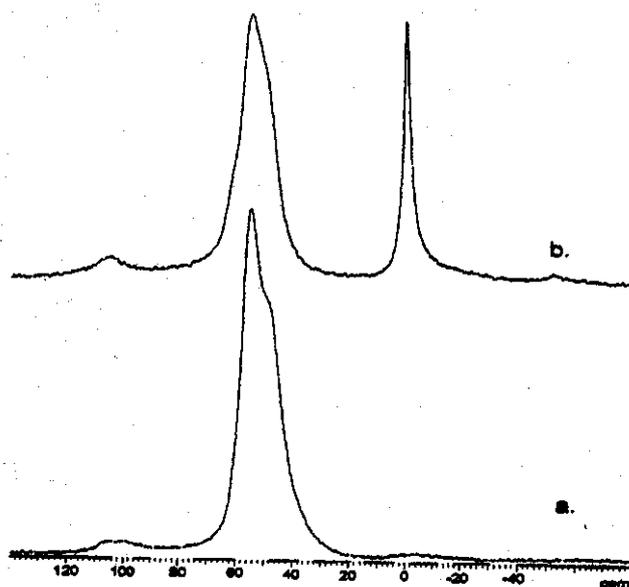


Figura 83: Espectro de ^{27}Al MAS HPDEC- RMN para a amostra 050. (a) amostra recém preparada. (b) amostra calcinada.

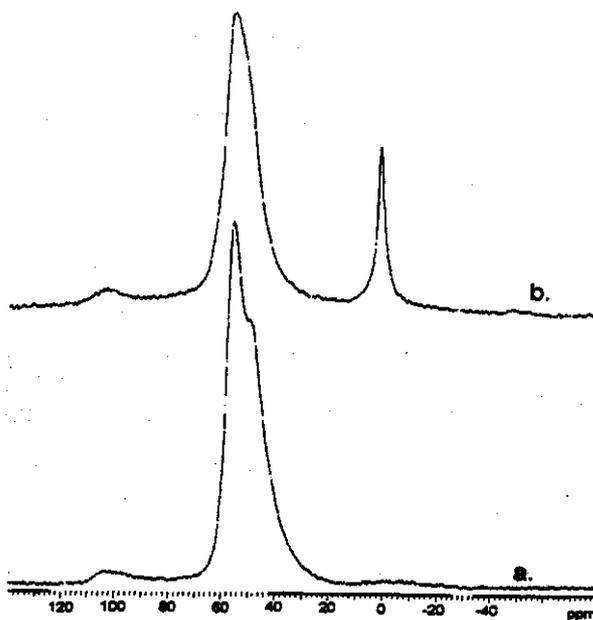


Figura 84: Espectros de ^{27}Al MAS HPDEC-RMN para a amostra 059. (a) amostra recém sintetizada, (b) amostra calcinada.

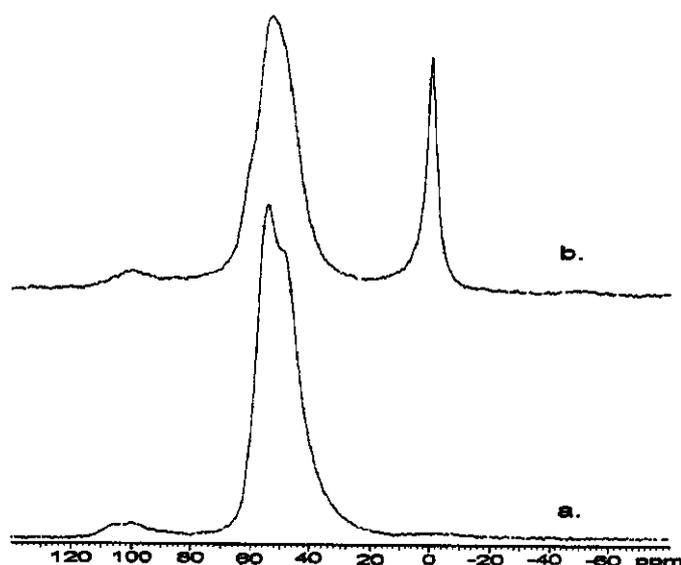


Figura 85: Espectro de ^{27}Al MAS HPDEC RMN para a amostra de MCM-49 (056). (a) amostra recém preparada. (b) amostra calcinada.

O espectro de ^{13}C CP MAS-RMN para as amostras de MCM-22, Figura 86, confirma a presença do direcionador orgânico intacto nos poros. Foram observados sinais nas faixas de 26,9 a 27,2 ppm e 48,2 a 49,2 ppm, e em 58 ppm. O primeiro pico corresponde aos carbonos β e γ da HMI, o segundo e o terceiro ao carbono α da mesma em dois ambientes diferentes do sólido, o que confirma os resultados de RMN de ^{27}Al (49 e 55 ppm). Ao se calcular a razão entre as áreas dos picos, elas se encontram coerentes com a literatura²⁸ mostrando que as amostras sintetizadas estaticamente não apresentam diferença em relação às amostras sintetizadas em sistema dinâmico. Não se observa, no entanto, nestes espectros, os ombros relativos à presença de amidas. O que permite inferir que um tratamento hidrotérmico longo provavelmente causa total decomposição destas, depois de formadas.

As amostras 056 e 059 também passaram por análise elementar. Obteve-se como resultado para a amostra 056 uma razão molar $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ de 29,1, enquanto que para a amostra 056 obteve-se para esta mesma razão molar o resultado de 48,5.

Por esses resultados observa-se uma menor quantidade de sílica para ambas amostras. Esta diferença é atribuída a eliminação da sílica dissolvida na água-mãe, que é eliminada no processo de lavagem.

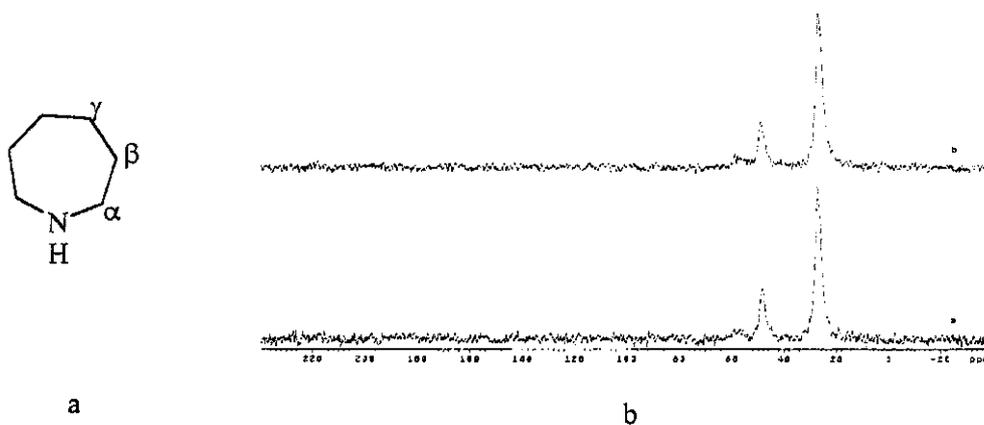


Figura 86: a) Estrutura da hexametilenoimina b) Espectros de ^{13}C para as amostras de MCM-22 com maior (050) e menor (059) teor de Al. (a) 050. (b) 059.

3.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Obteve-se a microscopia eletrônica de varredura para algumas amostras de MCM-22 puro e MCM-22 contaminado com outras fases. Os resultados se encontram nas Figuras 87-90.

As amostras de MCM-22 puro apresentaram dois perfis para suas partículas. Aquelas amostras sintetizadas sob um tratamento hidrotérmico estático (Figura 87) apresentaram partículas em forma de cilindros ou anéis, sempre com uma depressão na região central.

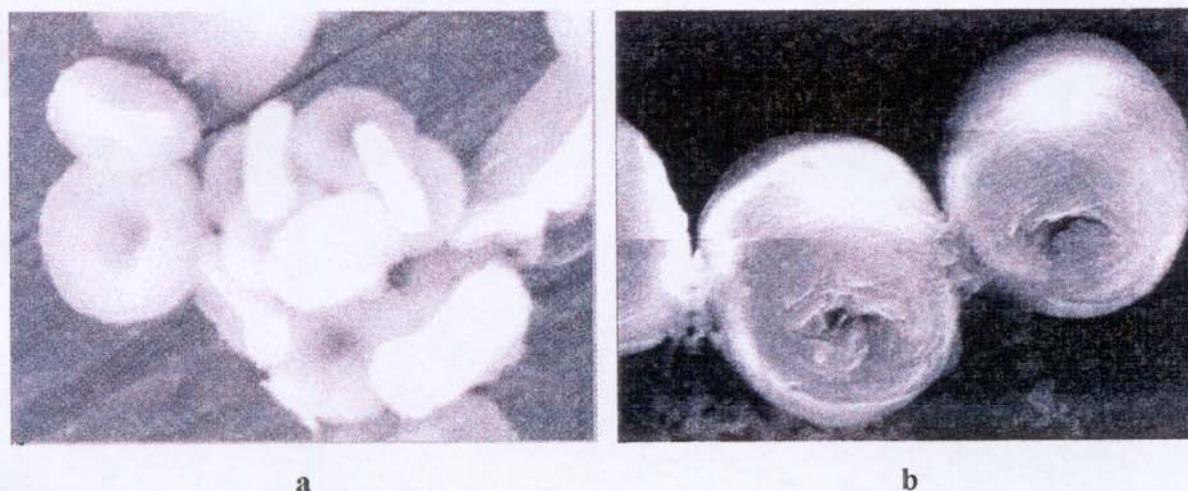


Figura 87 : Microscopia eletrônica de varredura para amostras de MCM-22. a) Amostra 004, b) amostra 006.

Os anéis da amostra 004 têm um diâmetro de $3,7 \mu\text{m}$ espessura de $8,0 \mu\text{m}$ enquanto os cilindros da amostra 006 têm um diâmetro de $11,5 \mu\text{m}$ e altura de $11,5 \mu\text{m}$.

As amostras submetidas a um tratamento hidrotérmico dinâmico, apresentaram por sua vez, cristais deslaminados (Figura 88), onde, é possível somente identificar as lâminas sem forma definida. Pode-se inferir que a agitação durante o tratamento hidrotérmico não permite o empilhamento das lâminas. Esta morfologia já havia sido descrita para este material quando sintetizado sob sistema dinâmico⁵.



Figura 88: Amostra de MCM-22 (023) sintetizada em sistema dinâmico.

A amostra 003, que se encontra contaminada com ferrierita não apresentou diferenças na morfologia de suas partículas (Figura 89) em relação a uma amostra de MCM-22 como única fase. E também não foi possível por microscopia eletrônica de varredura, a identificação de outra fase que não a do MCM-22. Provavelmente a contaminação de ferrierita nesta amostra é muito pequena.

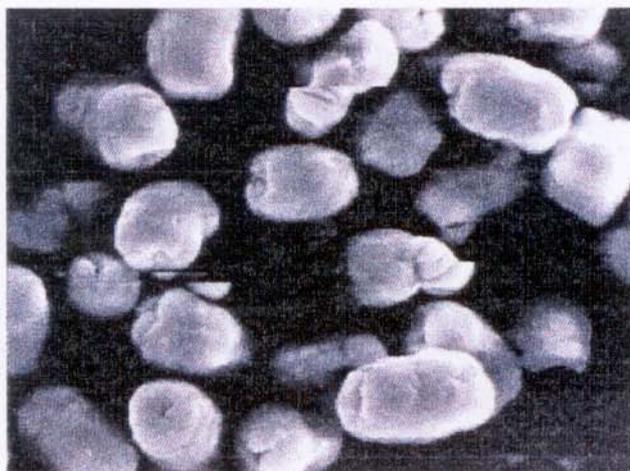


Figura 89: Microscopia eletrônica de varredura para amostra de MCM-22 contaminada com ferrierita, sintetizada em sistema estático (003).

Nas amostras onde há contaminação com silicatos lamelares, e tiveram um tratamento hidrotérmico estático (Figura 90 a), observou-se que os anéis estavam, em

alguns casos, mais deslaminados, e pequenas e poucas lâminas soltas que podem ser atribuídas tanto ao silicato lamelar quanto a defeitos na formação dos anéis. Por sua vez, nas amostras submetidas a um tratamento hidrotérmico dinâmico, observam-se lâminas ainda, só que mais disformes e aglomeradas diferentemente, enquanto nas amostras onde se tem MCM-22 puro, as lâminas estão umas sobre as outras num arranjo ordenado (Figura 90 b).

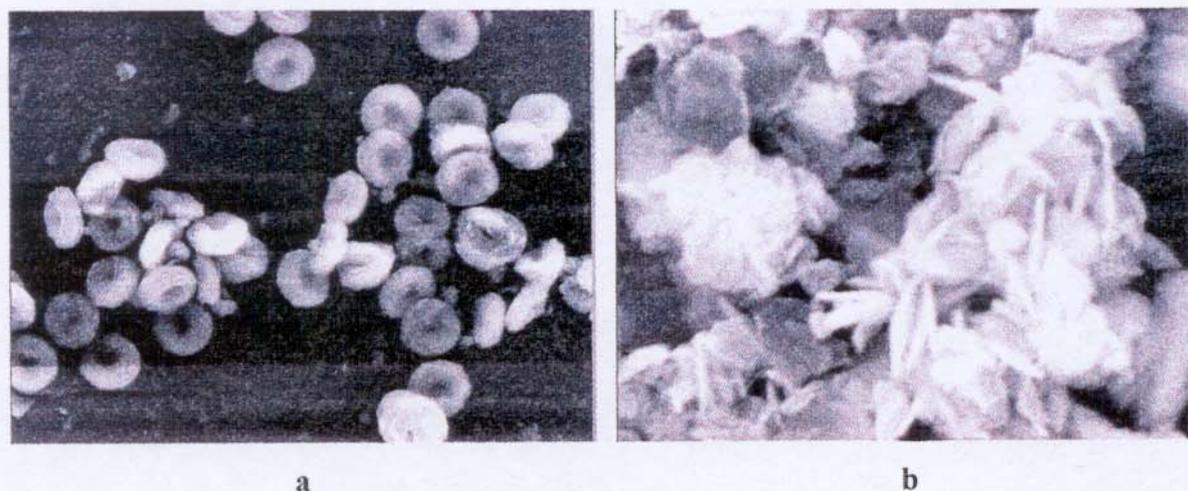


Figura 90: Microscopia eletrônica de varredura de amostras de MCM-22 contaminadas com silicatos lamelares. a) amostra 040.a, b) amostra 038.

As partículas da amostra 040.a apresentam 9,2 μm de diâmetro e 0,31 μm de espessura.

Sob um tratamento hidrotérmico estático, as amostras com menor quantidade de alumínio, apresentam suas partículas mais desfolhadas, Figura 91, é possível visualizar nos anéis, as lâminas que os compõem, além de uma quantidade considerável de material composto de cristais menores, aderidos aos cristais de MCM-22.

Fez-se a microscopia eletrônica de varredura (Figura 92) de amostras de MCM-22 com razão $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 (com pequena contaminação de quartzo – amostra 050 – Anexo 2) e de 50 (amostra 059 – Anexo 2), que foram sintetizadas utilizando-se um tratamento hidrotérmico de 28 dias, sob sistema estático.

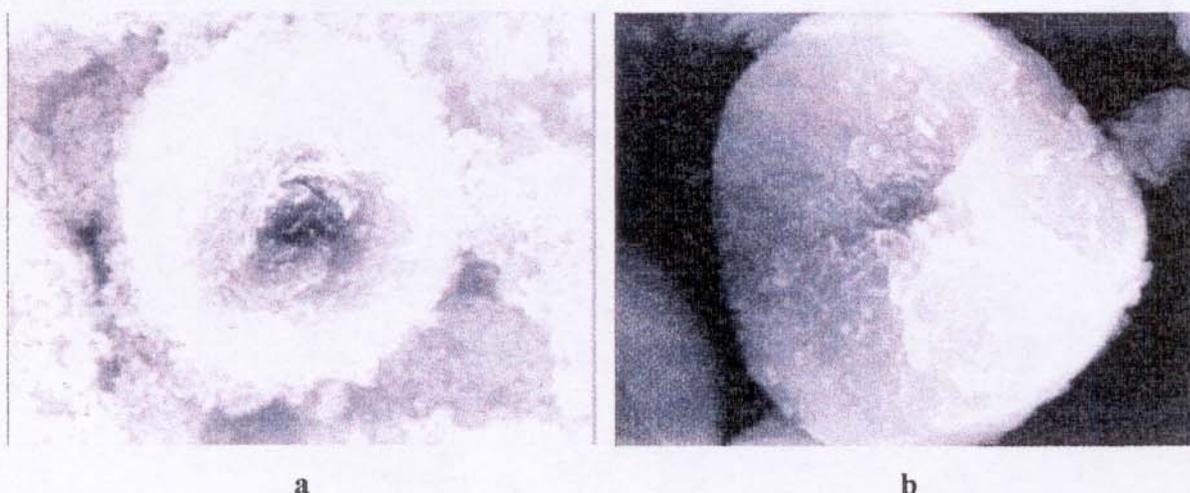


Figura 91: a) Microscopia eletrônica de varredura para uma amostra de MCM-22 com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 80 (amostra 040.b), b) Microscopia eletrônica de varredura para uma amostra de MCM-22 com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 (amostra 005).

Para a amostra de MCM-49, amostra 056, (Figura 92), também sintetizada utilizando-se um tratamento hidrotérmico de 28 dias, observou-se que os cristalitos crescem como lamelas esféricas bem finas com diâmetro de aproximadamente $15,0 \mu\text{m}$, as quais se empacotam formando cilindros de aproximadamente $20,0 \mu\text{m}$ de altura com um furo no meio da partícula. Não há na literatura dados sobre a morfologia das partículas deste material.

Para as amostras de MCM-22 apresentadas na Figura 92, novamente observou-se diferenças em relação àquelas apresentadas pela literatura para amostras sintetizadas em condições dinâmicas. Para a amostra de razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 30 – Amostra 050, as partículas são cilíndricas com diâmetro de $15,0 \mu\text{m}$ (Figura 92 a). Não observou-se empacotamento de lamelas e apenas uma pequena depressão no centro. Para a amostra de razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 50 – Amostra 059 (Figura 92 b), uma morfologia completamente diferente foi observada. Nessas, há esferas perfeitamente definidas, com diâmetros de $15,0 \mu\text{m}$, e em algumas observou um corte na região central.

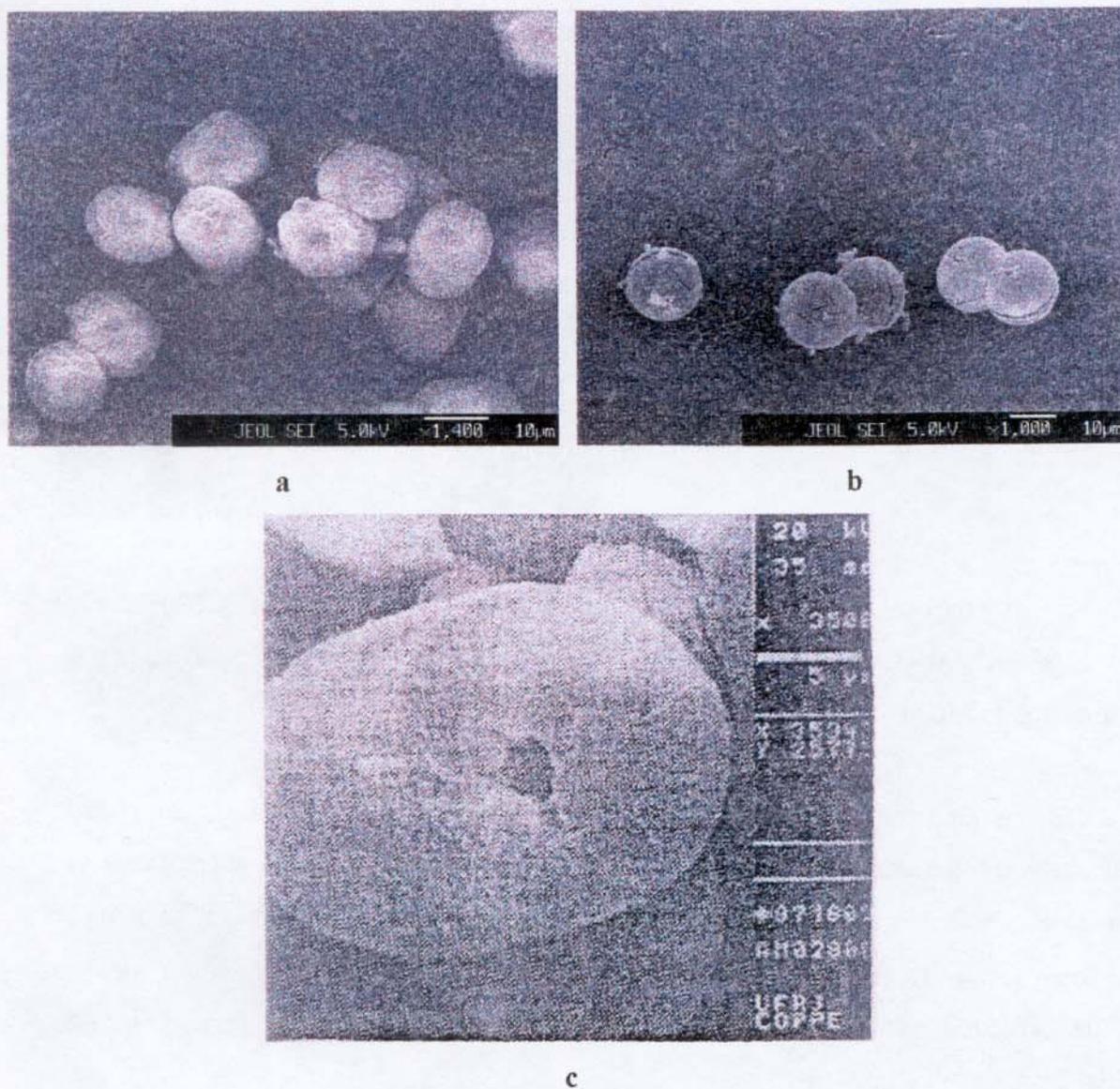


Figura 92: Microscopia eletrônica de varredura para amostras de MCM-22 a) - razão molar $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, b) razão molar $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ e de MCM-49 (c).

3.6 – Análise Textural

Três amostras nas quais obteve-se MCM-22 como única fase, e que apresentaram diferentes morfologias para as suas partículas, foram submetidas a análises para se determinar área superficial, a área externa, e os volumes dos poros presentes na estrutura (Tabela 10).

Tabela 10: Resultados de área superficial externa (AEx) e de microporo (AM), volume de microporo (VM) e de poro (VP) e diâmetro de poro (D); para amostras de MCM-22 com diferentes morfologias de partículas ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ (004 e 006) e 50 (023)).

Amostras	$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	t-plot			Horvath-Kawazoe	
		AEx (m^2/g)	AM (m^2/g)	VM (cm^3/g)	VP (cm^3/g)	D (nm)
004	30	193,2	319,7	0,12	0,31	0,77
006	30	139,1	252,8	0,09	0,23	0,43
023	50	152,3	340,6	0,13	0,36	1,2

Como área externa entende-se toda a área externa do material, não considerando seus poros. A área de microporo e o volume de microporo por sua vez compreendem a área e o volume respectivamente, relativos aos microporos do material, são desconsiderados neste caso os mesoporos existentes na estrutura deste zeólito. Por Horvath-Kawazoe é possível a determinação do volume total de poros da estrutura, neste caso englobaria os microporos e os mesoporos, e o diâmetro médio de poros.

O volume e diâmetro de poro calculados pelo método Horvath-Kawazoe estão discordantes com os apresentados pela literatura²⁷ para este zeólito. Os valores já citados são de $0,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para o volume de poro e $0,7 \text{ nm}$ para o diâmetro de poro deste material.²⁷ Nem mesmo na amostra preparada sob um tratamento hidrotérmico dinâmico, como o apresentado na literatura, obteve-se valores próximos aos citados na literatura. Entretanto para esta amostra, a razão molar $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ é 50, maior que a da amostra apresentada na literatura.

As isotermas de adsorção de N_2 para estas amostras encontram-se na Figura 93.

Observou-se pelos dados apresentados na Tabela 10 que a amostra 006 é a que apresenta menor volume e diâmetro de microporos assim como menor área. Provavelmente porque as partículas desta amostra são as maiores e as mais compactas dentre as apresentadas.

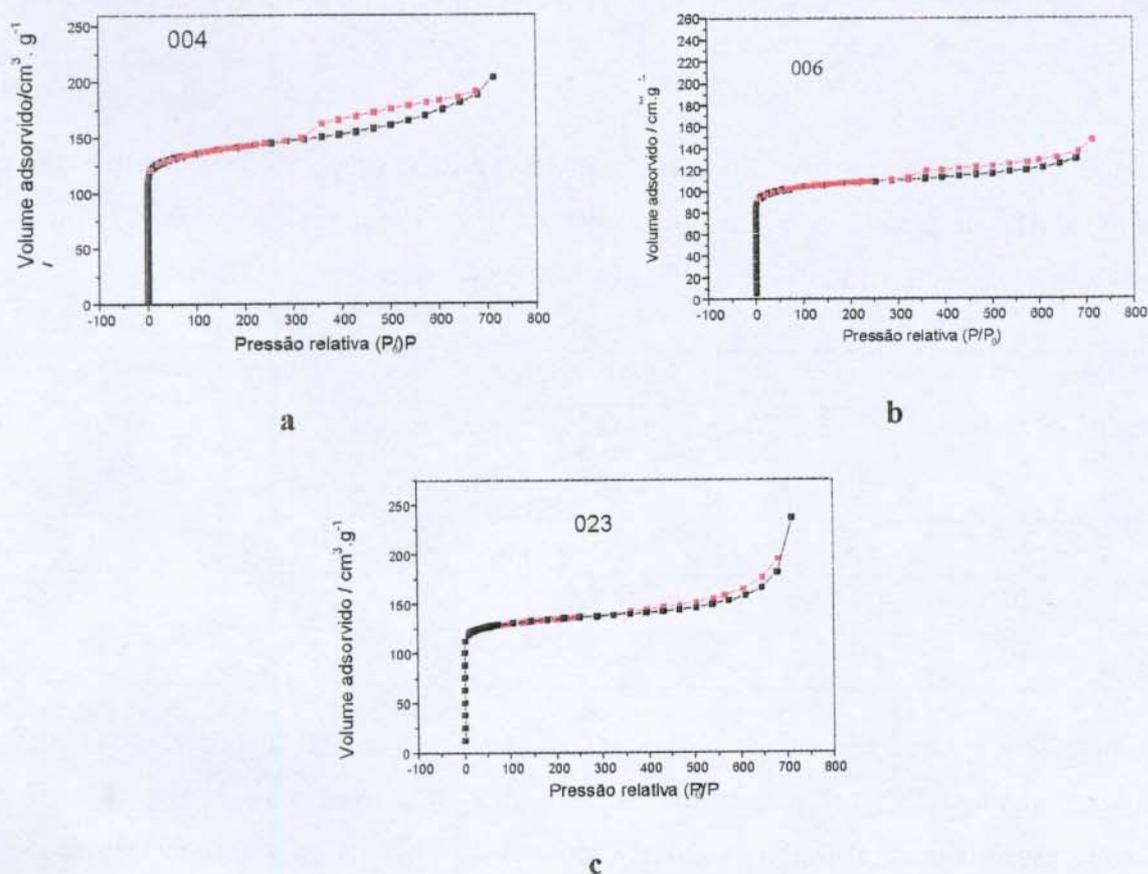


Figura 93: Isothermas de adsorção de N₂ a) para amostra 004, b) para amostra 006, c) para amostra 023.

A amostra 004 apresentou maior área externa, tal fato pode estar associado a forma de suas partículas (Figura 87a), que são anéis deslaminados. Esta disposição das lâminas aumenta a área externa, uma vez, que impede a sobreposição de lâminas, como pode ocorrer na amostra 023 (Figura 88), e a deslaminação das anéis também aumenta a área superficial, comparativamente com a amostra 006 (Figura 87b), uma vez que, nesta amostra a área superficial observada é apenas de anéis, as lâminas, formadoras do mesmo, se encontram muito empacotadas, de modo que, suas superfícies não contribuem para o cálculo da área externa.

3.7 – Resumo das Discussões

Comparando-se os resultados obtidos nas condições de síntese empregadas, observou-se que a obtenção do MCM-22 como única fase utilizando-se uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 é possível com poucos dias de tratamento hidrotérmico. Sob condições reacionais já citadas na literatura²⁹ ($\text{OH}/\text{SiO}_2=0,20$, $\text{Na}/\text{SiO}_2=0,30$ e $\text{HMI}/\text{SiO}_2=0,60$) a diluição empregada é muito importante. A utilização de uma diluição $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 30 provoca o aparecimento de contaminantes com poucos dias de tratamento hidrotérmico. Estes contaminantes podem ser silicatos lamelares (queniaíta e magadiíta) ou ferrierita, dependendo do tipo de envelhecimento a que o gel foi submetido; um envelhecimento sob aquecimento favorece a formação dos silicatos lamelares, enquanto que o envelhecimento à temperatura ambiente favorece a formação de ferrierita.

Com o uso de uma diluição maior, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 35, o MCM-22 é formado como fase pura empregando as mesmas condições de síntese, e o mesmo tempo de tratamento hidrotérmico. Pode-se inferir que com diluições ainda maiores, conseguir-se-ia MCM-22 ainda como única fase, no entanto, com menor cristalinidade.

Dificultando a dissolução da sílica, ou seja, empregando um valor de alcalinidade mais baixo, provocou o aumento do tempo de formação do MCM-22, e uma amostra tendo este zeólito como única fase foi conseguida com a utilização de 28 dias de tratamento hidrotérmico. As demais razões molares empregadas também foram alteradas neste caso, mas a alcalinidade parece ser o fator determinante, uma vez que a mesma influencia na dissolução da sílica, e é a velocidade desta dissolução que pode favorecer a formação das fases.

A divisão do tratamento hidrotérmico em dois períodos com temperaturas diferentes, pode provocar perda de cristalinidade mas não favorece o aparecimento de outras fases, o mesmo ocorre com a quantidade de direcionador empregada, uma vez que a diminuição da razão molar HMI/SiO_2 só ocasionou perda de cristalinidade, e não formação de outras fases.

Por estas observações, pode-se supor que no gel de síntese os núcleos formados podem dar origem tanto a silicatos lamelares como a MCM-22 e também a ferrierita, o que

vai determinar o crescimento de uma fase ou outra é o grau de dissolução da sílica. E esta dissolução, é por sua vez determinada pela alcalinidade e diluição empregada. A formação de silicatos lamelares ao se usar um valor alto de alcalinidade, uma diluição de 30 e envelhecimento sob aquecimento; e a formação de ferrierita ao se usar as mesmas condições de síntese com o envelhecimento à temperatura ambiente, pode ser devido ao fato da facilidade de dissolução da sílica ao se aquecer o sistema. Também pode-se inferir, que a evaporação de uma parte da hexametilenoimina, durante a preparação do gel reacional, esteja influenciando, uma vez que a formação destes silicatos lamelares não requer o uso de direcionadores. Com o envelhecimento à temperatura ambiente, além da maior dificuldade de dissolução da sílica, a mesma vai sendo “liberada” vagarosamente no sistema, permitindo a formação de estruturas mais complexas, a hexametilenoimina permanece no sistema e pode estar influenciando a estrutura formada. Com o acompanhamento de cristalização pode-se observar que diferentemente dos silicatos lamelares a ferrierita não é formada antes do MCM-22, ela é formada junto ou ainda depois do mesmo.

A formação de MCM-22 com esta razão molar ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) em sistema dinâmico só foi possível ao se usar um tratamento hidrotérmico mais curto. Não se sabe porque não se obteve o MCM-22 como fase pura utilizando-se as mesmas condições de síntese empregadas por grande parte da literatura. O aparecimento de contaminantes se deve à agitação empregada, há uma facilidade de formação de outras fases. Sob esta razão molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ há o favorecimento de formação de ferrierita e não de silicatos lamelares com a utilização deste tipo de tratamento hidrotérmico, a responsabilidade disto se deve provavelmente, à grande quantidade de hexametilenoimina e alumínio presentes. Com razões molares onde a quantidade de alumínio empregada foi menor, houve o favorecimento da formação de silicatos lamelares e não de ferrierita; apesar da mesma quantidade de hexametilenoimina empregada a quantidade de átomos de silício em relação a de alumínio é muito maior.

Aumentar a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dificulta a formação do MCM-22. Empregando uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 50 em sistema estático, por motivo não conhecido, há a formação de quenialta junto com MCM-22, em poucos dias de tratamento

hidrotérmico (9 dias). Esta fase então desaparece, ficando só o MCM-22 (10 dias) e volta a aparecer em seguida (11 dias).

Sob esta razão molar, e tratamento hidrotérmico estático, ainda se observou que abaixar a diluição, dificultando a dissolução da sílica mesmo mantendo a alcalinidade, favorece a formação de ferrierita e mordenita além do quartzo, e não de silicatos lamelares. Isso era esperado uma vez que, como já verificado com uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 os silicatos lamelares se formam mais facilmente quanto mais rápida for a liberação de sílica. Por outro lado, usar uma fonte de alumínio mais solúvel, o nitrato de alumínio, permite a formação de MCM-22 e também de silicatos lamelares, ainda empregando esta diluição mais baixa.

Sob tratamento hidrotérmico dinâmico, ocorre a formação de silicatos lamelares ao se diminuir a diluição. A sílica dissolvida está reagindo muito rapidamente para a formação de outras fases. Nestes casos não é somente a diluição que aumenta a dissolução da sílica, mas também a agitação; por isso a formação de silicatos lamelares. Provavelmente observa-se ia a formação de ferrierita ao se diminuir ainda mais a diluição ou diminuir a alcalinidade empregada.

Também sobre este sistema pôde-se observar o favorecimento da formação de silicatos lamelares ao se usar um envelhecimento sob aquecimento. À temperatura ambiente há a formação de quartzo. Novamente isto pode estar sendo devido à mais rápida dissolução da sílica sob aquecimento, e assim formação de silicatos lamelares, à temperatura ambiente, ela reage mais devagar e acaba ocasionando o aparecimento de fases mais estáveis, como o quartzo.

Com uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 80, devido a grande quantidade de sílica presente há um favorecimento para formação de silicatos lamelares, mesmo ao se empregar valores baixos de alcalinidade. Com valores altos de alcalinidade há a formação de quartzo logo com poucos dias de tratamento hidrotérmico. Por isso abaixou-se a alcalinidade para dificultar a dissolução da sílica e favorecer o aparecimento do MCM-22. Observou-se que este é formado com menos dias de tratamento hidrotérmico que nas demais razões molares, apenas 9 dias, com 10 já ocorre contaminação.

Sob um tratamento hidrotérmico dinâmico, a reação se torna tão rápida, é tão eficiente a dissolução da sílica, que não é possível a formação do MCM-22 como única fase. Provavelmente ao se usar um tratamento hidrotérmico dinâmico, no entanto, mais curto, isso seja possível, neste caso, o produto formado, será, provavelmente de menor cristalinidade, menor qualidade.

Em todas as amostras contaminadas com silicatos lamelares observou-se mais de uma perda de massa na região de saída de água. Isso se deve ao fato de que a água retida na estrutura dos silicatos lamelares sai em temperaturas diferentes daquela na qual se observa a saída de água do MCM-22. Observou-se também uma maior retenção de hexametilenoimina não-protonada naquelas amostras contaminadas com silicatos lamelares. A presença destes contaminantes faz com que uma maior quantidade deste reagente permaneça entre as suas lamelas. No caso do MCM-22 ocorre o contrário, há uma maior quantidade de hexametilenoimina protonada; é este reagente o maior compensador de carga da estrutura, como também pode ser observado por análise química.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho verificou-se a possibilidade de síntese do MCM-22 nas razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30, 50 e 80 em sistema estático; e na razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 e 50 em sistema dinâmico; todas sob condições reacionais bem controladas. Sob tratamento hidrotérmico dinâmico, o MCM-22 sintetizado nas razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 e 80 apresentaram contaminação com outras fases.

Constatou-se que a diluição, a quantidade de íons inorgânicos, a alcalinidade, a quantidade de direcionador e o envelhecimento ao qual o gel é submetido no processo de síntese, influenciam a formação do MCM-22 puro e das fases contaminantes. Observou-se também que a razão molar direcionador/íons inorgânicos não é o que determina a formação dos zeólitos MCM-22 e MCM-49; uma vez que sob condições de síntese nas quais obtinha-se MCM-49, obteve-se MCM-22.

Sob sistema estático, verificou-se que a formação do zeólito de interesse ocorre com poucos dias de tratamento hidrotérmico; a prolongação do mesmo resulta na formação de outras fases, a não ser sob condições de síntese particulares. Em algumas sínteses, não reprodutíveis, obteve-se MCM-22 utilizando-se um tratamento hidrotérmico longo e as mesmas condições nas quais este zeólito é obtido com poucos dias. A síntese do MCM-22 sob um tratamento hidrotérmico dinâmico mostrou ser mais restrita.

Observou-se também em alguns métodos de preparação do zeólito MCM-22, a contaminação com silicatos lamelares. Este tipo de contaminação, não era descrito na literatura.

Ocorrem diferenças na morfologia das partículas formadas, de acordo com o tipo do tratamento hidrotérmico utilizado, estático ou dinâmico. Observou-se também que sob um tratamento hidrotérmico estático, ocorrem pequenas diferenças nas partículas formadas de acordo com a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ empregada. As diferenças na morfologia das partículas também foram refletidas nas áreas superficiais dos materiais. Não observou-se diferenças relevantes no volume de poros dos materiais sintetizados sob sistema estático ou dinâmico.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Gianneto, G. P., *Zeolitas – Características, propiedades y aplicaciones industriales* 1989, Caracas, EDIT.
- [2] Sand, L. B., Mumpton, F. A., *Natural Zeolites – Occurrence, Properties, Uses*, 1976, Tucson, Pergamon Press.
- [3] Gould, R. F., *Advances in Chemistry Series – Molecular Sieve Zeolites* 1971, Washington, American Chemical Society.
- [4] Pastore, H.O., Munsignatti, M., Rippel, M.M., Bittencourt D., *Microporous Mesoporous Mater.* 1999, 32, 211.
- [5] Corell, C., Tese de doutorado - J. *Síntesis Y caracterización de zeolita MCM-22* 1997, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, Espanha.
- [6] Ocelli, M. L.; Robson, H. E., *Zeolite Synthesis* 1989, Washington, American Chemical Society.
- [7] Lin, W.; Cai, Q.; Pang, W.; Yue, Y.; Zou, B., *Microporous Mesoporous Mater.* 1999, 33, 187.
- [8] Pastore, H. O. *Quím. Nova*, 1996, 19, 372.
- [9] Rubin, M. K.; Chu, P. , Patente Americana 4954325, 1990.
- [10] Leonowicz, M. E.; Lawton, J. A.; Lawton, S. L.; Rubin, M. K., *Science* 1994, 264, 1910.

- [11] Cambior, M. A.; Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Baerlocher, C., *J. Phys. Chem. B.* **1998**, 102, 44.
- [12] Kennedy, G. J.; Lawton, S. C.; Fung, A. S.; Rubin, M. K.; Stuermagel, S., *Catal. Today* **1999**, 49, 385-399.
- [13] Nicolopoulos, S.; González- Calbet, J. M.; Vallet- Regí, M.; Corma, A.; Corell, C.; Guil, J. M.; Pérez- Pariente, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8947.
- [14] Kennedy, G. J.; Lawton, S. L.; Rubin, M. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11000.
- [15] Kolodziejcki, W.; Zicovich-Wilson, C.; Corell, C.; Pérez-Pariente, J.; Corma, A., *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 7002.
- [16] Njo, S. L.; Koningsveld, H. V.; Graaf, B. V. D., *Chem. Commun.* **1997**, 13, 1243.
- [17] Puppe, L.; Jürgen, W., Patente Americana 4439409, **1984**.
- [18] Zones, S. I.; Holtermann, D.I.; Innes, R. A.; Pecoraro, T.A.; Santilli, D.S.; Ziemer, J. N., Patente Americana 4826667 **1989**.
- [19] Millini, R.; Perego, G.; Parker, Jr.; Bellussi, G.; Carlussio, L., *Microporous Mater.* **1995**, 4, 221.
- [20] Lawton, S. L.; Fung, A. S.; Kennedy, G. J.; Alemany, L. B.; Chang, C. D.; Hatzikas, G. H.; Lissy, D. N.; Rubin, M. K.; Timken, H. C.; Steuernagel, S.; Woessner, D. E., *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 3788.
- [21] Bennett, J. M.; Chang, C. D.; Lawton, S. L.; Leonowicz, M.E.; Lissy, D. N.; Rubin, M.K., Patente Americana 5 326575, **1993**.

- [22] Mochida, I.; Eguchi, S.; Hironaka, M.; Nagao, Shin-ichi; Kinya, S.; Whitehurst, D. D., *Zeolites* **1997**, 18, 142.
- [23] He, Y. J.; Nivarthi, G. S.; Eder, F.; Seshan, K.; Lercher, J. A., *Microporous Mesoporous Mater* **1998**, 25, 207.
- [24] Roth, W. J.; Kresge, C. T.; Vartuli, J. C.; Leonowicz, M. E.; Fung, A. S.; McCullen, S. B., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, 94, 301.
- [25] Corma, A.; Fornés, V.; Martínez-Triguero, J.; Pergher, S. B., *J. Catal.* **1999**, 186, 57.
- [26] Ravishankar, R.; Sen, T.; Ramaswamy, V.; Soni, H. S.; Ganapathy, S.; Sivasanker S., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84A, 331.
- [27] Ravishankar, R.; Bhattacharya, D.; Jacob, N. E.; Sivasanker S., *Microporous Mater.* **1995**, 4, 83.
- [28] Hunger, M.; Ernst, S.; Weitkamp, J., *Zeolites* **1995**, 15, 188.
- [29] Corma, A.; Corell, C.; Pérez- Pariente, J., *Zeolites* **1995**, 15, 2
- [30] Corma, A.; Corell, C.; Pérez- Pariente, J.; Guil, J. M.; Guil- López, R.; Nicolopoulos, S.; Gonzáles- Calbet, J. M.; Vallet- Regí, M., *Zeolites* **1996**, 16, 7.
- [31] Nicolopoulos, S.; Gonzáles- Calbet, J. M.; Vallet- Regí, M.; Corma, A.; Corell, C.; Guil, J. M.; Pérez- Pariente, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8947.
- [32] Corma, A.; Corell, C.; Martínez, A.; Pérez- Pariente, J., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84A, 859.

- [33] Corma, A.; Corell, C., Fornés, V.; Kolodziejcki, W.; Pérez- Pariente, J., *Zeolites* **1995**, 15, 576.
- [34] Marques, A.L.S.; Monteiro, J.L.F., Pastore, H. O., *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 32, 131.
- [35] Güray, I.; Warzywoda, J.; Baç, N.; Sacco Jr, A., *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 31, 241.
- [36] Asensi, M. A.; Corma, A.; Martinez, A., *J. Catal.* **1996**, 158, 561.
- [37] Prakash, A. M.; Kevan L., *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19587.
- [38] Corma, A.; González-Alfaro, V.; Orchillès, A. V., *Appl. Catal. A* **1995**, 129, 203.
- [39] Pakalns, P., *Anal. Chim. Acta* **1965**, 32, 57.
- [40] Marczenko, S., *Spectrophotometric Determination of elements* **1976**, New York, Halsted Press.
- [41] Pastore, H. O., Munsignatti, M., Mascarenhas, A. J. S., *Clays Clay Miner.* **2000**, 48, 224.
- [42] Kustov, L. M., *Top. Catal.* **1997**, 4, 131.
- [43] Breitmaier, E.; Voelter, W. *Carbon-13 NMR Spectroscopy – High Resolution Methods and Applications in Organic Chemistry and Biochemistry* **1987**, New York, 3rd ed, VCH.
- [44] Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S., *Introduction to Spectroscopy – A guide for students of organic chemistry* **1996**, Orlando, 2nd ed, Harcourt Brace College Publishers.

[45] Görlich, E.; Blaszcak, K.; Handke, M., *Miner. Polon.* **1983**, 14, 3.

ANEXOS

Anexo 1

Tabela 1 de amostras preparadas

Observações: *= envelhecimento aquecido a 333 K ou à temperatura especificada. Mag=magadiita, K= queniaita, Q= quartzo, F=ferrierita, M= mordenita, (PS) procedimento sistematizado para a preparação do gel de síntese, (din) = tratamento hidrotérmico dinâmico. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ = fonte de alumínio utilizada, nas amostras onde não se encontra especificado, a fonte de alumínio usada foi o NaAlO_2 ; HMI+HMTA = uso de hexametilenoimina e hexametenotetramina como agentes direcionadores da estrutura.

Anexo I

Tabela para amostras preparadas:

Amostras	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	OH/ SiO ₂	Na/ SiO ₂	HMI/ SiO ₂	H ₂ O/ SiO ₂	T (K)	dias	HM/Na	Obs	Produtos (cristalinidade/%)
001	29,99	0,22	0,30	0,60	30	~423	3-28*	2,00	(PS)	9 dias-MCM-22+K+Mag
002	29,23	0,22	0,30	0,60	30	~423	10*	2,02	(PS)	MCM-22 +K
003	29,99	0,22	0,30	0,60	30	~423	10	2,00	(PS)	MCM-22+F
004	30,00	0,10	0,18	0,35	45	~423	28	1,94	(PS)	MCM-22(99%)
005	30,03	0,21	0,30	0,60	35	~423	10	2,02	(PS)	MCM-22 (100%)
006	29,97	0,22	0,30	0,60	35	403/423	5/5	2,00	(PS)	MCM-22(86%)
007	29,99	0,21	0,30	0,50	35	403/423	5/5	1,69	(PS)	MCM-22 (41%)
008	29,94	0,02	0,10	0,35	45	~423	10	3,46	(PS)	amorfo
009	30,04	0,02	0,10	0,35	45	~423	10*	3,47	(PS)	amorfo
010	29,98	0,21	0,30	0,60	35	~423	10	1,99	(PS)	MCM-22(77%)
011	30,01	0,22	0,30	0,60	30	~423	10*	2,02	(PS)	MCM-49
012	30,04	0,22	0,30	0,60	30	~423	10	2,02	(PS)	MCM-22 +F
013	30,02	0,22	0,30	0,60	30	~423	7*	2,00	(PS)	Q+MCM22
013.1										Q+F
014	29,98	0,22	0,30	0,60	30	~423	7(din)	2,00	(PS)	MCM-22
015	30,00	0,43	0,43	0,35	19	~423	4(din)	0,81	Al ₂ (SO ₄) ₃	MCM-22(47%)
015.1							10		(PS)	MCM-22+F
016	46,31	0,25	0,30	0,60	35	~423	4-28	1,97	(PS)	9 dias (71%)
017	50,19	0,25	0,30	0,60	35	~423	6-12	2,00	(PS)	9 dias-MCM-22 (38%)
018	50,02	0,25	0,30	0,60	35	~423	10*	1,99	(PS)	MCM-22+K+Q
019	50,04	0,25	0,30	0,60	25	~423	10	1,99	(PS)	Q+F
020	49,94	0,25	0,30	0,60	25	~423	10*	1,99	(PS)	Q+M
021	49,65	0,30	0,30	0,60	25	~423	10	1,99	(PS) Al(NO ₃) ₃	MCM-22+K
022	49,64	0,30	0,30	0,60	25	~423	10*	1,99	(PS) Al(NO ₃) ₃	MCM-22+k
023	47,69	0,25	0,31	0,60	35	~423	7 (din)	2,00	(PS)	MCM-22(62%)
024	49,67	0,25	0,30	0,60	35	~423	7*(din)	2,00	(PS)	MCM-22+Mag+K

Amostras	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	OH/ SiO ₂	Na/ SiO ₂	HMI/ SiO ₂	H ₂ O/ SiO ₂	T (K)	dias	HM/Na	Obs	Produtos (cristalinidade/%)
025	50,05	0,25	0,30	0,60	30	~423	7 (din)	2,00	(PS)	MCM-22+ Mag+Q
026	49,93	0,25	0,30	0,60	30	~423	7*(din)	2,00	(PS)	Mag+MCM-22
027	79,53	0,27	0,30	0,60	30	~423	10	2,02	(PS)	MCM-22+Q+Mag
028	79,82	0,27	0,30	0,60	30	~423	10*	2,02	(PS)	MCM22+Q+K+ Mag
029	79,86	0,07	0,10	0,60	25	~423	10*	6,0	(PS)	MCM-22+K
030	80,10	0,07	0,10	0,60	25	~423	10	6,07	(PS)	MCM-22 +K
031	79,93	0,07	0,10	0,60	25	~423	Cin*	6,01	(PS)	9 dias-MCM-22 (50%)
032	79,93	0,20	0,20	0,60	30	~423	10*	3,00	(PS) Al(NO ₃) ₃	MCM-22+K
033.1	80,08	0,20	0,20	0,60	30	~423	10	3,00	(PS) Al(NO ₃) ₃	MCM-22+K
033.2							15			MCM-22+k+Q
034.1	80,07	0,20	0,20	0,60	30	~403	15*	2,99	(PS) Al(NO ₃) ₃	amorfo
034.2						~423	15*			MCM-22+k+Q
035	80,09	0,07	0,10	0,60	25	~423	10	6,0	(PS)	MCM-22 +Q
036	80,45	0,27	0,30	0,60	30	~423	7 (din)	2,00	(PS)	MCM-22+Mag+K+ Q
037	80,07	0,27	0,30	0,60	30	~423	7* (din)	2,00	(PS)	MCM-22+K+ Mag
038	79,03	0,30	0,30	0,60	35	~423	7(din)	1,98	Al(NO ₃) ₃	MCM-22+Q+ Mag
039	79,96	0,20	0,20	0,60	30	~423	7* (din)	3,00	(PS)	Mag+ MCM-22
040	79,81	0,07	0,10	0,60	25	~423	7* (din)	6,06	(PS)	Mag+Q + MCM-22
040.a	79,84	0,07	0,10	0,60	25	~423	10*	6,06	(PS)	MCM-22+k
040.b	80,03	0,07	0,08	0,60	25	~423	10*	6,00	(PS)	MCM-22(39%)
040.c	80,03	0,07	0,08	0,60	25	~423	10	6,00	(PS)	Amorfo+mag
041	79,76	0,15	0,18	0,35	45	~423	7(din)	1,94	(PS)	MCM-22 +k
060	30,03	0,22	0,30	0,60	30	~423	28	1,99	(PS)	Q + F
061	30,02	0,22	0,30	0,60	30	~423	10	2,02	(PS)	MCM-22+F
062	79,81	0,27	0,30	0,60	35	~423	28*	1,99		Q
063	49,92	0,25	0,30	0,60	35	~423	28*	2,00		Q + F
064	49,99	0,25	0,30	0,60	35	~423	28*	1,00	HMI+HMTA	amorfo
065	79,92	0,27	0,30	0,60	35	~423	28*	1,00	HMI+HMTA	amorfo

Amostras	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	OH/ SiO ₂	Na/ SiO ₂	H ₂ O/ SiO ₂	T (K)	dias	HM/Na	Obs	Produtos (cristalinidade/%)
066	29,98	0,10	0,18	45	~423	28	1,91		MCM-22+ Q
067	50,00	0,06	0,11	27	~423	7	1,94		amorfo
068	79,97	0,21	0,07	17	~423	28	9,21		MCM-22+Maga
069	100,09	0,03	0,05	13	~423	28	9,27		Q + F
070	49,96	0,06	0,11	27	~423	28	1,92		MCM-22+M
071	49,79		0,78	26	~423	16	0,45	Na ₂ SiO ₃ Al ₂ (SO ₄) ₃	Q + M
072	49,79		0,78	26	~423	4 (din)	0,45	din - Na ₂ SiO ₃ Al ₂ (SO ₄) ₃	M
073	49,79		0,78	26	~423	4	0,45	Na ₂ SiO ₃ Al ₂ (SO ₄) ₃	F+M
074	80		0,30	30	~423	-	-	Reação Vazou	
075	79,69	0,27	0,30	30	~423	28*	1,99		Q+ M
076	79,79	0,27	0,30	30	~423	7(din)	1,99		Mag+MCM-22
077	80,02	0,04	0,07	17	~423	28	7,14		Q + ZSM-5
078	80,15	0,19	0,07	17	~423	28*	7,28		Q+ZSM-5
079	79,85	0,04	0,07	17	~423	7(din)	7,34		Mag+MCM-22
080	99,76	0,03	0,05	13	~423	28*	9,34		Q+ZSM-5
081	29,98	0,22	0,30	30	~423	7(din)	1,70		MCM-22+ Q
082	29,95	0,22	0,30	30	~423	7* (din)	1,69		MCM-22+ Q
083	30,00	0,22	0,30	30	~423	28	1,70		Q + F
084	49,99	0,25	0,30	35	~423	28*	1,65		Q + F
085	50,09	0,25	0,30	35	~423	28	1,65		Q + F
086	76,62	0,30	0,30	35	~423	28	1,98	Al(NO ₃) ₃	Q+M
087	29,99	0,22	0,30	30	~423	28*	1,70	aq em er	Q+F
088	30,00	0,21	0,30	30	~423	28	1,70		Q + F
089	50,03	0,25	0,30	35	~423	28*	1,51	aq em er	Q + M
090	29,97	0,22	0,30	30	~423	7 (din)	1,69	(PS)	MCM-22+ Q
091	50,03	0,25	0,30	30	~423	28	2,00	(PS)	Q + M
092	30,00	0,22	0,30	30	~423	28*	2,00	(PS)	Q+F

Amostras	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	OHI SiO ₂	Na/ SiO ₂	HMI/ SiO ₂	H ₂ O/ SiO ₂	T (K)	dias	HM/Na	Obs	Produtos (cristalinidade/%)
093	79,18	0,30	0,30	0,60	35	~423	28*	2,00	Al(NO ₃) ₃ +aq er (PS)	Q + M
094	80,00	0,26	0,30	0,60	30	~423	28	2,00	(PS)	Q + F
095	80,13	0,11	0,15	0,60	30	~423	28*	4,00	(PS)aq 70oC	Q + F
096	49,98	0,25	0,30	0,60	30	~423	28*	2,00	(PS)aq 65°C	Q + M
097	29,99	0,22	0,30	0,60	30	~423	28*	2,00	(PS) aq 70°C	Q + M
098	49,96	0,25	0,30	0,60	30	~423	28*	2,00	(PS) aq 70°C(45 min)	Q + F
099	79,89	0,12	0,15	0,60	30	~423	28	3,99	(PS)	Q + F
100	30,04	0,12	0,20	0,60	30	~423	28	3,00	(PS)	Q + F
101	49,94	0,15	0,20	0,60	30	~423	28	3,00	(PS)	Q + F
102	29,99	0,12	0,20	0,60	30	~423	28*	2,99	(PS)aq 70°C	Q + F
103	49,92	0,15	0,20	0,60	30	~423	28*	3,00	(PS)aq 70°C	Q + F
104	80,01	0,27	0,30	0,60	30	~423	28*	2,00	(PS)	amorfo
105.1	50,02	0,20	0,24	0,60	35	~423	10*d- 28*d	2,47	(PS)	MCM-22+Q+K Q+F
105.2										
106.1	79,74	0,17	0,20	0,60	30	~403	15*	3,02	(PS)	amorfo
106.2						~423	15*			Q
107	29,99	0,22	0,30	0,60	30	~423	10*	2,02	(PS)	MCM-22+F
108	30,03	0,22	0,30	0,60	35	403/423	5/5	2,02	(PS)	MCM-22 (58%)
109	50,06	0,25	0,30	0,60	35	~423	10	1,99	(PS)	MCM-22+Q
110	79,92	0,07	0,10	0,60	25	~423	7 (din)	6,00	(PS)	amorfo+Mag
111	30,00	0,02	0,10	0,35	45	~423	7(din)	3,47	(PS)	amorfo
112	49,83	0,13	0,18	0,35	45	~423	28	1,95	(PS)	MCM-22+Q
113	79,80	0,14	0,18	0,35	45	~423	28	1,98	(PS)	Q + F
114	29,98	0,22	0,30	0,60	30	~423	10*	2,00	(PS)	amorfo
115	47,71	0,26	0,32	0,60	35	~423	10	1,99		MCM-22(52%)
116	50,10	0,25	0,30	0,60	35	~423	10	1,99	(PS)	MCM-22 (34%)
117	49,21	0,25	0,30	0,60	25	~423	10*	1,98	(PS)	MCM-22 + k
118	367,22	0,30	0,30	0,60	25	~423	10	1,99	(PS) Al(NO ₃) ₃	Magat+ Q

Amostras	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	OH/ SiO ₂	Na/ SiO ₂	HMI/ SiO ₂	H ₂ O/ SiO ₂	T (K)	dias	HM/Na	Obs	Produtos (cristalinidade/%)
119	29,95	0,22	0,30	0,60	30	~423	10	2,03	(PS)SiO ₂ (380)	MCM-22+F
120	80,02	0,20	0,20	0,60	30	~423	7 (din)	3,0	(PS) Al(NO ₃) ₃	Q + M
121	29,91	0,22	0,30	0,60	30	~423	10	0,80	(PS)	MCM-22+F
122	29,98	0,30	0,30	0,60	30	~423	10	0,80	(PS) Al(NO ₃) ₃	amorfo
123	30,01	0,22	0,30	0,60	30	~423	10*	0,79	(PS)	Amorfo+maga
124	30,00	0,30	0,30	0,60	30	~423	10*	0,80	(PS) Al(NO ₃) ₃	MCM-22+k+
125	79,51	0,17	0,20	0,60	30	~423	15*	3,06	(PS)	Q+M
126	80,63	0,17	0,24	0,60	30	~423	15	3,03	(PS)	MCM-22+Q+k
127	80,27	0,20	0,20	0,60	30	~423	15*	3,04	(PS) Al(NO ₃) ₃	MCM-22+k
128	80,14	0,15	0,18	0,35	45	~423	7*(din)	1,94	(PS)	amorfo
129	80,30	0,20	0,20	0,60	30	~423	15*	3,04	(PS) Al(NO ₃) ₃	MCM-22+k
130	29,91	0,22	0,30	0,60	30	~423	10*	2,02	(PS)	MCM-22+F
131	79,83	0,15	0,18	0,35	45	~423	7*(din)	1,94	(PS)	MCM-22+Mag
132	30,00	0,22	0,30	0,60	30	~423	7(din)	1,99	(PS)	MCM-49
133	30,01	0,22	0,30	0,60	30	~423	7*(din)	1,99	(PS)	MCM-22+F
134	49,94	0,25	0,30	0,60	35	~423	7(din)	2,00	(PS)	MCM-22+k

*= envelhecimento aquecido a 333 K ou à temperatura especificada, Mag=magadiita, K= quenaiita, Q= quartzo, F=ferrita, M=

mordenita, (PS) procedimento sistematizado para a preparação do gel de síntese, (din) = tratamento hidrotérmico dinâmico. Al₂(SO₄)₃

e Al(NO₃)₃= fonte de alumínio utilizada, na amostras onde não se encontra especificado, a fonte de alumínio usada foi o NaAlO₂;

HMI+HMTA= uso de hexametilenotetramina e hexametilenotetramina como agente direcionadores da estrutura.

Anexo 2

Tabela 2 de amostras preparadas

Observações: Q = quartzo, F= ferrierita, M= mordenita, Maga = magadiita, * envelhecimento a 333 K; $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{NaOH}$ = para a síntese de NaAlO_2 , nas demais amostras utilizou-se este reagente já pronto.

Anexo 2

Tabela de amostras preparadas:

Amostra	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	OH/ SiO ₂	Na/ SiO ₂	HMI/ SiO ₂	H ₂ O/ SiO ₂	T (K)	dias	HM/Na	Obs.	produtos (cristalinidade/ %)
042	30,02	0,22	0,30	0,60	35	~423	28	1,96		MCM-22 (51%)
043	30,01	0,22	0,30	0,50	50	~423	28	1,63		MCM-22(30%)
044	30,03	0,22	0,30	0,50	40	~423	28	1,66		MCM-22 (11%)
045	30,00	0,23	0,31	0,50	35	~423	28	1,59		MCM-22(26%)
046	29,99	0,24	0,32	0,60	40	~423	28	1,88		MCM-22(19%)
047	30,00	0,23	0,31	0,60	50	~423	28	1,91		MCM-22(38%)
048	29,96	0,22	0,30	0,70	35	~423	28	2,32		MCM-22(47%)
049	30,01	0,23	0,31	0,60	35	14/14 - 403/423	28	1,93		MCM-22(71%)
050	30,00	0,22	0,30	0,60	30	~423	28*	1,99	aq 30min	MCM-22 + Q
051	30,00	0,22	0,31	0,60	30	~423	28*	1,95	aq 70°C	MCM-22+Q
052	30,00	0,22	0,30	0,60	30	~423	28*	1,96	aq brando	MCM-22 (44%)
053	29,91	0,22	0,30	0,60	30	~423	28*	1,96	aq 2h	MCM-22+ F
054	30,00	0,22	0,30	0,60	30	~423	28*	1,97	aq 4h	MCM-+F
055	30,00	0,22	0,30	0,60	25	~423	28	1,97		MCM-22+F
056	30,00	0,22	0,30	0,60	30	~423	28	1,98		MCM-49
057	30,01	0,22	0,30	0,60	30	~423	28	1,99		MCM-49
058	30,00	0,22	0,30	0,60	35	~423	28	1,98		MCM-49
059	50,11	0,25	0,30	0,60	35	~423	28	2,00		MCM-22(34%)
135	30,50	0,09	0,17	0,50	60	~423	28	2,88	Al ₂ O ₃ +NaOH	Quartzo
136	30,33	0,10	0,19	0,50	40	~423	28	2,80	Al ₂ O ₃ +NaOH	Quartzo
137	30,35	0,11	0,19	0,50	35	~423	28	2,64	Al ₂ O ₃ +NaOH	Quartzo
138	29,92	0,22	0,31	0,50	60	~423	28	1,62	Al ₂ O ₃ +NaOH	Amorfo
139	30,01	0,22	0,30	0,50	40	~423	7	1,66		Amorfo
140	30,03	0,23	0,31	0,50	60	~423	28	1,60		Amorfo
141	30,00	0,22	0,31	0,60	60	~423	28	1,92		Amorfo

Amostra	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	OH/ SiO ₂	Na/ SiO ₂	HMI/ SiO ₂	H ₂ O/ SiO ₂	T (K)	dias	HM/Na	Obs,	Produtos (cristalinidade/ %)
142	29,99	0,22	0,30	0,50	40	~423	7	1,65		MCM-22(11%)
143	30,00		0,30	0,60	40	~423	28	1,67	[TMASiO _{2,3}] ₈ , xH ₂ O	Sodalita
144	30,00	0,22	0,31	0,60	35	14/14 - 403/423	28	2,03		MCM-22(19%)
145	30,00		0,30	0,50	35	~423	28	1,95	[TMASiO _{2,3}] ₈ ,x H ₂ O	Sodalita
146	20,00			0,63	20	~423	4		Pir,/Fer,	Amorfo
147	30,04	0,22	0,30	0,60	36,13	~423	30	2,00		Amorfo
148	80,06	0,26	0,29	0,60	35	~423	28	2,05		Q + F
149	49,97	0,25	0,30	0,60	35	~423	28	1,98		Q+F
150	80,23	0,27	0,30	0,60	35	~423	28	2,02		Q+M
151	79,84	0,27	0,30	0,60	35	~423	28	1,96		Q+F
152	80,14	0,27	0,30	0,60	35	~423	28	1,99	HCl-ph=13,00	Q+F
153	80,07	0,27	0,30	0,60	35	~423	28	1,98	HCl-ph=12,50	Q+F
154	79,99	0,26	0,29	0,60	40	~423	28	2,02		Q+F
155	79,93	0,27	0,30	0,60	45	~423	28	1,99		Q+F
156	29,99	0,22	0,31	0,60	30	~423	28*	1,93		Q + F
157	80,02	0,27	0,30	0,60	35	~423	28*	2,00		Q
158	79,84	0,27	0,30	0,60	40	~423	28*	2,00		Q
159	80,04	0,22	0,25	0,60	45	~423	28*	2,43		Q + F
160	49,95	0,25	0,30	0,60	35	~423	7	2,00		MCM-22+ Maga

Al₂O₃+NaOH = para a síntese de NaAlO₂ nas demais utilizou-se este reagente já pronto. Q = quartzo, F= ferrierita, M= mordenita,

Maga = magadiita, Pir/Fer = Uso de pirrolidina como agente direcionador, seguindo síntese de ferrierita, * envelhecimento a 333 K.

Anexo 3

Cálculo das massas utilizadas para análise química.

Cela unitária: $\text{Na}_x [\text{Al}_x \text{Si}_{72-x} \text{O}_{144}]$

- Exemplo para amostra com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30

$$\text{Si/Al} = 15 \Rightarrow \frac{72-x}{x} = 15 \Rightarrow 72-x = 15x \Rightarrow x = 4,5$$

↓

$$\text{Na}_{4,5} [\text{Al}_{4,5} \text{Si}_{72-4,5} \text{O}_{144}] \Rightarrow \text{Na}_{4,5} [\text{Al}_{4,5} \text{Si}_{67,5} \text{O}_{144}] \Rightarrow \text{PM} = 4419 \text{ g/mol}$$

↓

$$\% \text{ Al} = \frac{4,5 * \text{PM}[\text{Al}]}{4,5 * \text{PM}[\text{Na}] + 4,5 * \text{PM}[\text{Al}] + 67,5 * \text{PM}[\text{Si}] + 144 * \text{PM}[\text{O}]} * 100$$

↓

$$\% \text{ Al} = 2,75$$

$$\text{Para uma concentração de } \sim 10 \text{ ppm de Al} \Rightarrow C = \frac{\text{mg}}{\text{L}} \Rightarrow \text{volume} : 100 \text{ mL}$$

↓

$$m \text{ de amostra} \approx 40 \text{ mg}$$

Anexo 4

Tabela de resultados de análise química por ICP

Observações: ICP – Espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado

Anexo 4

Tabela de resultados de análise química por ICP:

Amostra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (gel)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (ICP)	Na/Al (ICP)
001.3	30,0	37,8	0,31
001.4	30,0	44,1	0,32
002	29,2	72,3	0,75
003	30,0	21,6	0,07
004	30,0	34,3	0,07
005	30,0	24,8	0,08
006	30,0	19,2	1,33
007	30,0	26,8	0,53
010	30,0	23,8	-
011	30,0	33,3	0,68
012	30,0	27,3	0,06
016.3	46,3	32,3	0,11
017.3	50,2	43,1	0,42
017.4	50,2	36,5	0,17
017.5	50,2	43,0	0,05
017.6	50,2	45,6	0,09
021	49,7	22,6	0,22
023	47,7	38,7	0,09
029	79,9	88,2	0,04
030	80,1	90,4	0,01
031.3	79,9	80,7	0,37
032	79,9	71,8	0,41
035	80,1	88,5	1,00
041	79,8	82,3	0,53
050	30,0	30,8	0,01
052	30,0	34,8	0,07

Amostra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (gel)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (ICP)	Na/Al (ICP)
056	30,0	29,1	0,02
059	50,1	48,5	0,06

ICP – Espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado