

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Programa de Engenharia Química - PEQ- COPPE

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE E MODIFICAÇÃO COM FERRO DE ZEÓLITA FERRIERITA
VISANDO A REDUÇÃO CATALÍTICA DE NO_x COM PROPANO**

Aluno: Claudia Danielle Carvalho de Sousa

Orientadores: Martin Schmal

Yiu Lau Lam

Rio de Janeiro
SETEMBRO DE 2007

SÍNTESE E MODIFICAÇÃO COM FERRO DE ZEÓLITA FERRIERITA VISANDO A
REDUÇÃO CATALÍTICA DE NO_x COM PROPANO

Claudia Danielle Carvalho de Sousa

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. Martin Schmal, D. Ing.

Dr. Yiu Lau Lam, Ph. D.

Prof. Victor Teixeira da Silva, D. Sc.

Dr^a. Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza, D. Sc.

Prof. Marcelo Maciel Pereira, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
SETEMBRO DE 2007

SOUSA, CLAUDIA DANIELLE CARVALHO DE
Síntese e Modificação com Ferro de Zeólita Ferrierita Visando a Redução Catalítica de NOx com Propano [Rio de Janeiro] 2007

VIII, 122 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Química, 2007)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Síntese de zeólitas sem orgânicos
2. Redução de NOx sobre Fe-zeólitas

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Esta Dissertação é dedicada à:

Deus, que sempre se faz presente em todos os momentos da minha vida, e a Sueli, minha incansável, incentivadora e querida mãe.

Agradeço a colaboração de:

- Lam Yiu Lau, pelo incentivo e por compartilhar sua *expertise* sempre ensinando a buscar a inovação científica e a aplicação tecnológica
- Martin Schmal, pela orientação acadêmica durante todo o trabalho
- Volnei Prudente e Marcio Pessoa, por disponibilizarem parte de meu tempo de trabalho na SENTEX para a elaboração desta dissertação, pelo apoio e compreensão durante todo o trabalho
- Equipe do NUCAT, especialmente à Maria Auxiliadora, Ayr, Antonio, Leila, Anacleto, Débora, Carlos André e Isabela, pelo apoio e ajuda na execução da parte experimental realizada na COPPE
- Rosana Wasserman, pelo o apoio durante a execução da parte experimental no CENPES
- Técnicos do CENPES, pelo apoio com as análises de DRX e MEV
- Arthur Henrique, pelo apoio nas questões acadêmicas
- Marcia Martins Castolti, pelo o apoio e incentivo
- Meus familiares: Sueli, Antonio Claudio, Daniel, João Paulo e Larissa pela paciência e carinho oferecido durante estas quase intermináveis horas de labor.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

SÍNTESE E MODIFICAÇÃO COM FERRO DE ZEÓLITA FERRIERITA VISANDO A
REDUÇÃO CATALÍTICA DE NO_x COM PROPANO

Claudia Danielle Carvalho de Sousa

Setembro/2007

Orientadores: Martin Schmal
Yiu Lau Lam

Programa: Engenharia Química

Um estudo sistemático de síntese de FER com utilização de semente sólida foi realizado. Os trabalhos antecessores da literatura concentram os estudos somente no fenômeno de nucleação na presença e ausência de direcionadores, O presente trabalho dirige-se ao estudo do crescimento cristalino na ausência de direcionador orgânico. Primeiro, usando condições experimentais típicas em que a FER é obtida com o uso de orgânicos, e substituindo este, por 3 ou 11% de semente sólida de cristais de FER. A região de SAR da mistura reacional (SAR_{mr}) variou de 20 à 30, OH/SiO₂ de 0,1 à 0,3. A formação de MOR foi observada em todos experimentos. Segundo, aumento de SAR_{mr} e diminuição de OH/SiO₂ para 0,05-0,10, FER foi observada como única fase cristalina misturada com material ainda amorfo. Isto pode ser atribuído ao fator termodinâmico: com a mudança de composição para a faixa onde a MOR não foi favorável. Terceiro, um esforço foi realizado para favorecer as condições cinéticas para o crescimento: agitação, adição de orgânicos e mais semente foi testado para aumentar a taxa de cristalização. A agitação não promoveu aumento da fase FER, mas reduziu o tempo de síntese, e os aditivos levaram a formação de impurezas. Utilizou-se procedimento de troca-iônica com Ferro para criação de fase cataliticamente ativa e comparação dos resultados em reação modelo de redução catalítica de NO na presença de propano como redutor, em atmosfera oxidante. O catalisadores avaliados se mostraram capazes de reduzir o NO a N₂ e O₂ em baixas temperaturas.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SYNTHESIS AND IRON MODIFICATION OF ZEOLITE FERRIERITE TO
APPLICATION IN CATALYTIC REDUCTION OF NO_x WITH PROPANE

Claudia Danielle Carvalho de Sousa

September/2007

Advisors: Martin Schmal
Yiu Lau Lam

Department: Chemical Engineering

A systematic study of synthesis of FER without using solid seed was made. While previous literature study only concentrates on the role of template and the absence of these templates on the nucleation phenomenon, the present study address the absence of template in the crystal growth. First, the using the typical experimental conditions where FER was obtained with template, experiments were made replacing template with 3 or 11 wt. % of solid seed crystals of FER. The SAR of the reaction mixture (SAR_{mr}) varied from 20 to 30; the OH/SiO₂ varied from 0.1 to 0.3. The temperature was fixed at 170 °C and water/SiO₂ ratio of 15. Either mordenite or amorphous phase was observed. Second, increasing SAR_{mr} and decreasing OH/SiO₂ reduced the tendency of formation of MOR. At SAR_{mr} 60 and OH 0.05 – 0.10, FER was the only crystalline phase observed mixed with amorphous material. This could be attributed to the thermodynamic factor: one has shifted to the composition range where MOR formation was not favored. Third, attempts were made to tackle the kinetic factor in growth. Stirring, addition of organics or addition of more solid seeds were tested to increase the crystallization rate. Stirring did improve the FER yield but the other additives in the synthesis mixture led to other impurities. Was proposed a valuation to synthesized material, FER/MOR in environmental catalysis. Specifically in NO_x emissions control. The catalyst was made with iron by ion- exchange to create active sites to NO_x reduction. The catalyst was tested with: NO, C₃H₈ e O₂ excess. The results supporting the ability of prepared catalyst to NO reduction at low temperature.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1	Zeólitas Aspectos Gerais	5
2.1.1	Introdução.....	5
2.1.2	Classificação de estruturas	7
2.1.3	Poros, canais e cavidades	8
2.1.4	Propriedades	10
2.2	Zeólitas Sintéticas	12
2.2.1	Histórico.....	12
2.2.2	Síntese Hidrotérmica.....	14
2.2.2.1	Mecanismos de síntese.....	15
2.2.2.2	Sumário das etapas.....	20
2.2.2.2.1	Período de indução	21
2.2.2.2.2	Nucleação	22
2.2.2.2.3	Crescimento	24
2.2.3	Variáveis de reação	28
2.2.3.1	Modificações de zeólita por troca-iônica	29
2.2.4	Síntese das zeólitas de alta sílica: MFI, MOR, e FER.....	32
2.3	Química Ambiental.....	40
2.3.1	Introdução.....	40
2.3.2	Emissões de óxidos de nitrogênio (NOx)	41
2.3.2.1	Óxido nítrico (NO).....	42
2.3.2.2	Necessidade de tecnologias para controle das emissões de NOx.....	42
2.3.2.3	Redução de NOx em zeólitas com ferro	45
3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	48
3.1	Proposta de Síntese.....	48
4	SÍNTESE HIDROTÉRMICA.....	52
4.1	Materiais e Métodos.....	52
4.1.1	Reação	52
4.1.2	Caracterização e identificação das amostras	54
4.1.2.1	Análise de difração de raios-X (DRX)	54
4.2	Resultados e Discussão.....	57
4.2.1.1	Síntese da Mordenita	57
4.2.1.2	Resultados	57
4.2.1.3	Síntese da Ferrierita.....	60
4.2.1.3.1	Região típica – SAR 20 a 30	60
4.2.1.3.2	Região de (MR) não típica -efeito de aumento de SAR	65
4.2.1.3.3	Efeito da agitação.....	67
4.2.1.3.4	Teste de fator de competição de impurezas	69
4.2.1.3.5	Discussão dos resultados.....	71
5	CATÁLISE AMBIENTAL	74
5.1	Materiais e Métodos.....	75
5.1.1	Preparação de zeólitas com Ferro	75
5.1.2	Caracterização.....	77
5.1.2.1	Fluorescência de Raios X (FRX)	77
5.1.2.2	Difração de Raios X (DRX).....	77

5.1.2.3	Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	78
5.1.2.4	Espectroscopia no Infravermelho (IR).....	78
5.1.2.5	Espectroscopia no Infra-vermelho com Adsorção de NO.....	79
5.1.2.6	Redução à Temperatura Programada com Hidrogênio (RTP-H ₂)	79
5.1.3	Avaliação Catalítica	80
5.2	Resultados e Discussão	83
5.2.1	Troca-iônica com Fe(II).....	83
5.2.2	Caracterização das amostras.....	85
5.2.2.1	Composição química por fluorescência de raios X	85
5.2.3	Difratograma de Raios X (DRX).....	87
5.2.4	Resultado de MEV	89
5.2.5	Espectro de Infravermelho	90
5.2.6	Redução à Temperatura Programada com Hidrogênio (RTP-H ₂).....	93
5.2.7	Dessorção de NO à temperatura programada (TPD)	95
5.2.8	Espectro de Infravermelho de NO adsorvido.....	99
5.2.9	Reação de redução catalítica de NO com propano	106
6	CONCLUSÃO.....	112
7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
ANEXOS.....		120
	Caracterização das zeólitas MOR, FER comerciais	120
	Padrão de DRX gerado pelo coleção de dados da IZA	122

1 INTRODUÇÃO

A mudança de visão diante dos processos químicos, é parte crucial do desafio da sustentabilidade ambiental. Seja por atitude de livre consciência, ou por força de regulamentação, ou ainda, pelo inegável fato de que as mudanças climáticas estão deixando de ser previsões de ambientalistas e estudiosos e se tornando algo de concreto e notável, presente no cotidiano, e mesmo os mais reticentes começam a crer que uma mudança de postura coletiva se faz necessário. A cada dia se avança no entendimento de que o preço ambiental a ser pago por todos deve ser mensurado e criteriosamente avaliado em todos os setores que regem o equilíbrio da vida como conhecemos. Neste contexto a química tem um grande papel, tanto no desenvolvimento de: Tecnologias Limpas de processos e produtos ambientalmente corretos quanto na apresentação de soluções mitigatórias de abatimento e limpeza dos poluentes que já existem ou que não podem ser evitados por hora.

Dentro deste escopo, as zeólitas, por suas propriedades químicas e físicas podem contribuir no desenvolvimento de tecnologias limpas e/ou mais eficientes, assim como no abatimento de poluentes. Isto se deve ao fato, destes materiais serem sólidos e possuírem alta área de superfície interna acessível pelos seus poros e cavidades. De modo que os processos físicos e químicos acontecem dentro da sua estrutura cristalina enquanto pelo lado externo as zeólitas se comportam como mineral inerte ao meio ambiente, o que torna sua aplicação mais segura em muitos processos, tais como de: catálise heterogênea e de separação e/ou seqüestro de espécies por adsorção. Podemos exemplificar o seu uso em tecnologias menos poluentes como: abradador em detergentes, a zeólita A, substitui o uso de tripolifosfatos conhecido efeito eutrofizante nos efluentes aquosos; a ZSM-5 como aditivo no aumento da

octanagem da gasolina, sem uso de chumbo; e uma forte tendência em química fina na substituição de processos homogêneos tanto ácidos quanto básicos, intrinsecamente mais poluentes e perigosos [1].

Dentro deste escopo de responsabilidade ambiental, este trabalho apresenta uma nova rotina para estudo de síntese de zeólitas de alta sílica especificamente formadas por anel de 5 membros, entre as quais selecionamos as zeólitas sintéticas de estrutura: MFI, MOR e FER; respectivamente chamadas de Mobil five, Mordenita e Ferrierita. Por terem importância comercial e apresentarem grande interesse científico no estudo de suas propriedades e aplicações, principalmente no ramo da catálise. Estas estruturas foram inicialmente sintetizadas com a descoberta do uso de direcionadores orgânicos, tais como: tetrapropil amônio, aminas, iminas e outras contendo bromo, álcoois e etc. O uso destas substâncias no processo gera efluentes líquidos e gasosos contendo óxidos nitrosos, amônia entre outros que são ambientalmente tóxicos, além de serem produtos economicamente dispendiosos. Por questões cinéticas e termodinâmicas a síntese destas estruturas sem a ajuda destes orgânicos é mais difícil, necessitando tempos longos e condições severas de temperatura e pressão para se conseguir um produto cristalino adequado ao uso industrial.

Destas zeólitas selecionadas, a MFI também conhecida por Zocony Mobil Five (ZSM-5), tem até o presente a maior importância comercial. Particularmente, o Brasil é um dos maiores consumidores e produtores desta zeólita que é utilizada como aditivo em processos de craqueamento catalítico de petróleo com a finalidade de aumentar a conversão em olefinas, tipicamente de até três carbonos, de alto valor comercial. Este *status quo* foi possível graças ao desenvolvimento nacional de um processo eficaz e rápido de produção de ZSM-5 sem orgânicos [2]. O novo processo

sem orgânicos representou uma economia de 40% no custo de matéria-prima para a síntese, de modo que o produto tornou-se acessível ao uso em larga escala [3]. Propõe-se ampliar a rotina de sucesso para outras zeólitas como a MOR e FER. Estas três zeólitas possuem semelhanças e diferenças em suas estruturas, tais como morfologia e tamanho de canais internos, que podem fazer uma colaboração sinérgica neste e em outros processos catalíticos. Fora a catálise de hidrocarbonetos, podemos mencionar interessantes trabalhos de pesquisa na aplicação destas zeólitas modificadas com metais em abatimento de óxidos de nitrogênio das emissões gasosas tanto por catálise quanto por adsorção. [4]

O objetivo deste trabalho é rever as rotas de síntese sem direcionador orgânico para as zeólitas MOR e FER de modo a estudar aspectos de seu mecanismo de obtenção que possam servir de embasamento para uma futura rota de produção industrial destas. Para isto propõe-se um conjunto de experimentos de síntese hidrotérmica na região de composição delimitada pela literatura técnica disponível, como mais provável para cristalização destas fases desejadas. Foi então realizada uma série de sínteses para verificar o efeito das variáveis tidas como chave para a obtenção da estrutura final. Estes resultados foram avaliados principalmente pelo seu difratograma de Raios X (DRX) para identificação das fases obtidas nos materiais conforme composição reacional de partida.

Em adição ao trabalho de síntese, se propõe uma avaliação destes materiais em aplicação de catálise ambiental. Para isto foi escolhido um material sintetizado como produto misto de FER e MOR e se procedeu a sua modificação com Ferro com o objetivo de experimentá-lo na reação de redução catalítica de NO na presença de um hidrocarboneto com redutor. Foram utilizadas técnicas específicas para a caracterização destes materiais, tais como: dessorção a temperatura

programada de NO, redução à temperatura programada de hidrogênio, espectroscopia de infravermelho, e fluorescência de raios X. E finalmente submete-se o material obtido a uma reação catalítica modelo, na presença de: NO, de propano como redutor e oxigênio, para avaliação de desempenho com resultados previamente escolhidos na literatura.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ZEÓLITAS ASPECTOS GERAIS

2.1.1 Introdução

Zeólitas são aluminosilicatos microporosos classificados mineralogicamente de tectossilicatos porosos [5]. A palavra zeólita foi utilizada pela primeira vez por Crønsted em 1756 [6], para denominar um novo tipo de mineral encontrado na natureza, com a peculiar característica de “ferver” quando aquecido, fenômeno associado a grande quantidade de água adsorvida dentro de sua estrutura, e que originou seu nome. Podemos descrever a composição de uma zeólita usando os três componentes: rede cristalina, cátions de compensação, fase adsorvida, conforme equacionado na Figura 1, [5].

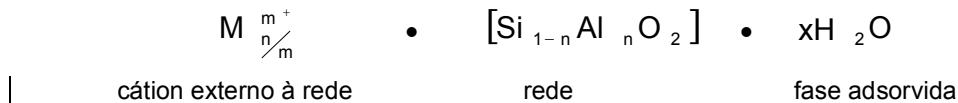


Figura 1 Fórmula estrutural generalizada para zeólitas [5]

A rede cristalina tridimensional é composta por tetraedros de alumínio identificados por TO_4 ($T = Si, Al$) ou AlO_4^- e SiO_4 com átomos de oxigênio conectando os tetraedros vizinhos. A presença dos tetraedros de alumínio na rede, gera cargas negativas, fazendo-se necessário à presença de um cátion de compensação para mantê-la eletricamente neutra, Figura 2. A quantidade de alumínio na rede pode variar de $Si/Al=1$ até ∞ . A formação de zeólitas com $Si/Al < 1$, implicaria na colocação de dois

tetraedros de alumínio vizinhos, o que é impossibilitado pela repulsão eletrostática, conforme regra proposta por Lowenstein [7]

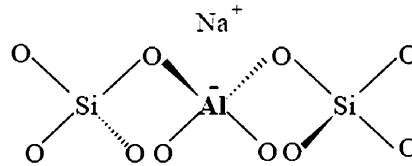


Figura 2 Esquema de ligação Si-O-Al-O na rede zeolítica

É habitual se referir as zeólitas pelo seu teor de silício e alumínio na rede em base de atômica, Si/Al ou como razão molares dos óxidos, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ conhecido como Sílica Alumina Ratio (SAR). Quanto à proporção Si/Al na estrutura é usual utilizar-se o termos: baixa, média e alta sílica, como mostra a Tabela 1. As zeólitas naturais são geralmente de baixa sílica, havendo em algumas ocorrências minerais de sílica intermediária [5]. As zeólitas de alta sílica são obtidas sinteticamente, seja por síntese direta ou por modificação termoquímica da estrutura de zeólitas de menor Si/Al.

Tabela 1. Classificação quanto ao teor de sílica na rede [5].

Quanto ao teor de sílica	Si/Al	Exemplo
Baixa sílica	1 a 1,5	A e X natural e sintética
Intermediária sílica	~2 a 8	Y sintética, Mordenita natural
Alta sílica	~10 à < infinito	ZSM-5 sintética

2.1.2 Classificação de estruturas

Segundo a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [8], ao nos referirmos à estrutura de uma zeólita estão inclusos: a rede cristalina e os elementos que estão externos a ela, mas que são constituintes da zeólita, tais como os cátions de compensação. A comissão de estrutura da International Zeolite Association (IZA). É responsável pelo reconhecimento de novas estruturas, notificou a existência até 2001 de 133 rede cristalinas distintas. A IZA identifica as redes cristalinas distintas com três letras maiúsculas em negrito, por exemplo: Linde Type A ou **LTA**, [9] Sendo disponível no site oficial a ficha de dados das estruturas catalogadas, incluindo-se as informações para identificação estrutural por difração de Raios X, [10].

As redes de zeólitas podem ser conceituadas por modelo de unidades finitas (cadeia) ou infinitas (camada). O modelo finito de unidades encontradas a partir da unidade primária tetraédrica TO_4 é mostrado na Figura 3, estas são chamadas de unidades secundárias, Secondary Building Units (SBU), podendo haver formações com até 16 átomos T. Até o momento foram listados 20 tipos de SBU's. Na maioria dos casos a composição cristalina é de apenas um tipo de SBU, mas pode haver mais de um tipo também, [9].

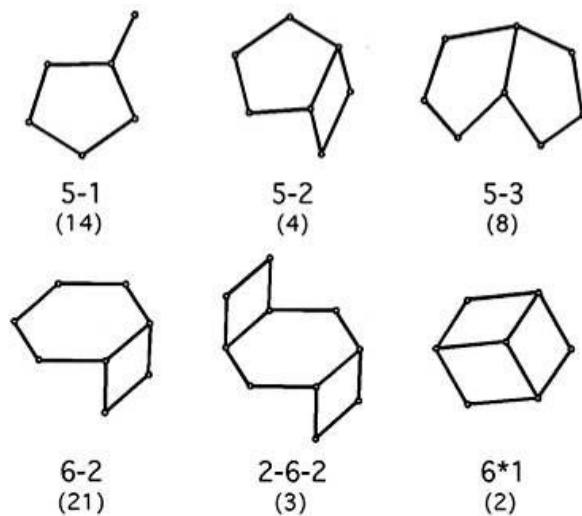


Figura 3 Exemplos de SBU e seus símbolos [9]

2.1.3 Poros, canais e cavidades

As características espaciais dos poros e canais conferem a capacidade específica de peneiramento molecular, pela seletividade a entrada e/ou a saídas das espécies, e também influenciam na atividade catalítica. A acessibilidade intracristalina ocorre nos anéis formados por tetraedros TO_4 , que a longo do eixo formam canais.

Para anéis iguais ou menores que seis átomos T a abertura é de cerca de 2 Å o que restringe a entrada até mesmo de moléculas pequenas. Na Figura 4, tem-se o tamanho médio da abertura dos poros conforme o número de átomos que compõe os anéis.

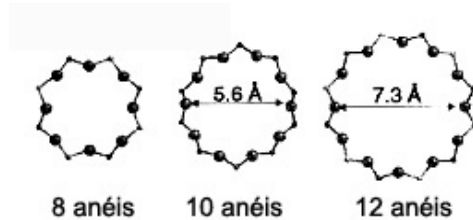


Figura 4 “Abertura” da rede de poros conforme o número de tetraedros [9]

Os tamanhos dos poros e dos canais, bem como, sua textura, dependem diretamente do modo como as SBU's se conectam para compor o arranjo tridimensional. Na Tabela 2, classificam-se os microporos das zeólitas quanto ao seu tamanho.

Tabela 2. Tamanho de microporos

Microporo	Diâmetro	Número típico de tetraedros
Pequenos:	$3 < d < 5 \text{ \AA}$	8
Médios:	$5 < d < 6 \text{ \AA}$	10
Grandes:	$6 < d < 8 \text{ \AA}$	12

Os canais dos microporos podem ser: quanto à morfologia: tortuosos, paralelos, interconectados, com uma ou mais dimensões acessíveis a moléculas entrantes. A Figura 5 ilustra rede de poros mono-dimensionais da mordenita (MOR), bi-dimensionais da ferrierita (FER) e tri-dimensionais da ZSM-5 (MFI). As letras gregas α , β e γ denominam as posições em que os sítios catiônicos estão na localizados na estrutura [11].

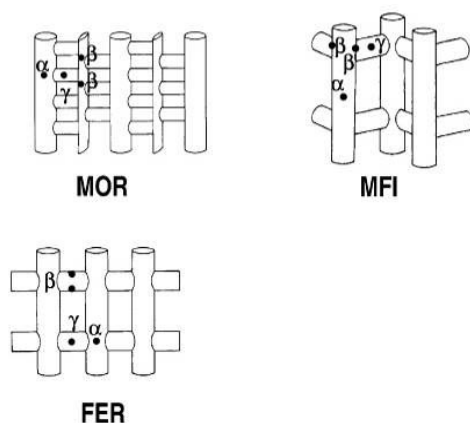


Figura 5 Canais de poros das zeólitas MOR, FER e MFI [11]

As cavidades se distinguem dos poros e canais, não se estendendo infinitamente pela estrutura. A ligação das SBUs ocorre pela junção T-O-T formando poliedros, estes poliedros formam as unidades terciárias, cujas cavidades são identificadas por letras gregas α , β , γ , etc. A Figura 6 exemplifica a cavidade da zeólita faujazita [5].

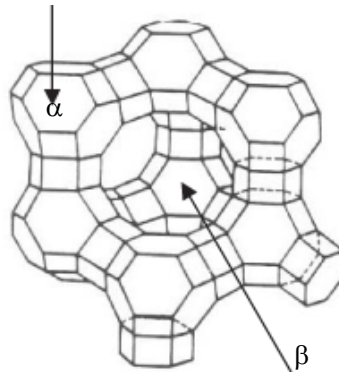


Figura 6 Exemplo de cavidades encontrada na zeólita faujazita [5]

2.1.4 Propriedades

As zeólitas têm propriedades físicas e químicas que lhes conferem grande versatilidade de aplicação na indústria química, concentrando-se principalmente em: adsorção, catálise e troca-iônica. A estrutura de poros regulares confere característica de peneira molecular com uma extensa rede de canais e poros internos e alta área superficial interna permitindo grande capacidade de adsorção intracristalina. A facilidade de troca de cátions de compensação por outros permite a obtenção da zeólita na forma ácida que possui sítios adequados para catálise via carbênio, e também permite o uso como trocadores de íons. Algumas destas propriedades são elencadas a seguir, [5].

- **Alta estabilidade térmica**, a temperatura de decomposição varia a partir de cerca de 700° C em zeólitas de baixa sílica à cerca de 1300 °C em zeólitas com maior teor de sílica ou 100% composta por SiO₂ como a silicalita.
- **Seletividade de forma**, ou peneiramento por tamanho ou forma das substâncias, a difusão intracristalina depende do tamanho do poro, da morfologia interna, das moléculas a serem transportadas, do meio e da temperatura.
- **Podem ser hidrofílicas**, as zeólitas de baixa razão Si/Al são mais carregadas devido à carga gerada na rede pelo tetraedro contendo Alumínio.
- **Podem ser hidrofóbicas**, zeólitas de alta sílica exibem hidrofobicidade, quanto maior a razão Si/Al maior esta será. Sendo a zeólita silicalita (sem alumínio) a mais hidrofóbica.
- **Acidez**, as zeólitas possuem sítios ácidos de Lewis, e também quando preparadas na forma ácida sítios de Brønsted (prótons) com força interna equivalente ao ácido sulfúrico concentrado, com a vantagem de ser de uso seguro pela baixa solvatação.
- **Capacidade troca-iônica**, os cátions são movidos para fora enquanto outro novo ocupará o lugar de compensação de carga. A especificidade de um cátion em relação ao outro está ligada a aspectos cinéticos e termodinâmicos, que levam à uma estrutura mais estável com a troca.
- **Alta área superficial interna**, podendo esta ser 98% da área superficial total. Tipicamente 300-700 m²/g.

Estas propriedades são mais bem controladas em zeólitas obtidas sinteticamente. Nas zeólitas naturais contem muitas impurezas como vários cátions e

possivelmente outras fases cristalinas misturadas. Geralmente, utilizam-se zeólitas naturais em processos com produtos de baixo valor agregado. Enquanto as sintéticas podem ser elaboradas para atender uma demanda específica, como é o caso dos catalisadores, tornando o produto comercialmente mais valioso.

2.2 ZEÓLITAS SINTÉTICAS

2.2.1 Histórico

A primeira síntese artificial de zeólitas foi mencionada por Claire Deville em 1862 com reações de conversão de mineral em condições drásticas de temperatura e na presença de meio fortemente alcalino [12]. Somente a partir da década de 40, com os trabalhos de Richard Barrer (Imperial College, Londres) e Robert Milton (Linde Division da Union Carbide, Tonawanda), foi que a síntese de zeólitas em laboratório começou a ser desenvolvida, tornando-se viável a sua aplicação em processos industriais. Inicialmente, Breck (1959) introduziu o uso de precursores mais reativos, gel de alumino-silicatos precipitados e temperaturas de reação mais brandas, num meio aquoso, definindo uma metodologia de síntese hidrotérmica. Foram obtidas as zeólitas A e X (já conhecidas como naturais) e com baixa razão Si/Al em suas redes. [12]. Na década de 60 a Mobil introduziu a zeólita Y sintética como componente principal em craqueamento catalítico de petróleo. E até hoje esta é a zeólita sintética mais utilizada como catalisador e é consumida em grande volume.

Em 1961, o uso de bases orgânicas, como cátions de amônio quartenário como direcionador orgânico, no meio de síntese, possibilitou a síntese de zeólitas de alta sílica como a zeólita beta (BEA) [13], não conhecida como mineral natural. O uso destes elementos orgânicos teve grande impacto sobre o desenvolvimento das sínteses de novas estruturas, principalmente zeólitas de alta sílica. Em 1972 foi

sintetizada pela Mobil Research and Laboratories a ZSM-5 [11] e descobriu-se que a mesma era capaz de transformar metanol em gasolina despertando grande interesse científico sobre esta zeólita. Barrer et. al. realizaram um trabalho experimental extensivo utilizando bases orgânicas para síntese de várias zeólitas. incluindo as de alta sílica como a ZSM-5, para qual ele menciona, o fato de que a mudança nos sistemas orgânicos entre os cátions de NH_4^+ tetrapropil (TPA) e NH_4^+ tetrametil (TMA) terem influenciado a geometria dos cristais sugerindo uma forte influencia no direcionamento estrutural causado pela presença destas bases orgânicas [14].

A obtenção de zeólitas puras, mais ativas e com propriedades distintas das naturais, levou a um enorme número de descobertas de novas aplicações de adsorventes, catalisadores e trocadores de íons. As zeólitas obtidas como produto da síntese, podem ser submetidas a modificações, como por exemplo, pela inclusão de sítios ácidos fortes e/ou metálicos. A aplicação de zeólitas principalmente na forma ácida, como catalisadores é acentuada na área de petróleo, devido à capacidade na transformação de hidrocarbonetos em processos tais como: alquilação, craqueamento, hidrocraqueamento e isomerização. Em zeólitas de maior razão Si/Al, obtidas apenas por síntese, características de hidrofobicidade permitem a conversão de hidrocarbonetos oxigenados a parafinas e aromáticos. No ramo dos catalisadores com sítios metálicos, podemos citar a redução catalítica de óxidos de nitrogênio em zeólitas de alta sílica modificadas com cobre, ferro, entre outros metais.

Outro aspecto, é que as zeólitas podem ser empregadas para heterogenização de sínteses tradicionalmente realizadas via catálise homogênea, sendo esta uma tendência no ramo da química fina. Os processos heterogêneos têm, de um modo geral, a separação dos produtos do catalisador facilitada pela natureza física distinta, possibilitando a reciclagem do catalisador e produzindo efluentes menos

perigosos e em menor quantidade. Como exemplo o processo industrial da Rhodia para acetilação de anisole à parametoxiacetofenona (pMAP), um intermediário de inseticida, em substituição ao antigo processo Parsol que utilizava AlCl_3 por via homogênea. [15]

2.2.2 Síntese Hidrotérmica

A síntese hidrotérmica é um tipo de processo para obtenção de zeólitas que envolve reagentes dissolvidos e/ou precipitados em meio aquoso geralmente cáustico e sob temperatura, podendo ser em processo atmosférico ou sob pressão autógena. Em geral o processo hidrotérmica é composto por reagentes: fonte de sílica, fonte de alumínio, mineralizante (como OH^- e F^-), e direcionadores cátions inorgânicos e/ou orgânicos. O processo é complexo envolve várias áreas de estudo, tais como: química da sílica, fenômenos de transporte em meio heterogêneo, termodinâmica de superfície, metaestabilidade das fases, [16].

Pode-se então, generalizar uma rotina básica que descreve a síntese hidrotérmica com seus passos fundamentais como segue: a mistura reacional inicial ou (MR) é aquecida em temperaturas na faixa de 90°C à 200°C em reator, geralmente uma autoclave selada. Por algum tempo os reagentes continuam amorfos, este é o chamado período de indução, depois segue um maior ordenamento das espécies ou um período de ordenação que logo se tornará em nucleação à medida que os núcleos vão ganhando estabilidade e crescendo, cristais de zeólita muito pequenos podem ser detectáveis. O material amorfo vai “alimentando” a fase cristalina, promovendo o crescimento dos cristais até o ponto em que se considera final de síntese. Frequentemente é feito um controle cinético da reação, interrompendo-a no ponto

onde a fase esperada está formada adequadamente, caso contrário pode haver formação de outra fase, em parte ou completamente. [11]

Após a síntese o material cristalino é filtrado, lavado e seco. Podendo estar pronto ou necessitar etapas de troca-iônica, conformação, calcinação, etc. De acordo com sua aplicação.

2.2.2.1 Mecanismos de síntese

Inicialmente cabe ressaltar que mesmo após quatro décadas de intensos estudos, desde o advento da síntese hidrotérmica, as questões envolvendo mecanismos de síntese ainda geram muitas discussões. Não se pode afirmar com 100% de certeza que uma dada síntese irá transcorrer deste ou daquele modo. A síntese hidrotérmica ainda é predominantemente empírica. Contudo as muitas evidências experimentais extraídas destes trabalhos, que se somaram nos últimos anos, permitem abstrair certas probabilidades de que um dado sistema de síntese preferencialmente ocorra de um determinado modo comum. É importante ter em mente a idéia de vários autores e com a prática aprofundar o entendimento dos prováveis mecanismos que possibilitam a formação de uma estrutura regular e cristalina seja formada de forma controlada a partir de elementos amorfos. Afinal é necessário um forte embasamento técnico científico para que se possa propor uma rota de síntese de uma estrutura conhecida ou inédita. Sem dúvida um universo fascinante.

As primeiras considerações sobre mecanismo de reação foram feitas em 1959 por Barrer, que sugeriu que a cristalização era mediada pela solução, com a estrutura sendo formada pela condensação/polimerização das espécies aniônicas poligonais ou poliédricas previamente ordenadas em solução. Em 1960 Flanigen e

Breck reportaram um estudo com zeólita Na-X e conjecturaram também sobre unidades poliédricas, porém para eles esta ordenação se dava no gel. Ou seja, com forte nucleação heterogênea sobre o gel supersaturado. Observaram que durante o período de indução o núcleo se desenvolve até um raio crítico para depois crescer rapidamente até pequenos cristalitos. O crescimento do cristal prossegue então através de polimerização/depolimerização ou processo de ruptura/fabricação de ligações Si,Al–O–Si,Al catalisadas pelo íon OH⁻ em excesso no meio. Para eles o processo parece ser dominado pela fase sólida. [11]

A seguir os estudos de Kerr (1966) e Zhdanov (1977) ambos também contribuíram com a idéia de mecanismo de crescimento sendo orientado pela solução. Em paralelo e no mesmo espaço temporal, outros trabalhos obtiveram ora a mesma evidência e ora evidências contrárias, não havendo de fato um consenso geral se afinal estava ocorrendo uma reação mediada pela fase líquida ou sólida. Note-se que estes estudos utilizavam em geral zeólitas de baixa sílica como modelo, a saber, A e X. Já a síntese de zeólitas de alta sílica envolve géis mais densos e de difícil homogeneização onde a separação da fase sólida e da fase líquida é por vezes não possível fisicamente. Derouane *et. al.* (1981,1986) trouxe um interessante resultado mostrando que aconteciam as duas situações: mediado pelo líquido em condição de baixa sílica e mediado pelo hidrogel em condição de alta sílica. Neste ponto já se incluía o uso de direcionadores orgânicos na síntese e por isso foi possível comparar a diferença de mecanismos de acordo com o teor de sílica. [11]

Flanigen *et. al.* (1978) sugerem pela primeira vez que a presença destes orgânicos poderia modificar as propriedades físico-química do meio de síntese. Propõe o mecanismo de síntese de zeólitas de alta sílica envolvendo a clatração de

cátions orgânicos de modo análogo à formação de clatratos de água de sais de alquil amônio, ilustrado na Figura 7, [17] abaixo.

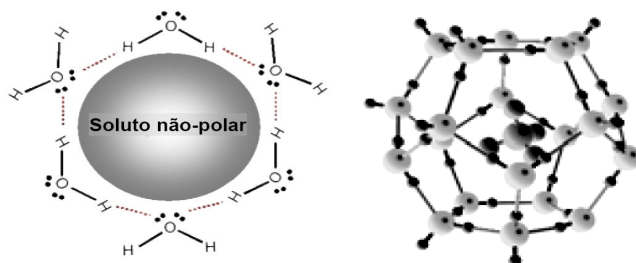


Figura 7 Clatratos de água encapsulando hospedeiro orgânico, [17]

Então nas condições do meio reacional, tetraedros de sílica se agregam a rede no lugar das pontes de hidrogênio da rede de clatrato de água e envolve a molécula orgânica hidrofóbica hospedada. Sendo que nesta rota a química da água presente na mistura reacional (MR) à temperatura ambiente é substituída pela química do silicato a temperaturas em torno de 200°C. Este conceito foi desenvolvido e estendido por Chang e Bell, cujo trabalho é tido como um marco referencial [11]. Em 1991 Chang e Bell aprofundaram a idéia estabelecendo um novo marco. Seus trabalhos tiveram como base o estudo da formação da ZSM-5 sem Alumínio e TPA como direcionador, os resultados foram obtidos com técnicas de análise como DRX, espectroscopia ^{29}Si MAS NMR e troca-iônica. O NMR sugeriu que as maiores mudanças no gel ocorreram nos estágios iniciais. Eles notaram que as unidades iniciais formadas tinham canais que se assemelhavam a ZSM-5 contendo um cátion de TPA na unidade de 96 tetraedros. A Figura 8 ilustra a idéia do mecanismo com: a) Formação de clatratos de água/TPA b) Conversão do clatrato de água em clatrato de sílica/TPA por substituição isomórfica do silicato pela água nas células embrionárias. A estrutura inicialmente desorganizada começa a ser ordenada através de repetidas

clivagem/recombinação das ligações siloxano mediadas pela hidroxila. c) A nucleação ocorre com o progressivo ordenamento destas unidades d) Burkett e Davis acrescentaram a idéia de agregação de grupos nanométricos, seguida por crescimento camada a camada sobre a superfície sólida desenvolvida.

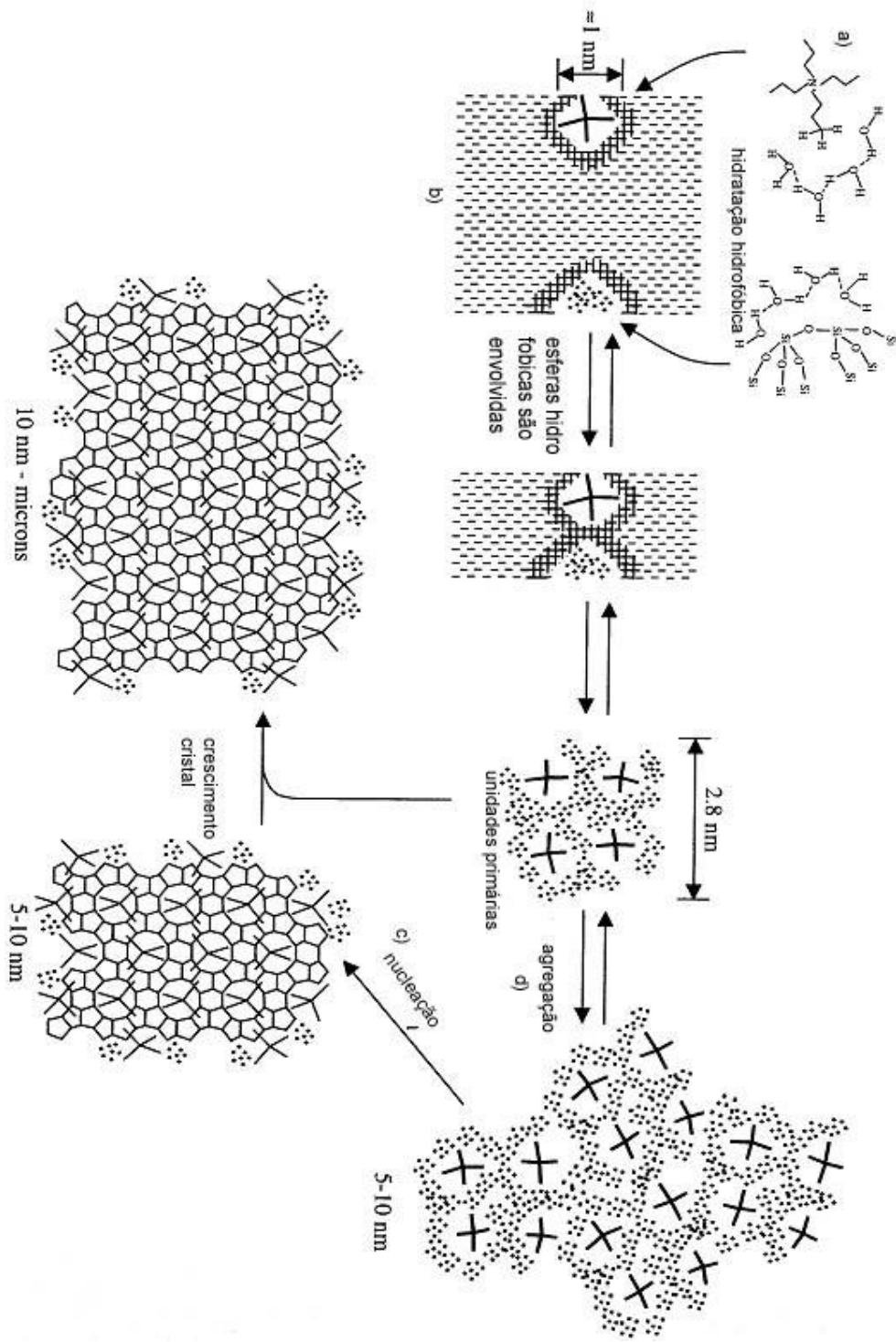
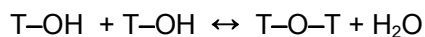
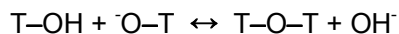


Figura 8 Mecanismo proposto para TPA Si ZSM-5, Chang e Breck e Burkett e Davis, [11]

Da idéia de ordenação progressiva destacada nos trabalhos de Flanigen e Breck e Chang e Bell op. cit, vem o conceito de ruptura/montagem das ligações (T-O-T), catalisada pelo íon OH⁻ conforme esquematizado nas equações genéricas abaixo, com T= Al ou Si.



2.2.2.2 Sumário das etapas

Para Cox e Cundy [11] estas reações estabelecem o equilíbrio entre os componentes na fase sólida e na solução, o que é fundamental para a ordenação no processo de síntese das zeólitas. Sendo este processo uma evolução contínua dirigido pelas diferenças energéticas e moderado pelas limitações cinéticas. O anion não trabalha isolado, o papel do cátion é crucial pois atrai em torno de si as espécies contendo oxigênio gerando geometrias preferenciais. Neste caminho surge a idéia de mecanismo mediado cátion, ainda das idéias de Breck, mas recentemente generalizado em termos de ordenação através de minimização do potencial energético dos agregados moleculares. Na Figura 9 ilustra-se um mecanismo generalizado como: (a) fragmento de material amorfo se equilibra com anions em solução, (b) aumento da ordenação, fase de nucleação (c) equilíbrio de formação e quebra das ligações T-O-T, fase cristal aparece, fase amorfa dissolve d) autoconstrução mediada pelos cátions solvatados que agem como centros de coordenação, [11].

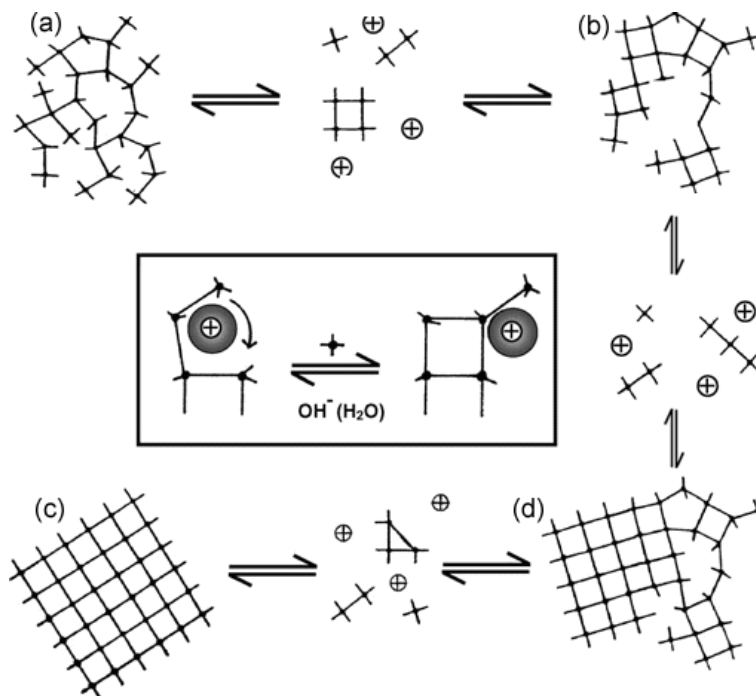


Figura 9 Mecanismo generalizado proposto por Cundy e Cox, [11].

Do conhecimento atual no campo da síntese hidrotérmica de zeólitas pode-se generalizar algumas etapas do mecanismo de reação, Como segue:

- Período de indução no qual os reagentes inicialmente amorfos se equilibram criando uma pré-ordenação;
- Nucleação onde surgem núcleos de cristalitos detectáveis por DRX em quantidade;
- Crescimento, considera-se como a fase onde cristal começa a crescer no núcleo estável.

2.2.2.2.1 Período de indução

O período de indução (τ) compreende o início da síntese com mistura dos reagentes amorfos e a ocorrência de uma pré-ordenação das espécies formadas no

meio. É o tempo para que o primeiro produto cristalino seja observado, em geral por DRX. Classicamente, pode ser equacionado como abaixo:

$$\tau = t_r + t_n + t_c$$

Onde t_r se refere a um tempo de relaxamento onde as espécies se misturam distribuindo os íons em grupos moleculares. O tempo t_n indica o tempo para formação de um núcleo estável e t_c o tempo de crescimento até um tamanho detectável. Esta fase inicia com a formação de um gel visível, que em alguns casos também pode ser coloidal. Esta fase é conhecida como *fase amorfa primária*. Representa o produto inicial em estado de não equilíbrio formado pelo contato imediato entre os reagentes, tais como: aluminosilicatos amorfos, sílica coagulada, alumina precipitada. O pH, a concentração de sais, entre outros influenciam as características desta mistura reacional. Com o tempo e o aumento da temperatura a mistura chega a um estado intermediário pseudo-estacionário, ou *fase amorfa secundária*, onde se nota um pré-ordenamento das espécies como monômeros, oligômeros e/ou polímeros ionizados como géis e/ou colóides de aluminosilicatos e sílica. [11]

2.2.2.2.2 Nucleação

A nucleação é um evento discreto que pode ser definido como: “Uma fase de transição por meio da qual um volume crítico de uma rede semi-organizada é transformada em uma estrutura que é suficientemente bem organizada para formar um centro viável de crescimento a partir do qual a rede cristalina irá crescer” [11]. Do ponto de vista da abordagem clássica, a nucleação pode ser entendida pelo conceito de tamanho crítico de núcleo (r_c). Quando $r=r_c$, suficiente quantidade material está

unida e a ordenação caminhando no sentido da energia coesiva ΔG_v até que a superfície criada se individualize como um novo núcleo. A equação do raio da partícula (r) Figura 10, onde: σ é a tensão superficial (energia/área), v o volume molecular e S a razão de supersaturação. É necessário ultrapassar a barreira de nucleação imposta pela tensão superficial gerando condições de supersaturação por meio da temperatura ou do potencial químico. Depois de atingido este tamanho, a energia obtida como ΔG resultante da energia livre de coesão ΔG_v e de superfície ΔG_s levam à um crescimento favorável como ilustrado na Figura 10, que mostra a Energia livre associada a nucleação em função do raio crítico. [18]

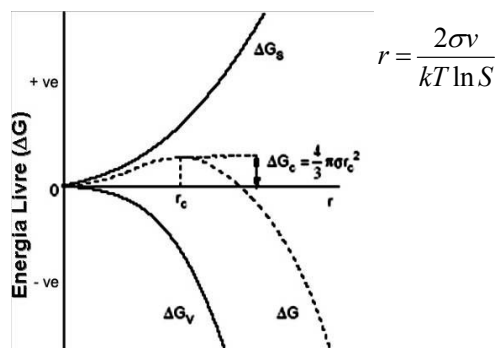


Figura 10 Energia de nucleação, ilustrada pelo conceito de raio crítico [18]

A nucleação em uma cristalização em geral poderá ocorrer por meio de mecanismos homogêneos ou heterogêneos tanto por via primária e/ou secundário. No mecanismo homogêneo primário os núcleos são gerados a partir da solução, já no mecanismo heterogêneo há a presença de uma superfície sólida que favoreça a nucleação. Na nucleação heterogênea chamada de secundária pode ocorrer duas situações: a primeira seria a colocação de sementes de cristais da mesma fase e segunda seria a formação de novos núcleos sólidos pela quebra dos cristais formados. Isto ocorre preferencialmente em determinadas condições de supersaturação quando

o crescimento preferencial em uma direção específica pode formar pontas e arestas que quebram gerando novos núcleos, a nucleação dendrítica. Ou ainda, por quebra mecânica das partículas maiores gerando novos núcleos. [18]

Na síntese de zeólitas é observada a ocorrência de mecanismo primário e/ou secundário na nucleação. Se o mecanismo for o primário é mais provável que a nucleação se dê pela via heterogênea sobre o gel da mistura reacional. O mecanismo secundário geralmente é forçado pela colocação de cristais já formados, pela técnica de semeadura. A técnica de semear cristais da fase desejada é uma prática comum e que reduz o tempo de síntese. As partículas inseridas servem de núcleo pela adição de uma superfície sólida estável pronta para o crescimento. A semente promove basicamente: a redução no tempo de síntese, redução na formação de fases impuras e o controle de distribuição de tamanho das partículas com um crescimento uniforme.

2.2.2.2.3 Crescimento

A partir de um determinado momento durante a etapa de nucleação ocorre que devido a mudanças na composição e nas espécies do meio ocasionada pela própria geração dos núcleos, faz com que haja uma alteração passando haver então predominância de crescimento das partículas, ou seja dos núcleos estáveis gerados, do que a geração de novos núcleos. O crescimento pode ser entendido simplesmente, como o aumento linear das dimensões dos cristais com o tempo.

Os cristais de zeólitas são de tamanho bem reduzido na faixa de <1 a 20 μ m. Técnicas tradicionais de medidas, como: métodos de espalhamento de luz, ou de efeitos de difração podem ser empregados, desde que com atenção devido aos desvios severos de esfericidade encontrados. As medidas dos cristalitos pode ser realizada também por técnicas de microscopia optica ou eletronica como Microscopia

Eletrônica Varredura (MEV), Atomic Force Microscopy (AFM), High Resolution Transmission Electronic Microscopy (HRTEM), por exemplo. A taxa de crescimento $0,5\Delta l / \Delta t$ dos cristais de zeólita variam de $0,1 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ (**LTA, LTX**) a $0,02 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ (**MFI**).

[11] Esses valores são de duas a quatro vezes menores do que os tipicamente encontrados em sais iônicos ou compostos moleculares, isto é consequência da complexidade da síntese com uma montagem pedaço por pedaço de uma estrutura tridimensional polimérica.

Inicialmente podemos mencionar como mecanismo de crescimento, a idéia associada à um crescimento a partir unidades simples como de crescimento monoméricas, tais como: $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$ e AlO_4^- , estas unidades vão sendo adicionadas por polimerização promovendo o crescimento do cristal. Por outro lado alguns autores postulam um mecanismos de agregação com base em experimentos, feitos com técnicas de análise sofisticadas para detectar partículas nanométricas. Neste modelo as partículas sub-coloidais com diâmetro de 3 a 4 nm se densificam dando origem à grupos de 6 a 7 nm, amorfos ao DRX. Na continuidade do processo estes grupos por agregação/densificação se tornam partículas de 50nm, que são cristalinas ao DRX.

O modelo de crescimento a partir de unidades pré- fabricadas é proposto com base em evidências de alguns trabalhos, como o Szostak utilizando a síntese da ZSM-5. A Figura 11 esquematiza este mecanismo com a nucleação da ZSM-5 via unidades SBU 5-1 seguida de crescimento por espécies monoméricas TO_2 . [19]

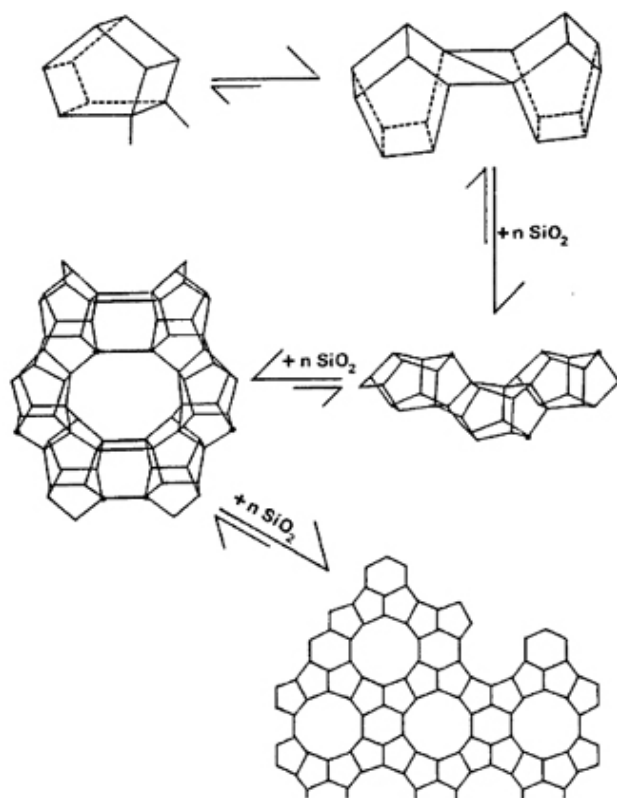
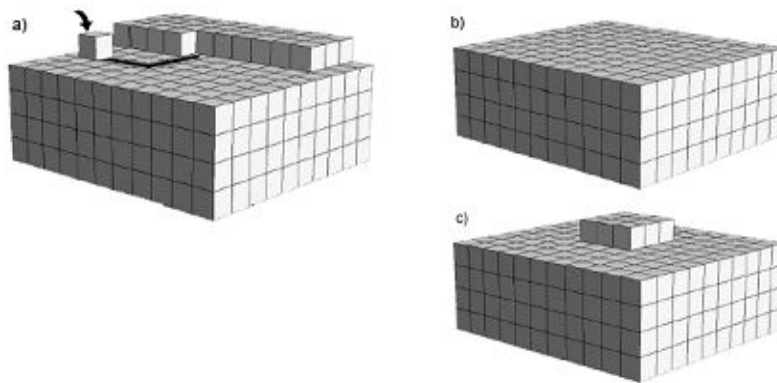


Figura 11 Mecanismo de nucleação da ZSM-5 por SBU [19]

Com respeito ao modelo de crescimento, é observado que em crescimento em condições de supersaturação, lento crescimento linear sugerindo um modelo de crescimento predominantemente é do tipo camada de adsorção controlado pela superfície de nucleação. Exemplificado este modelo de camada a camada a Figura 12, [12], mostra uma a unidade de crescimento que é adsorvida sobre a face do cristal migrando para o sítio de canto (de mais alta energia) para o qual o número de pontos de acoplamento estão maximizados a); completa-se a camada b); o crescimento



poderá ocorrer somente após a estabilização de pontos de núcleos ou ilhas numa nova monocamada c).

Figura 12 Mecanismo camada-camada, [12]

Kosseln propôs um modelo que mostra sítios de maior energia no quais a unidade de crescimento se incorporaria mais facilmente. Na Figura 13 temos: (A) superfície plana, (B) degrau, (C) cantos, (D) unidade de crescimento na superfície plana tendendo a ocupar (C) que é um sítio de alta energia, (E) uma vacância, (F) superfície com vacância [12].

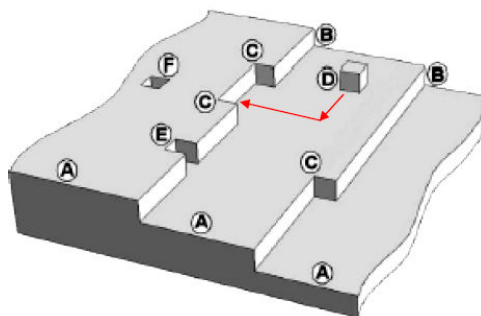


Figura 13 À esquerda Modelo de Kossel, [12]

2.2.3 Variáveis de reação

Para Barrer [14], as variáveis termodinâmicas envolvidas na síntese de zeólitas, são: temperatura, pressão e a composição química da mistura reacional, contudo, estas variáveis não necessariamente determinam o resultado da síntese, já que o produto é metaestável o controle cinético pode ser primordial para o sucesso na obtenção da fase desejada no tempo da reação. A fase de nucleação é considerada uma etapa cujo controle cinético é predominante. Ainda neste aspecto, a composição da mistura heterogênea e as propriedades físico-químicas específicas dos reagentes e seu histórico antes da cristalização também afetam os resultados.

A escolha dos valores iniciais das variáveis de reação é praticamente um esforço empírico. Não existe um modelo generalizado capaz de prever o resultado de uma síntese, necessitando de um planejamento experimental para a busca da janela de condições em que haveria uma maior chance de se obter o produto desejado.

Quanto as variáveis de composição, é comum mencionar as quantidades dos reagentes como e em termo de razão molares dos óxidos, exemplo, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou SAR. A relação entre o SAR no início da reação e o SAR do cristal formado serve

como medida da eficiência da conversão dos reagentes amorfos no produto final sólido. A Tabela 3 esquematiza o principal efeito esperado com base em evidências experimentais, na variação dos parâmetros da mistura reacional [18]. Embora, na verdade estas variáveis operam de forma altamente não linear, pode-se obter alguma informação prévia sobre o efeito (tendência) de cada uma delas sobre o produto final a ser obtido em uma dada síntese.

Tabela 3. Variáveis da Mistura Reacional (MR) [18]

Variável de composição	Relação Molar	Efeito Principal
Alumínio	$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	Composição estrutural
Água	$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$	Velocidade e mecanismo da reação
Mineralizante	OH^- ou $\text{F}^- / \text{SiO}_2$	Grau de oligomerização dos silicatos
Cátions	$\text{M}^+ / \text{SiO}_2$	Estrutura, tipo, distribuição de cátions
Direcionador	$\text{R}(\text{orgânico}) / \text{SiO}_2$	Tipo de estrutura e conteúdo de alumínio estrutural
Semente	Semente/ SiO_2	Estrutura, cinética

2.2.3.1 Modificações de zeólita por troca-iônica

Após a obtenção do produto da síntese é possível submeter o mesmo a diversos pós-tratamentos com o objetivo de modificar as propriedades das zeólitas de acordo com a aplicação desejada. Podemos citar entre os procedimentos mais comuns: a troca-iônica dos cátions de compensação, secagem, calcinação, desaluminação, etc.

Com relação ao processo de troca-iônica por este método é possível obter tanto a zeólita amoniacal precursora da forma ácida, quanto à colocação um cátion conveniente dentro da rede zeolítica com o objetivo de gerar um sítio catalítico metálico específico. Este processo é possível devido a estrutura das zeólitas ser

formada por redes tridimensionais de tetraedros SiO_4 e AlO_4^- , de modo que cada átomo de Al presente na rede, produz uma carga negativa na mesma. Esta carga é balanceada por cátions, que em geral são do grupo dos alcalinos e/ou alcalino-terrosos e não ocupam posições fixas tendo liberdade para se mover pelos canais da rede cristalina. Estes cátions agem como contra-íons e podem ser trocados por outros. A carga ativa definirá a capacidade de troca-iônica de uma zeólita e a posição do Alumínio na rede em relação ao tipo de canal determinará o tipo de sítio onde o metal poderá ser inserido.

Existem vários métodos disponíveis para processo de troca e a escolha será uma função da viabilidade para colocação do metal desejado e de uma avaliação econômica- ambiental. Podemos citar os seguintes métodos, [20]:

a) **Troca-iônica por via úmida**, por grau de afinidade química a zeólita colocada em contato com uma fase líquida adequada, trocará seus cátions pelos da solução;

b) **Troca-iônica em estado sólido**, os sólidos mecanicamente misturados são aquecidos então por sublimação ou deposição de vapor, Chemical Vapour Deposition (CVD) ocorre a eliminação do cátion volátil e a substituição

Usualmente a troca-iônica é feita em solução, de modo que a zeólita é posta em contato com a solução contendo os cátions a serem trocados, e depois de um período de tempo, geralmente à uma temperatura adequada e constante os cátions inicialmente dentro da zeólita passam para a solução e vice-versa. Cabe ressaltar que a troca só irá ocorrer se houver o grau de afinidade da zeólita pelo novo cátion for maior que o que já estava dentro dela. Alguns fatores chave influenciam a troca-iônica [21] em zeólitas, entre os quais citam-se:

- A estrutura da rede determina seletividade espacial;

- O SAR ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) determina a quantidade de cátions de troca;
- A natureza dos cátions como o raio incluindo a esfera de solvatação é especialmente importante;
- A concentração dos cátions em solução pela geração da força motriz devido ao gradiente; as espécies aniônicas associadas a estes cátions em solução; a temperatura de troca, maior mobilidade das espécies;
- O solvente: se orgânico ou inorgânico;
- O pH da solução.

2.2.4 Síntese das zeólitas de alta sílica: MFI, MOR, e FER

Para identificação da região experimental de obtenção da: MOR e da FER, buscou-se informações técnicas sobre a faixa de composição e as condições de processo, que mais provavelmente permitissem a síntese das estruturas desejadas pela via sem orgânicos. Para isto, foi realizada uma extensiva pesquisa na literatura, particularmente por: artigos, patentes e relatórios técnicos, relacionados à síntese de zeólitas de alta sílica sem orgânicos. O resultado da pesquisa mostrou como já era de se esperar, um número significativamente superior de referências para a MFI. Uma busca textual “on line” da “ScienceDirect.com” por “ZSM-5 ou MFI” remete a mais de 3500 artigos, dos quais 1379 contem a palavra síntese, para “(MOR ou mordenita) e síntese” o resultado são 354 artigos, semelhantemente para “Ferrierita ou ZSM-35” são encontrados cerca de 100 resultados [22].

Neste contexto, Singh e Dutta sugerem uma discussão sobre o modo de ver a síntese de zeólitas como uma linha de chegada conectada múltiplas estradas. A trilha que leva a obtenção de uma rede cristalina específica se entrelaçaria com outra trilha, que levaria então à uma estrutura distinta. Como uma chave comutadora que vira a direção de um caminho ligando-o a outro e alterando o ponto chegada. Como cada trilha se sobrepõe criando outras rotas e sendo bastante difícil o projeto de uma rota de síntese. A síntese de zeólitas tem sido em grande parte baseada em tentativa e erro e desenvolvimentos empíricos [16]. Por hipótese, considerando que se a unidade de formação é a mesma, as zeólitas talvez passem por um ponto de formação em comum e haja um ou mais fatores determinante da diferenciação do resultado final. E então neste caso seja possível encontrar rotas de síntese para a MOR e/ou FER se cruzando em algum ponto com a da MFI.

Os parâmetros da IZA [23].para a síntese da MOR sem o uso de orgânicos, partem de uma MR com composição molar: $6 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 30 \text{ SiO}_2 : 780 \text{ H}_2\text{O}$ com resultados obtidos para síntese de 24hs a 170°C . A referência indica que o uso de sementes é possível, contudo ressalta-se que o uso de silicato de sódio como fonte de sílica, ao invés de sílica pura em pó como sugerido, atrasa a reação. A fonte de alumínio nesta receita é o aluminato de sódio.

Para a estrutura FER não foram localizadas na literatura pesquisada, referências sobre a síntese sem auxílio de direcionadores orgânicos. Os parâmetro da receita padrão publicada na IZA [23], conduzem à uma síntese de dez dias a 177°C mesmo com uso de etilenodiamina como direcionador, sílica coloidal de alta área superficial (Ludox) como fonte de sílica e aluminato de sódio como fonte de alumínio. Os dados prévios sobre a síntese da Ferrierita, indicam ser esta, uma fase cristalina difícil de ser alcançada.

O primeiro processo de síntese de MFI sem a utilização de compostos orgânicos foi publicado em 1981 por Grose e Flanigen. O processo inicial, objeto de patente [24], apresentava rotas de síntese fazendo uso ou não de semente sólida. Entre as receitas propostas, aquela contendo apenas sódio como cátion metálico apresentava entre os seus dados a composição molar da MR como: SAR de 40 a 60; $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ 0,1; $\text{H}_2\text{O}/2\text{Na}_2\text{O}$ de 50 a 400, e tempo de reação de até três dias e temperatura de 200°C . Como se vê, o tempo longo de síntese em alta temperatura era um aspecto negativo desta rota, mas foi comprovada a possibilidade de síntese de alta sílica sem direcionador orgânico.

O processo de síntese de ZSM-5 sem orgânicos passou por uma grande otimização tornando-se viável sua aplicação. Dai *et al.* (1986) avaliaram o mecanismo de cristalização sem a presença de bases orgânicas como direcionador e obtiveram as

fases MFI e MOR. Vários fatores foram examinados, como: faixa de composição da mistura reacional, tempo de cristalização, fonte de sílica, correlação entre Na/Al e o tempo de indução. Eles fixaram o tempo de cristalização em 24hs a 190 °C e a razão H_2O/SiO_2 em 45,9 em todos os experimentos. Observou-se então a formação seletiva de MOR e/ou MFI a partir de várias composições de MR iniciais, não sendo possível para estes autores, à obtenção de MFI como fase pura ao se utilizar silicato de sódio como fonte de sílica [25]

A Figura 14 mostra a janela de composições exploradas pelos autores, como função das razões molares de SiO_2/Al_2O_3 e Na_2O/SiO_2 e a formação das estruturas MFI e MOR tanto em fase puras quanto misturadas, Como visualizado, ocorre a formação preferencial de MFI com respeito à MOR, em condições de alta razão SiO_2/Al_2O_3 e baixo Na_2O/SiO_2 [25]

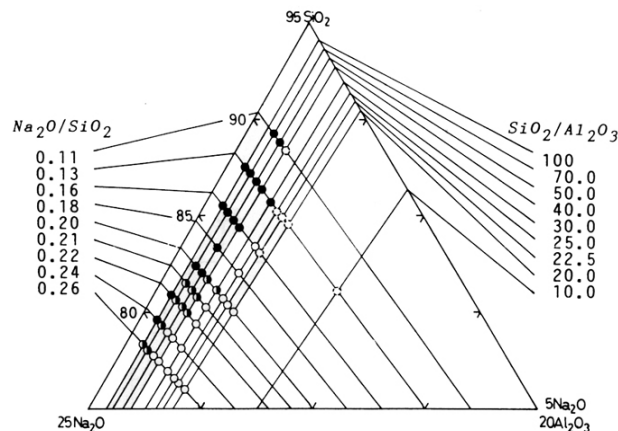


Figura 14 MFI círculo cheio preto ; MFI+MOR círculo semi-cheio preto; MOR círculo branco. [25]

Neste trabalho, também foi medido o período de indução (τ), ou seja, o tempo para que o núcleo formado possa então ser detectado, neste caso medido por XPD. Este tempo foi plotado em função razão de Na/Al da MR inicial, O resultado visto

na Figura 15 é interessante, pois se observam fases diferentes, MOR e MFI se formando sobre a mesma curva de τ versus Na/Al sugerindo que as fases passam pelo mesmo mecanismo de indução. [25]

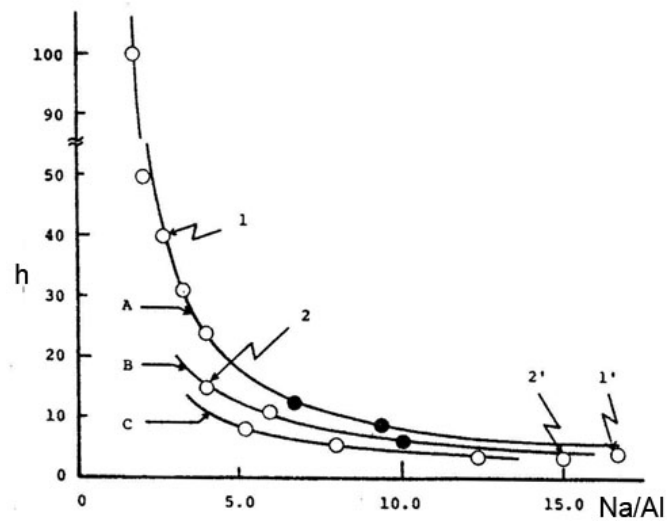


Figura 15 Correlação do período de indução com a razão Na/Al, círculo preto ZSM-5, círculo vazio MOR [25]

Fato este também observado com o inverso do período de indução ($1/\tau$) que é proporcional à taxa de indução. Observa-se, Figura 16, que a inclinação da reta é fortemente correlacionada com a quantidade de sódio na mistura de partida, ou seja, dependência do pH da MR com a taxa de indução é evidenciada. O efeito de íon comum proporcionado pela inclusão de NaCl sem aumento de alcalinidade, na figura indicado como 1, 1', 2 e 2', mudou unicamente a quantidade da razão de Na/Al na mesma curva aumentando sua magnitude. Observa-se que o aumento da alcalinidade e da razão Na/Al foi responsável pelo aumento na taxa de nucleação [25].

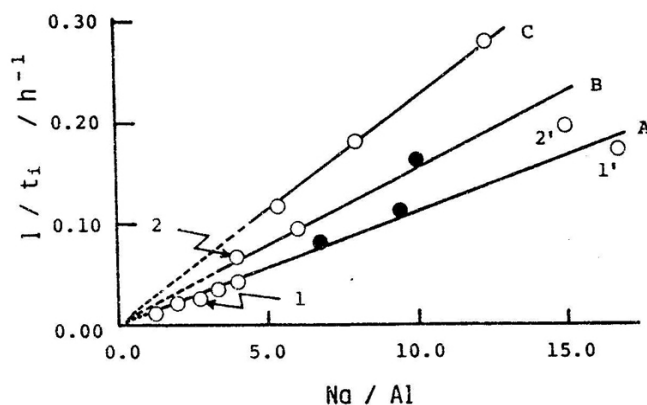


Figura 16 Relação entre o inverso do período de indução e o teor de Na/Al na MR [25]

Para os autores, estes resultados reforçam a proposta de mecanismo via adição progressiva de unidades SBU, ao invés de simples tetraedros de Si ou Al. Concluem que em condições de alta alcalinidade, grandes quantidades de SBUs poderiam estar em solução e que para a rápida formação do núcleos, a carga dos ânions AlOH_4^- precisaria ser contrabalançada por cátions Na^+ , então o aumento da probabilidade de encontro destes pela maior razão Na/Al proporcionaria um maior número de SBUs em solução independente da fase que será formada ao final da síntese.

Alguns anos depois Kim et. al. [26], realizaram experimentos na mesma linha de Dai, mas com o objetivo de entender fatores que levariam a diminuição do tempo de síntese tornando-a mais econômica. Eles obtiveram produtos com cristalinidade elevada em um curto tempo de reação, sob agitação. A receita que apresentou melhor cristalinidade tinha a composição molar: $14 \text{ Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 500\text{H}_2\text{O}$ ($x= 1,5; 2$ e 3). A Figura 17 mostra as fases obtidas em relação ao SAR e o $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (NAR) da MR. Para SAR menor que 30, houve tendência de formação de mordenita, exceto quando o teor de $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ era menor que 0,09. Houve para os

maiores SAR aparecimento da fase densa keatita. Os resultados concordam com os de Dai op. cit., inclusive com relação o papel dos cátions de sódio como um direcionador de estrutura. [26]

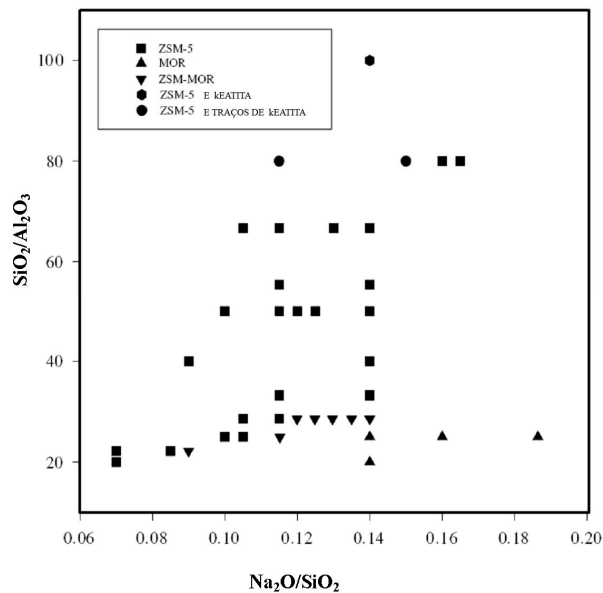


Figura 17 Diagrama de formação de fases MOR e MFI [26]

Estes autores estudaram a cinética da reação nas temperaturas 150, 170 e 190 °C e calcularam os parâmetros de cristalização pelo modelo de Avrami-Erofeev, equação abaixo:

$$\alpha = 1 - \exp [-k (t-t_0)^n]$$

Onde α é a cristalinidade, K constante combinada, e n um expoente empírico. Os parâmetros ajustados levaram a conclusão de que a taxa de cristalização dimui com a diminuição do SAR na temperatura de 170 °C e que há uma forte dependência da temperatura em SAR mais baixo, de modo que aumentando-se para 190°C a temperatura de síntese a taxa de cristalização passa ser ainda maior que do que a comparada ao maior SAR. Foi observado também que a medida que o SAR da

mistura reacional diminui o tempo de indução se torna mais longo e que a energia associada a barreira de nucleação aumenta de 72,8 KJ/mol (SAR 67) para 113,6 KJ/mol (SAR 33). Na ausência de orgânicos como facilitadores a construção da estrutura parece ter no mecanismo mediado pelo cátion, no caso o Na⁺ o seu mais importante ator. O sódio também estaria presente como contra-íon dos ânions carregados no meio. Estudo de ressonância nuclear magnética na rotação de ângulo mágico de Al (²⁹Al-MAS NMR) indica que o alumínio pode sucessivamente se incorporar a rede do sistema sem orgânicos da MFI a depender da composição inicial de SAR no gel de partida e que não há alumínio octedricamente coordenado no meio. De onde se conclui que o Alumínio tetraedricamente coordenado pode se formar rapidamente no meio e alimentar a superfície sólida de crescimento. [26]

Com respeito ao histórico de desenvolvimento da FER sintética, existem comparativamente com a MFI um número menor de referências. Como referência mais antiga, temos a patente da Grace & Co (1976) [27], a qual se atribui a síntese hidrotérmica um material de Stroncio Ferrierita, assemelhado ao mineral natural, por um processo à altas temperaturas e pressões de até 235 atm. Pouco tempo depois a Mobil Oil Corporation (1977) publicou uma patente [28] onde obtinha uma zeólita cuja estrutura codificada como FER e denominada como Zeolite Socony Mobil 35 (ZSM-35). O procedimento para obtenção da ZSM-35 da Mobil envolvia o uso de orgânicos como pirrolidina e etilenodiamina, e também semente de FER natural previamente tratada. As sínteses demoravam de 10 a 65 dias, em temperatura que variava de cerca de 100 até 177°C.

A Mobil seguiu com os desenvolvimentos publicando uma série de patentes a partir desta, com modificações de processo sobre a síntese da ZSM-35. Em 1978 [29] em outra patente obtiveram também misturas de fases FER, MOR e MFI

como fases competitivas no resultado final para várias condições de processo. Em 1990 [30], em uma nova patente, apresentaram a inclusão de semente previamente preparada pelo método com orgânicos e utilizaram como direcionador uma imina, a saber, a homopiperidina. Os resultados mostraram uma redução no tempo de síntese para sete dias e as sínteses com 1,8% de semente levaram à produtos com uma cristalinidade maior em uma composição inicial com menor teor de direcionador orgânico para alcançá-las. Os exemplos mostram tipicamente a composição da MR com SAR 30, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 0,09 e $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 18,6 a 25,4.

Dos dados analisados pode-se observar que em geral, a MFI é formada na região de alto SAR e baixo $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ enquanto a formação de MOR é favorecida pelas condições de baixo SAR (ou < 30) e alto $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (ou $> 0,15$). A FER é formada na região de baixo SAR e baixo $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. Conforme visto, na condição de menor SAR na MR de partida o tempo de indução nas condições sem direcionador orgânico tende a ser maior o que deveria ser contornado por adição de mais alcalinidade, porém se for adicionado mais alcalinidade pelos dados da literatura se obterá a MOR ao invés da FER. Ou seja na obtenção da FER sem direcionador orgânico as ferramentas disponíveis para aumentar a velocidade da síntese podem levar a outra estrutura não desejada.

2.3 QUÍMICA AMBIENTAL

2.3.1 Introdução

Tradicionalmente, as zeólitas têm sido aplicadas em escala industrial como: catalisadores, trocadores de íons e adsorventes, nas indústrias química e petroquímica. Porém tem se intensificado o desenvolvimento de aplicações de zeólitas em processos de química fina. Com particular aplicação em tecnologias limpas e solução de problemas ambientais, inclusive com o tratamento de contaminantes e resíduos [31], [32].

Destacam-se três contribuições distintas no campo de tecnologias limpas:

l) Desenvolvimento de processos com tecnologia limpa: a) substituição de processos estequiométricos por processos catalíticos, objetivando diminuir o volume de sub-produtos não econômicos; b) Substituição de compostos tóxicos, corrosivos e perigosos, como ácidos inorgânicos; c) Substituição de operações de separação de elevado custo energético, como retificação, ou evaporação, por outros meios como separação por peneira molecular e d) Eliminação de contaminantes de efluentes.

Exemplificam-se as aplicações potenciais [33]:

- Redução catalítica de NO_x
- Oxidação catalítica de Compostos Orgânicos Voláteis(VOCs)
- Degradação catalítica por foto-catálise
- Adsorção de poluentes nas emissões gasosa
- Eliminação de íons aquosos por troca-iônica
- Transformação de resíduos em produtos com valor comercial, como a degradação catalítica de plásticos poliolefínicos levando a obtenção de hidrocarbonetos de alto valor agregado.

2.3.2 Emissões de óxidos de nitrogênio (NOx)

As emissões NOx são considerado um dos grandes problemas de poluição atmosférica. Os óxidos de nitrogênio, denominados NOx, são o óxido nítrico (NO), o óxido nitroso (N₂O) e o dióxido de nitrogênio (NO₂). Os óxidos de nitrogênio (NOx) são naturalmente originados de fontes vulcânicas, queimas de biomassa e bactérias. Porém as emissões de fontes antropogênicas, principalmente de processos de combustão, tais como veículos automotores, caldeiras e fornos são estimadas em quatro vezes maiores que as naturais. Este desequilíbrio leva a conseqüência ambientais como chuvas ácidas, *smog* fotoquímico – que representa uma combinação de smoke (fumaça) e fog (neblina), efeito estufa e problemas de saúde na população. Entre os NOx, o NO e o NO₂ são os que apresentam relevância quanto à poluição ambiental. Destes, mais de 95% das emissões estão sob a forma de NO. [34]

De um modo geral as fontes de emissão de NOx antropogênicas representam 75% das emissões totais de NOx para o meio ambiente, das quais 70% provem de fontes móveis (veículos) e 30 % de fontes estacionárias (Energia 80% e Indústria 20%), Figura 18 [35] . Entre os processo industriais que produzem NOx, podemos citar: a fabricação de ácido nítrico, e de ácido adípico.

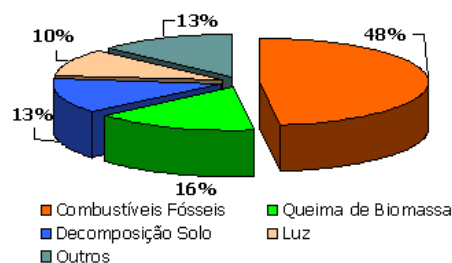


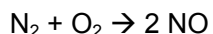
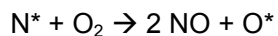
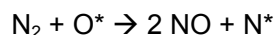
Figura 18 Fontes de emissão de NOx [35]

2.3.2.1 Óxido nítrico (NO)

O óxido nítrico é introduzido no ambiente, principalmente pelos gases de escape dos automóveis, em consequência da alta temperatura. O NO puro é praticamente inofensivo, mas pode oxidar-se facilmente formando dióxido de nitrogênio, através de reação com oxigênio, com ozônio e até com radicais peróxidos presentes na atmosfera. O NO também pode diminuir as concentrações de ozônio na estratosfera, contribuindo com a destruição da camada e ozônio. [36]

Os processos que envolvem combustão são de longe os maiores geradores de NOx, alguns mecanismos são propostos para esta formação, [35]:

- i) via térmica: em altas temperaturas o N₂ e O radicalar reagem formando NO pelo mecanismo sugerido por Zeldovich 1946:



- ii) via oxidação de ligações de nitrogênio dos combustíveis, chamado de fuel-bound nitrogen (FBN).
- iii) Via reação do N₂ do ar com fragmentos de hidrocarbonetos derivados do combustível, NOx induzido.

2.3.2.2 Necessidade de tecnologias para controle das emissões de NOx

Desde 1960 estuda-se o desenvolvimento de catalisadores para decomposição de NOx, principalmente a espécie NO, que é mais abundante. Estes óxidos podem ser decompostos cataliticamente utilizando catalisadores de três vias para motores de gasolina convencionais e mediante o processo de redução catalítica

seletiva, no caso dos motores a diesel e à combustão em caldeiras e fornos [37]. As emissões industriais, fontes estacionárias, representam uma parcela relativamente pequena, podendo ser eliminados por meio de pós queima em alta temperatura, levando os NOx presentes à N₂, um processo dispendioso mas que funciona. Ou por via catalítica, processo de redução com NH₃, CO, ou hidrocarbonetos como agente redutor, sobre catalisadores TiO₂(-V₂O₅)-WO₃ ou Pt-Pd (-Rh) tem sido aplicados na prática. Porém tem alto custo e demanda um excesso de NH₃, pois é preciso garantir a estequiometria o que implica em emissão de NH₃ que também é perigosa e de emissão controlada. [38]

As fontes móveis geram mais de 50% de todo NOx lançado na atmosfera. No caso de veículos, o processo catalítico seria o mais indicado, pois o abatimento ocorreria em condições mais “brandas”. Apesar dos esforços concentrados na tentativa de se desenvolver um catalisador para decomposição catalítica direta do NO nada além de uns catalisadores de óxidos metálicos e de metais nobres foram encontrados. O problema é que há uma competição do oxigênio disponível na alimentação ou produzido na decomposição pelos sítios de adsorção de NO. Sendo necessário um redutor para regenerar os sítios e/ou altas temperaturas. [38]

O catalisador de três vias utilizado em veículos movidos à gasolina funciona em uma razão estequiométrica de ar/combustível. Não sendo aplicável em processos de queima em excesso de O₂ conhecida como queima pobre (*lean burn*) obtendo-se quantidades de NOx. Os motores diesel e as fontes estacionárias estão inclusos neste tipo.

Ywamoto et al em 1981 e 1986 apud [38], demonstraram pela primeira vez que o NO era decomposto em reação de metal/zeólitas: Cu-**FAU**(Y) e Cu-(**MFI**). Em particular, FAU(Y) e MFI trocadas com íons cobre mostraram elevada atividade

quando comparado com os catalisadores tradicionais. O catalisador Cu-ZSM5, apesar de ter sua atividade reduzida na presença de oxigênio e dióxido de enxofre, é até hoje estudado como uma alternativa interessante na decomposição de NO. Esses pesquisadores estudaram zeólitas trocadas ionicamente com H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ag^+ e observaram o aumento na atividade desses catalisadores quando um agente redutor era utilizado. Os autores classificaram os agentes redutores em seletivos (C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_3H_8 , álcool) e não seletivos (H_2 , CO , CH_4). [38]

O interesse científico do uso de Ferro zeólitas em redução catalítica de NO_x surgiu com o trabalho de Feng e Hall apud [39] que mostram que zeólitas MFI trocadas com ferro quando utilizadas como catalisadores em redução catalítica seletiva de NO na presença de isobutano a 723 K seriam ativas e estáveis mesmo em presença de vapor de água e SO_2 . Este resultado foi alcançado por troca-iônica em solução aquosa de FeC_2O_4 e a reprodutibilidade deste procedimento experimental é questionável, uma vez que não se conseguiu repetir o resultado posteriormente. A dificuldade parece estar associada a problemas de oxidação das espécies de Ferro em solução e a obtenção da zeólita contendo íon de Fe^{2+} .

Muitos catalisadores têm sido reportados como ativos para redução de NO_x na presença de hidrocarbonetos ou de amônia como agente redutor. Ainda persistem problemas de desativação por envenenamento de SO_x , e instabilidade hidrotérmica que podem ter muitas causas como: colapso estrutural, desaluminação, aglomeração da fase ativa e migração da fase ativa para sítios inacessíveis. De modo que o problema da remoção de NO em presença de excesso de oxigênio e SO_x permanece ainda carente de uma solução aplicável na prática.

A Figura 19 mostra um gráfico que oferece uma visualização generalizada, de resultados de atividade catalítica na redução de NOx com vários materiais (diferenças experimentais não consideradas). Este gráfico apresenta as zeólitas com Ferro como promissoras entres os possíveis catalisadores que podem ser desenvolvidos com esta finalidade [38], [39].

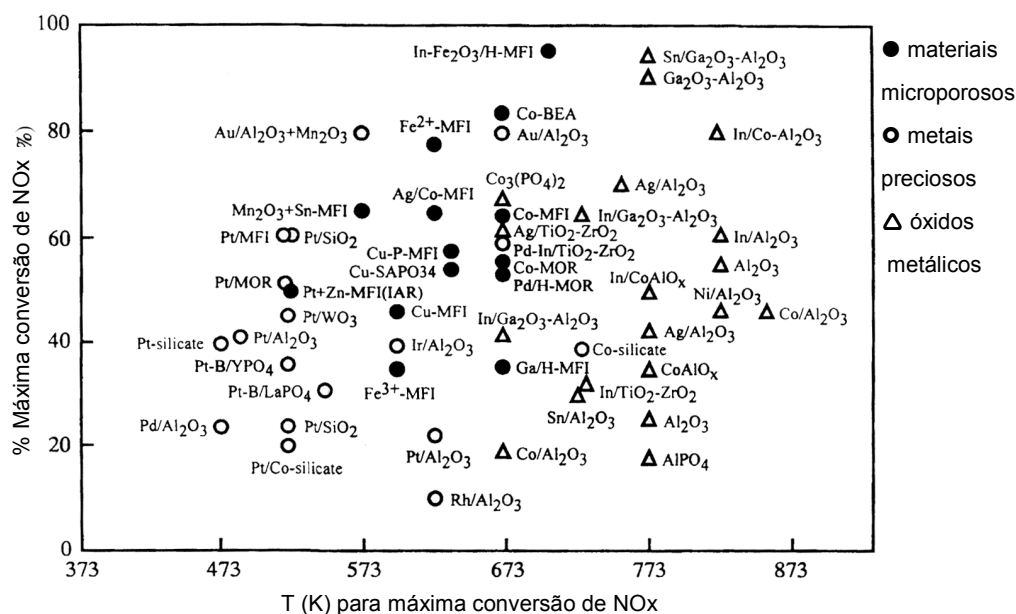


Figura 19 Atividade de redução de vários catalisadores reportados na literatura [38].

2.3.2.3 Redução de NOx em zeólitas com ferro

Marturano et. al. estudou o método de inclusão de ferro por íons oxalato em solução aquosa utilizando-se de análises de FTIR, Al²⁷ MAS NMR e termogravimetria derivada de decomposição térmica (TG-DSC), e conclui que é experimentalmente bastante difícil utilizar esta rota para preparo das zeólitas. A

durabilidade do catalisador de Feng e Hall foram atribuídos à ausência de sítios de Brønsted, de modo que o papel do oxalato seria de “neutralizar” os prótons. [40]

Em 1998, Chen e Sachtler, também tentaram reproduzir o trabalho de Feng e Hall, como não foi possível obter o catalisador por via aquosa, desenvolveram um novo método de incorporação de Fe, chamando de Chemical Vapour Deposition (CVD) no qual o ferro é inserido por sublimação de cloreto de ferro (FeCl_3) na zeólita, foram obtidos resultados de $\text{Fe}/\text{Al}=1$, ou seja do máximo de troca-iônica possível. Os autores comparam as atividades dos catalisadores Fe-MFI preparados por via troca-iônica tradicional e por sublimação, avaliados na presença e na ausência de água. Posteriormente em 2000, estes autores incorporaram Fe em MFI, BEA, FER-MOR e Y, e avaliaram os catalisadores com isobutano e propano, em condição oxidante e 2000 ppm de NO [42]. Na Figura 20, estão os resultados de seletividade de N_2 na SCR de NO com isobutano.

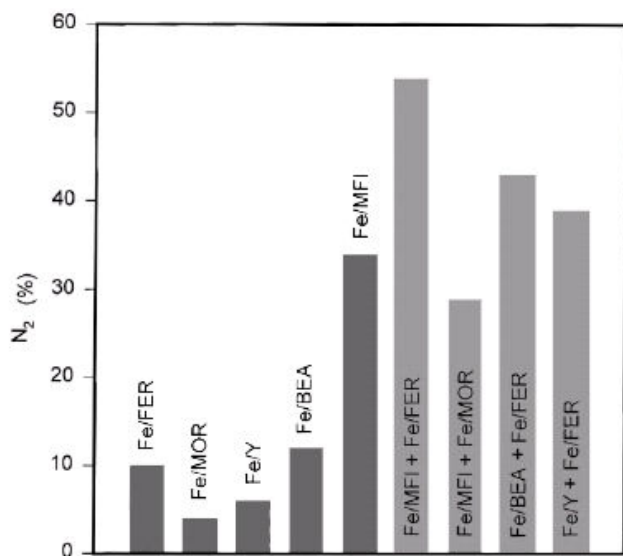


Figura 20 Seletividade a N_2 para Fe-zeólitas com isobutano 0,2%, NO 0,2% e O_2 3% a 300 °C e 280 ml/min. [42]

Os melhores resultados obtido de conversão de NO em N₂ foi de 76% a 350°C com o isobutano com Fe-ZSM-5. Verificou-se que a mais baixa temperatura, para a mesma zeólita, o propano era mais ativo, verificando-se a dependência da reação de redução catalítica com a natureza do hidrocarboneto. O resultado indica que em temperaturas menores, a redução de NO_x é maior com propano que com isobutano. Além disto, o tamanho da molécula em relação ao tamanho dos poros está relacionado com possíveis restrições espaciais e há seletividade na redução do NO em relação à combustão do hidrocarboneto à CO₂ como crucial para o alto ganho em N₂. Observou-se ainda, um interessante efeito sinérgico da mistura física dos catalisadores, Figura 20, onde se verifica que a reação realizada sobre uma mistura das zeólitas Fe-MFI e Fe-FER apresentou melhores resultados na conversão de NO a N₂ do que cada uma destas em separado [42].

3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

3.1 PROPOSTA DE SÍNTESE

No escopo deste trabalho, procura-se observar o conceito de mínimo uso de substâncias potencialmente poluentes, minimizando a geração de efluentes considerados tóxicos, como acontece devido ao uso de substâncias, por exemplo, a etilenodiamina, tradicionalmente utilizado na síntese da FER [23]. Por outro lado é necessário tornar a síntese comercialmente viável, ou seja, a fase cristalina alvo, obtida em um tempo aceitável. Se comparada à síntese de estruturas de baixa sílica, em geral a síntese de estruturas de alta sílica requer condições mais drásticas de processo, tais como: maior temperatura, tempos longos, e o uso de elementos orgânicos como direcionador de estrutura, por exemplo. A síntese destas estruturas sem o uso de orgânicos pode levar um longo tempo. Em laboratório, estas sínteses chegam a demorar semanas, tornando-se economicamente inviável transpor, nestas condições, para uma escala industrial.

Pode-se imaginar a reação de cristalização, como sugerido na Figura 21, que representa um gráfico das energias associadas às etapas de uma cristalização hipotética com o tempo. Inicialmente o patamar entre a energia dos reagentes a) até o ponto b) sugere uma barreira inicial associada à energia de ativação do período de indução; em seguida de a) até c) representa a maior barreira de energia (E_{a1}) e está associada à etapa de nucleação. A partir do ponto c) ocorre o crescimento que é a etapa que levará a um produto final mais estável energeticamente.

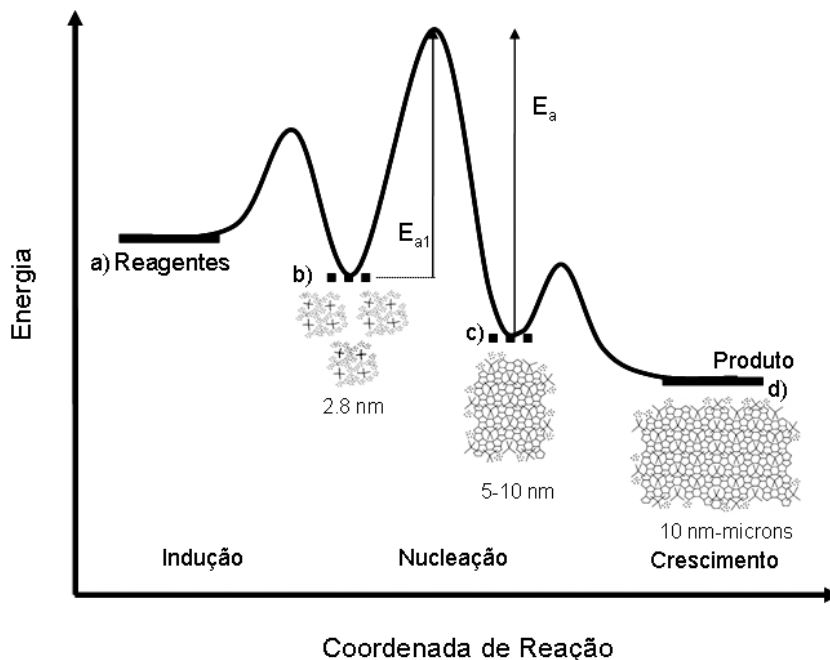


Figura 21 Esquema de avanço de reação

Considerando que as evidências experimentais indicam que a nucleação é a etapa determinante, então a colocação de semente venceria a barreira principal de cristalização fazendo um “by-passe” na coordenada de reação. A técnica de semeadura pode forçar uma nucleação secundária heterogênea e então diminuir o tempo para obtenção da fase cristalina desejada. Na prática são colocados cristais de ordem micrométrica na MR e estes vão sendo alimentados pelos reagentes de modo a haver um crescimento diretamente sobre a superfície modelo adicionada.

Os estudos de mecanismos de síntese, encontrados nas referências, com e sem direcionador orgânico, concentram seus esforços sobre o efeito do direcionador na etapa de nucleação, assim não se pode transferir diretamente estes resultados para o estudo de síntese com semeadura. No caso de estudos de síntese com esta técnica, apesar de serem encontrados exemplos de variações de parâmetros de síntese, tais como: SAR, OH^-/SiO_2 , temperatura, e outros, eles não estão associados

como fatores mais fundamentais da reação química. Assim é difícil explicar os resultados de um exemplo e transpor este conhecimento para outra estrutura. De uma síntese utilizada para obter a ZSM-5 ou a MOR para uma outra que leve a obtenção de uma FER qual seria o fator mais importante para inibir um resultado obtendo-se o outro. Como inibir a competição de fases e se obter o produto esperado em um tempo aceitável?

Das referências analisadas, verifica-se uma janela de tendências, representada na Figura 22, com respeito ao fator termodinâmico de composição: SAR_{mr} e OH⁻/SiO₂. O termo OH⁻/SiO₂ substitui o termo Na₂O/SiO₂, fazendo-se equivalência 2:1 para o cálculo da composição molar da MR. O gráfico mostra, que há uma tendência de formação de MOR entre SAR 20-30, da FER com SAR 30 e da MFI com SAR de 30-60.

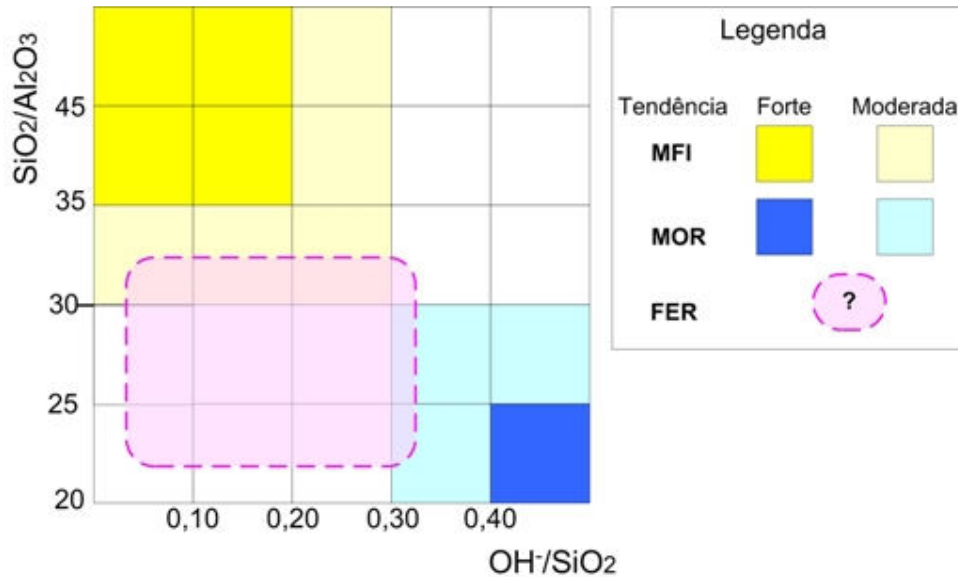


Figura 22 Região de tendência à formação de zeólitas

Um estudo sistemático de síntese de FER com utilização de semente será realizado. Enquanto os trabalhos antecessores, da literatura, concentram os estudos

somente nas regras de presença e ausência de direcionadores orgânicos no fenômeno de nucleação, o presente trabalho dirige-se ao estudo do crescimento cristalino na ausência de direcionador orgânico. A formação de MOR sozinha será avaliada previamente para melhor entendimento do seu comportamento de crescimento com semente e posteriormente evitá-la. Para isto as condições a serem utilizadas para síntese em autoclave estática, são $\text{SiO}_2/\text{AL}_2\text{O}_3$ da mistura reacional (SAR_{mr}) 20, a alcalinidade (OH^-/SiO_2) 0,35 e $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 25, com e sem uso de semente. Em seguida para estudo específico de obtenção da FER, propõe-se:

Parte1 - Utilizar condições experimentais típicas em que a FER é obtida com o uso de orgânicos com substituição por 3 e 11% de semente sólida de cristais de FER, calculado em base de % molar de SiO_2 na semente por % molar de SiO_2 na MR. A região de SAR da mistura reacional (SAR_{mr}) será testada de 20 a 30, a alcalinidade (OH^-/SiO_2) de 0,1 à 0,3. A temperatura fixa em 170 °C, a princípio por questões de minimizar o uso de energia e o teor de $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ em 15, condições de não agitação.

Parte 2 - Alterar fatores termodinâmicos com aumento brusco de SAR_{mr} para 45 e 60 e diminuição brusca OH^-/SiO_2 para 0,05,

Parte 3 - Altera velocidade de síntese com a inserção de agitação

E complementarmente a adição de orgânicos e de mais semente para verificar efeito de competição de impurezas.

4 SÍNTESE HIDROTÉRMICA

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1 Reação

Como matérias-primas utilizaram-se: silicato de sódio (8,98% p/p Na_2O , 28,7% p/p SiO_2), sulfato de alumínio (7,41% p/p Al_2O_3), grau técnico, ácido sulfúrico concentrado e hidróxido sódio líquido, grau analítico. Zeólitas comerciais da Zeolyst foram adquiridas para uso como semente, com as seguintes características: área superficial 495 m^2/g e 390 m^2/g , D50 4,2 μm e 3,18 μm , SAR 19 e 20, para a Mordenita e Ferrierita respectivamente. O difratograma de Raios X (DRX) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) destas zeólitas comerciais, encontram-se em anexo.

O hidrogel para síntese foi preparado de igual modo para todas as reações, com adição dos reagentes ácidos neutralizando os básicos lentamente e sob forte agitação variando de 200 a 450 rpm, por no mínimo 1h. Uma quantidade de 500 g a 1000 g de MR foi preparada para cada composição molar de reação. A MR preparada ficou reservada, sendo re-homogeneizada antes do carregamento no reator e neste momento adiciona-se a semente sob agitação. A composição da MR da síntese referente à primeira parte da proposta experimental, tem razões molares, conforme Tabela 4. O cálculo da quantidade de semente refere-se ao percentual em p/p, de massa de SiO_2 na semente, como estrutura cristalina e massa de SiO_2 na composição da MR como gel amorfo.

Tabela 4. Tabela de composição da MR nos experimentos

Fase alvo	Razões molares	n	m	(% p/p) SiO₂ semente/ MR	Reator	Tempo (h)
MOR	[SiO ₂ :1/m Al ₂ O ₃ : nOH ⁻ :25H ₂ O]	0,35 e 0,45	20	0,5 e 5	estático	48 e 96
FER Parte I	[1SiO ₂ :1/m Al ₂ O ₃ : nOH ⁻ :15H ₂ O]	0,1 a 0,3	20 a 30	3 e 11	estático	48 e 96
FER Parte II	[1SiO ₂ :1/m Al ₂ O ₃ : nOH ⁻ :15H ₂ O]	0,1	45 e 60	3 e 11	estático	48 e 96
FER Parte III	[1SiO ₂ :1/m Al ₂ O ₃ : nOH ⁻ :15H ₂ O]	0,3	30	3	agitado	6 e 12

Para reação foram utilizados dois reatores tipos autoclave, sendo um para síntese estática com configuração típica de copo de teflon interno a frasco selado de inox, com capacidade nominal de 70 ml, o outro tipo Parr com aquecimento elétrico dotado de agitador (com duplo impelidor de três hélices) a 200 rpm., em inox com capacidade total de 1000 ml. Em ambos, foi respeitado o limite de 70% v/v de ocupação da MR no volume do reator para carga da reação.

O produto final foi lavado durante a filtração à vácuo, por pelo menos três vezes o seu volume de licor mãe, em seguida posto a secar em estufa a 120°C por uma noite. Para identificação das fases cristalinas presentes, o material obtido foi analisado por difração de Raios X.

4.1.2 Caracterização e identificação das amostras

4.1.2.1 Análise de difração de raios-X (DRX)

Esta técnica permite as seguintes análises: determinação dos arranjos atômicos; identificação das fases presentes na amostra; análise quantitativa de fases; determinação do tamanho dos grãos dos cristalitos; orientação cristalina e identificação de distorções na rede cristalina. O método é baseado no fenômeno de difração ocorre quando a radiação eletromagnética é espalhada por um arranjo periódico de centros espalhadores (rede cristalina) com um espaçamento da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação. O método de DRX é descrito pela relação entre a radiação utilizada com comprimento de onda λ e o material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com distância d funcionam como rede de difração produzindo máximos de interferência de ordem n para os ângulos θ que satisfaçam a Lei de Bragg.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$$

Onde: λ = comprimento de onda; d = distância entre os planos cristalinos e θ = ângulo de Bragg. Essa relação considera apenas a distância interplanar entre planos da família (hkl) que fazem ângulo θ com o feixe incidente e que é igual à do feixe espalhado.

A análise qualitativa pode ser feita comparando-se amostras de padrões conhecidos. Ou ainda por comparação da estrutura com os catálogos de padrão como International Center for Diffraction (ICDD) ou diretamente no site IZA, através da coleção de padrões simulados para zeólitas [10].

Já para a análise quantitativa, ou cálculo de cristalinidade, pode ser feita pelo cálculo área sob os picos em referência a um padrão. A porcentagem de cristalinidade das zeólitas foi determinada através da seguinte expressão:

$$\%C_{DRX} = (\sum A_{\text{picos amostra}} / \sum A_{\text{picos padrão}}) \times 100$$

Onde: % C_{DRX} é porcentagem de cristalinidade da amostra e A_{picos} corresponde à área sob os picos do difratograma.

Na avaliação da cristalinidade das amostras, quando possível, escolheram-se picos do difratograma que são menos influenciados pela água de hidratação. Utilizou-se o equipamento da Philips modelo PW 1710 a 35Kv e 30 mA com tubo de anodo de cobre, radiação $K\alpha$ com monocromador de cobre.

Como metodologia de identificação das fases cristalinas no material sintetizado, utilizaram-se os padrões gerados diretamente pelo site da IZA para as estruturas principais FER, MOR e MFI [10]. Como se verifica pelos padrões apresentados na Figura 23, existe bastante semelhança entre os difratogramas, inclusive com picos consideráveis idênticos em relação ao erro experimental. Por isto serão considerados alguns picos como mais característicos de cada estrutura. São estes para a MFI o 7,94 e o 23,08, para FER o 9,21 e o 12,47 e para a MOR o 6,5 e o 27,66. O pico entre os valores de 25,40 e 25,70 é muito intenso para FER e para MOR, será considerado que valor de 25,2 à 25,5 é provável FER e que 25,6 à 25,7 é provável MOR. Os picos principais atribuídos a cada estrutura, quando possível, estão identificados com as letras: **Z**, **M** e **F**, representando as fases: MFI, MOR e FER respectivamente.

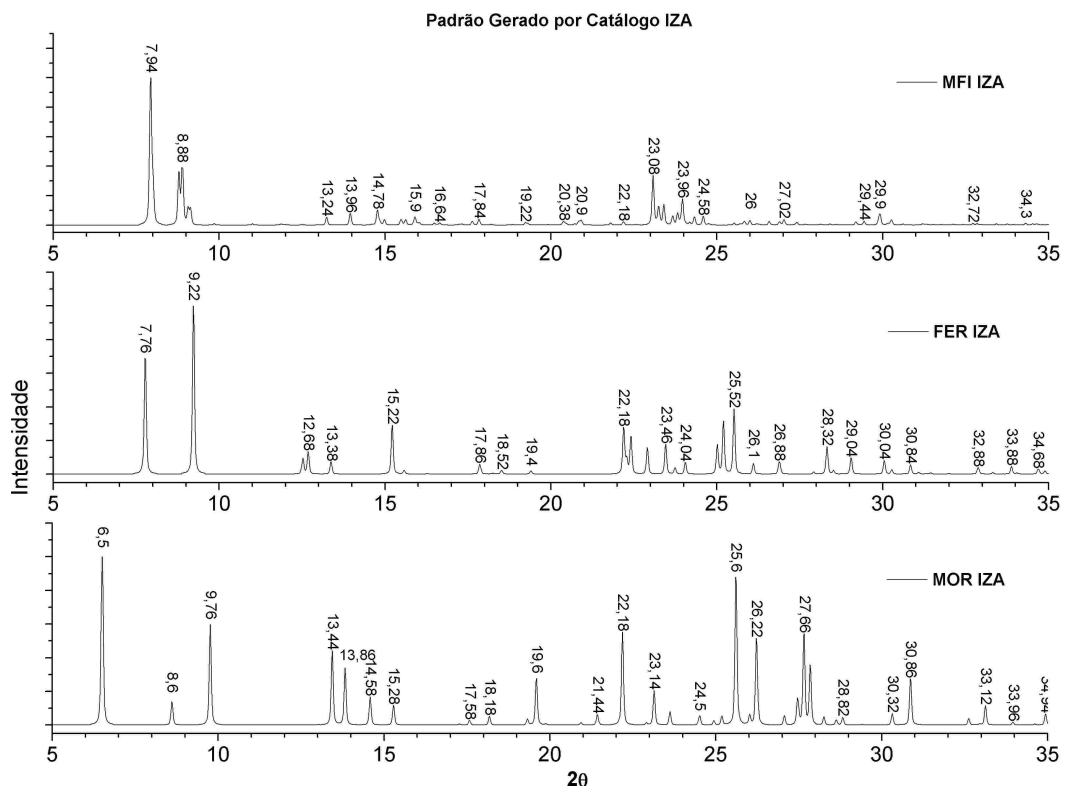


Figura 23 DRX calculado: MFI, MOR e FER, IZA

Nota-se em comparação do DRX gerado como padrão da IZA, o os obtidos das amostras comerciais (em anexo) que há um pequeno deslocamento em relação aos picos o que não compromete a análise.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2.1.1 Síntese da Mordenita

Para estudar a formação da MOR isoladamente, foram feitos experimentos de SAR 20 com e sem semente e alta alcalinidade, OH/SiO₂ 0,35 e 0,45. A Tabela 5, apresenta os nomes das amostras conforme composição da MR e o tempo de reação.

Tabela 5. Composição de síntese

Código Amostra	OH/SiO₂	SAR	Semente	Tempo _{170°C} (h)
Z1	0,35	20	***	48
Z5	0,45	20	***	48
Z2	0,35	20	0,50% MOR	16
Z3	0,35	20	5% MOR	16

4.2.1.2 Resultados

▪ DRX

Os difratograma de raios X, referente as sínteses da Tabela 5, estão mostrados na Figura 24. Observa-se que quando não foi utilizado semente (Z1 e Z5) foi necessário mais alcalinidade para alcançar a fase MOR, para um mesmo tempo de síntese estática (48h). Este resultado esta de acordo com a literatura pois não havendo direcionador orgânico há evidências que os cátions alcalinos (Na⁺) serão os únicos direcionadores presentes. Depois com a mesma composição da síntese Z1, porém com semente sólida de MOR as reações Z2 e Z3 mostram que o material se modificou de amorfo em 48hs (Z1), para cristalino em 16hs. Este resultado confirma que a nucleação é a parte determinante da síntese, pois com a inclusão de núcleos prontos na mistura reacional, o tempo para obtenção de MOR bem cristalizada diminuiu em 62%. Outro aspecto é que a colocação de 10 vezes mais semente, 5% de

MOR, aumentou a cristalinidade de 97% para 117% no mesmo tempo de 16hs. Este cálculo foi feito referenciando-se a MOR comercial (semente) como 100% no DRX (Anexo). Este fator evidencia que é possível o crescimento direto sobre semente e que o aumento do percentual de semente no início da reação elevou a cristalinidade do produto, considerando-se o mesmo tempo de reação.

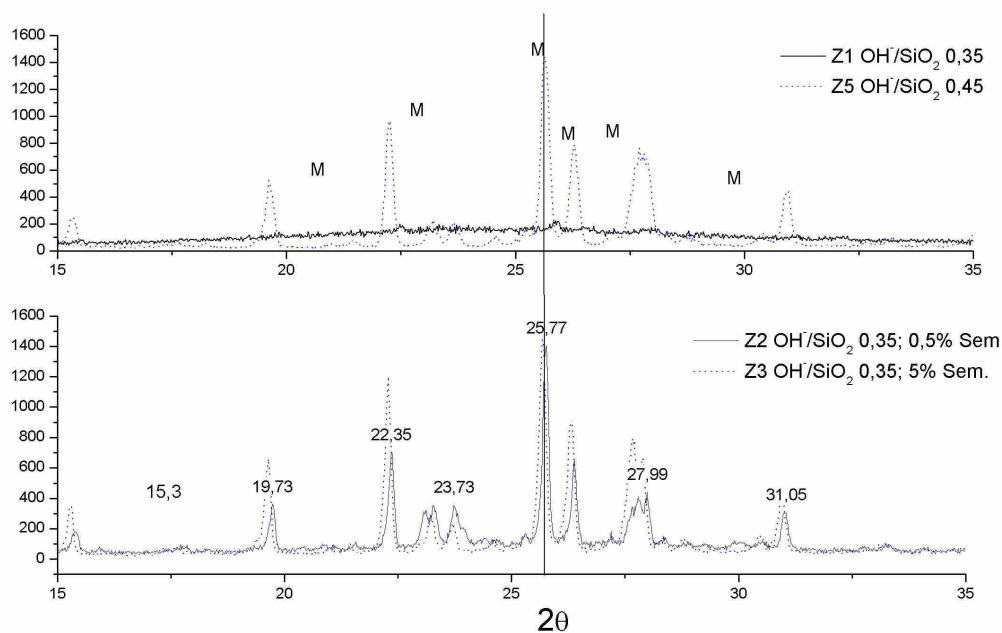


Figura 24 Resultados DRX: acima Z1e Z5, abaixo Z2 e Z3

▪ MEV

As fotografias de MEV para ampliação de 20.000 e 10000 vezes são exibidas na Figura 25, onde: a) é a zeólita usada como semente, b) a síntese Z3 com semente e c) a síntese Z5 sem semente. Observa morfologia diferente nas amostras com e sem semente, com semente os cristais ficaram mais largos e com contorno definido, enquanto sem semente ficaram mais alongados. Ambas as sínteses se mostram morfologicamente diferentes da zeólita comercial.

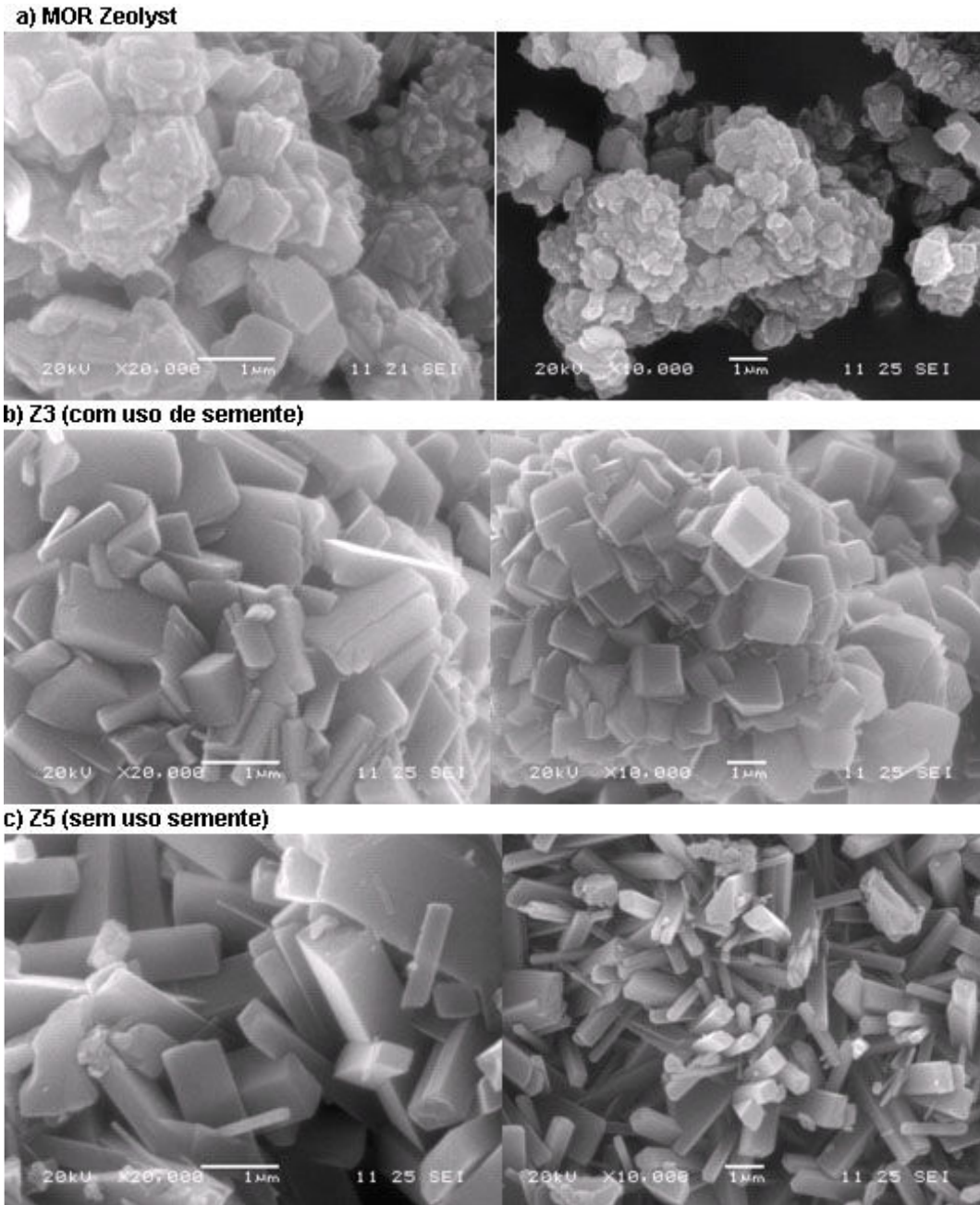


Figura 25 Resultado de MEV das amostras: Z3,Z5 E Zeolyst

4.2.1.3 Síntese da Ferrierita

4.2.1.3.1 Região típica – SAR 20 a 30

Os resultados das sínteses realizadas na região de composição da MR mais favorável à formação da FER, conforme definido anteriormente, é apresentado na Figura 26. Verificou-se que na região de mais baixo SAR e OH/SiO_2 (0,1) que o material ainda está amorfo no tempo de síntese analisado. Aumentando a alcalinidade OH/SiO_2 (0,2) a fase MOR foi preferencialmente formada. Com tempo maior de síntese (96hs) a fase amorfa, originou FER e MOR misturadas. O aumento na quantidade de semente de FER inibiu a formação de MOR em parte, contudo a quantidade relativa de FER formada não se alterava.

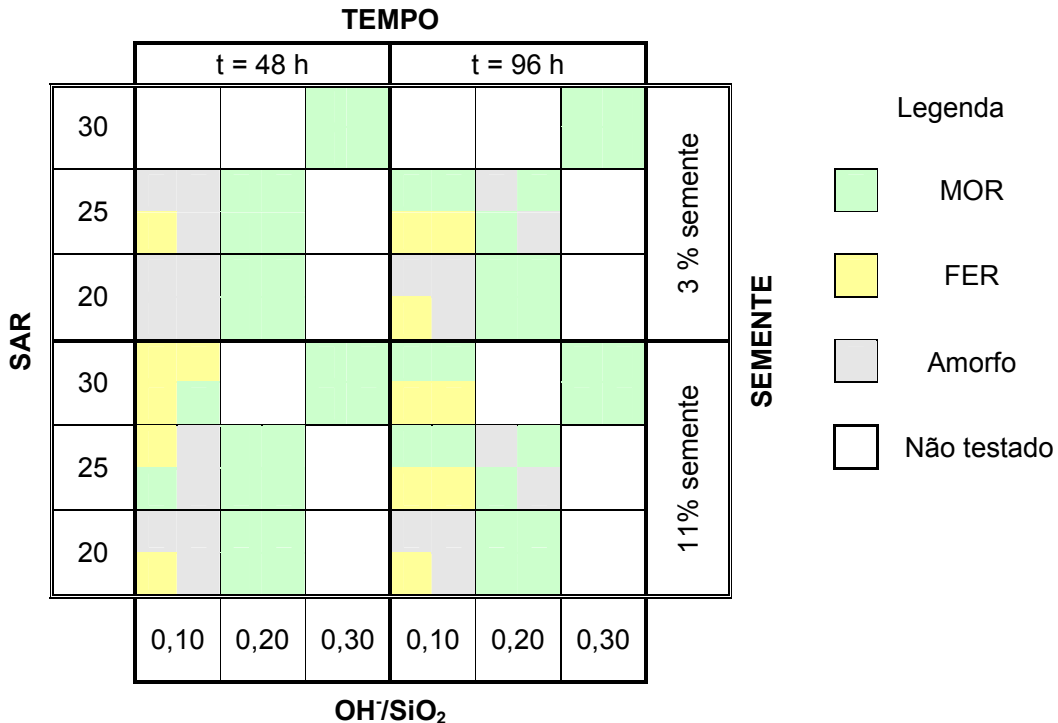


Figura 26 Resultados de síntese na região de SARmr típico

Na Tabela 6, são exibidos os códigos que identificam as amostras nos difratogramas, a letra e, ao lado número da amostra indica reator estático. O resultado de cristalinidade relativa de cada fase é mostrado, note-se que a soma dos valores das cristalinidades, quando há ocorrência de mais de uma fase, não representa a cristalinidade total do produto obtido na reação. O cálculo destas cristalinidades foi feito, considerando os picos mais representativos de cada fase e referenciando-se aos padrões comerciais. Por exemplo, a amostra Z20 apresentou picos de FER que correspondem a 55% da área dos mesmos picos da FER comercial, idem para a fase MOR, porém o material do ponto de vista global não ultrapassa a cristalinidade da fase mais cristalina, ou seja, os 55 % a FER.

Tabela 6. Síntese da FER na região típica

Código amostra	Condições Experimentais				Resultado Qualitativo	
	%Semente	SAR	OH /SiO₂	tempo (h)	Fase	Cristalinidade
Z10e	3	20	0,1	48	Amorfo	0%
Z12e	3	20	0,1	96	FER	26%
Z11e	11	20	0,1	48	FER,MOR	26%, traços
Z13e	11	20	0,1	96	FER	36%
Z18e	3	25	0,1	48	Amorfo, FER	traços
Z20e	3	25	0,1	96	FER, MOR	55%, 39%
Z19e	11	25	0,1	48	FER, MOR	34%, 34%
Z21e	11	25	0,1	96	FER, MOR	53%, 35%
Z30e	11	30	0,1	48	FER, MOR	55%, 35%
Z31e	11	30	0,1	96	FER, MOR	63%, 47%
Z14e	3	20	0,2	48	MOR	89%
Z16e	3	20	0,2	96	MOR	87%
Z15e	11	20	0,2	48	MOR	87%
Z17e	11	20	0,2	96	MOR	85%
Z22e	3	25	0,2	48	MOR	95%
Z24e	3	25	0,2	96	MOR	73%
Z23e	11	25	0,2	48	MOR	84%
Z25e	11	25	0,2	96	MOR	65%
Z35e	3	30	0,3	48	MOR	90%
Z36e	3	30	0,3	96	MOR	75%

Inicialmente observa-se que na região de menor SAR com menor alcalinidade a reação se processa muito lentamente, Nestas sínteses (Z10, Z11, Z12 e Z13) a cristalinidade do material foi inferior, mesmo nas sínteses com 96h, Figura 27. Ao se aumentar o teor de semente de 3% para 11% observou-se uma redução de 50% no tempo para se chegar à cristalinidade de 26% (Z11) quando comparada a síntese

com 3% em 96h (Z12), porém ao se deixar mais 48h a síntese avançou apenas mais 10% (Z13). Em primeira análise a semente parece ser capaz de acelerar as condições associadas ao início da síntese ou à nucleação, porém a medida que a reação avança outros fatores relacionados a cinética podem levar a uma reação muito lenta de modo que não se alcance a cristalinidade desejada no tempo dado a síntese.

Nestas mesmas condições de alcalinidade, o aumento de SAR para 25 e 30, Figura 28 e Figura 29, contribuiu para uma aceleração da síntese, porém, o resultado de cristalinidade global dos materiais ainda é considerada insatisfatória. Além disto apareceu a formação de fase MOR misturada em todas as corridas (Z19, Z20, Z30 e Z31).

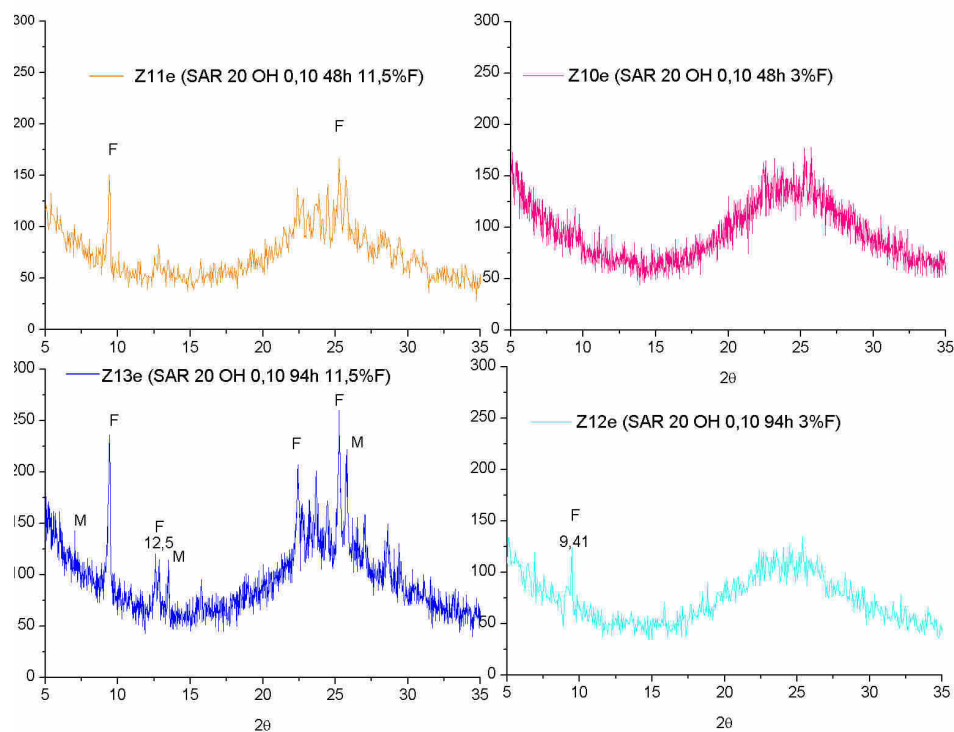


Figura 27 SAR 20, OH/SiO₂ 0,10

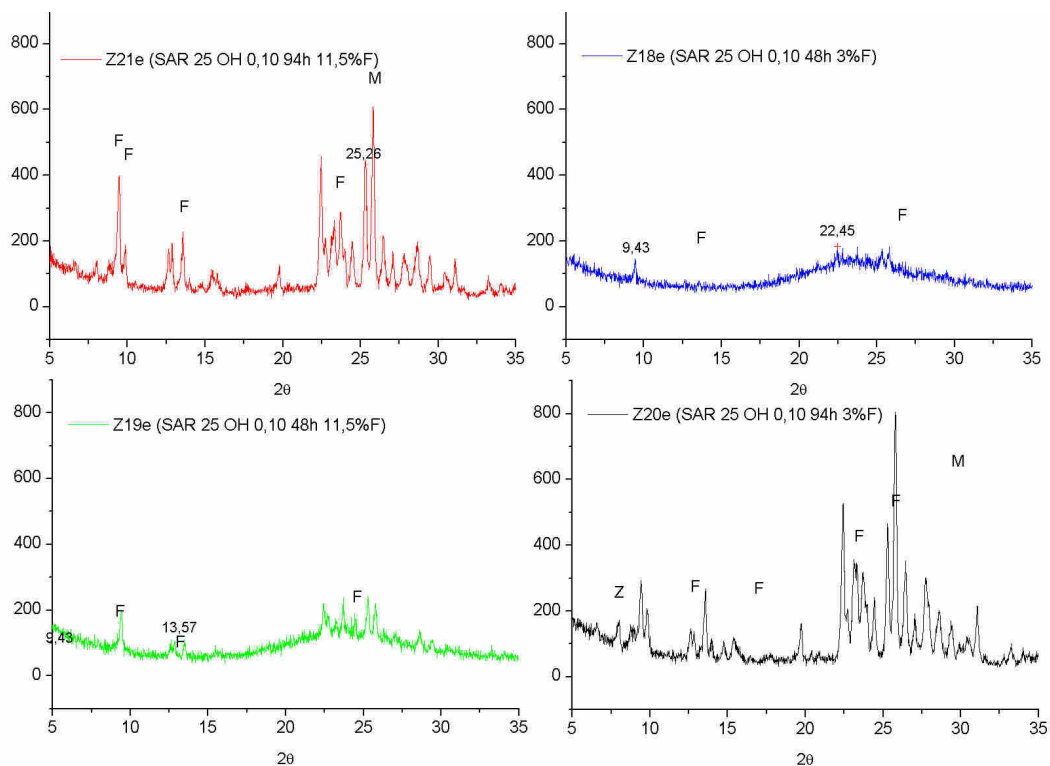


Figura 28 SAR 25, OH/SiO₂ 0,10

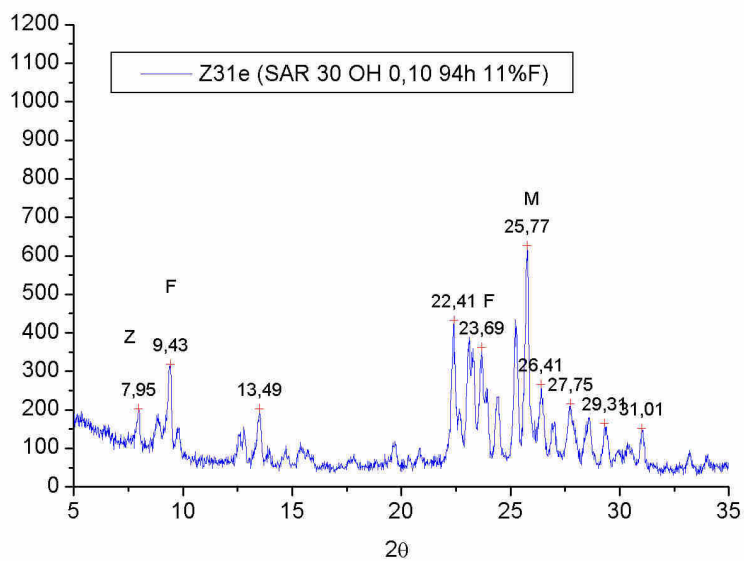


Figura 29 SAR 30, OH/SiO₂ 0,10

O aumento do OH^-/SiO_2 para 0,2, confirma a tendência da literatura da formação preferencial de MOR nesta condição de pH da MR mais alto. Os DRXs apresentam a MOR como fase única em todas as amostras, verificou-se que na presença de mais semente de FER (11%), houve inibição na cristalinidade, sendo a amostra mais cristalina a que utilizava menor teor de semente e menor tempo (48h). Já com 96hs começou haver evidência de perda de cristalinidade, a medida que a reação se processa o pH do licor aumenta de modo que pode favorecer a dissolução das zeólitas formadas no meio reacional.

Os picos correspondentes à semente de FER cristalina não são visualizáveis em nenhuma das amostras. Nestes resultados, mesmo a presença de 11% de semente de FER inibiu a formação preferencial da mordenita, a formação de MOR como, mencionado por diversos autores é muito sensível ao aumento da alcalinidade do meio reacional. Estes resultados confirmam que de fato para a síntese sem outros direcionadores, somente utilizando semente, o crescimento é muito mais sensível ao efeito da alcalinidade do que ao SAR. Devido ao papel dos cátions no balanceamento e ordenamento das espécies em solução. Contudo, pode-se utilizar um SAR desfavorável a formação da MOR para tentar evitá-la, obtendo preferencialmente a fase desejada. Para isto foram testados dois pontos isolados de SAR mais alto, o SAR 45 e o SAR 60, nas mesmas condições, conforme segue.

4.2.1.3.2 Região de (MR) não típica -efeito de aumento de SAR

O aumento do SAR na mistura reacional para 45, como se pode observar da Figura 30, inibe a formação da MOR, porém o material observado após 48hs de síntese ainda está bastante amorfo. Aumentando-se o tempo de síntese para 96hs verifica-se a formação de outras fases como impurezas, inclusive a ZSM-5 foi

identificada pelos picos 7,91 e 23,07, contudo a fase MOR é minoritária confirmando a inibição de sua formação mesmo num tempo maior. Contudo ao transcorrer do tempo de 96hs a fase FER pura não foi alcançada. Aumentando-se ainda mais o SAR para 60 o efeito na inibição é similar, Figura 31.

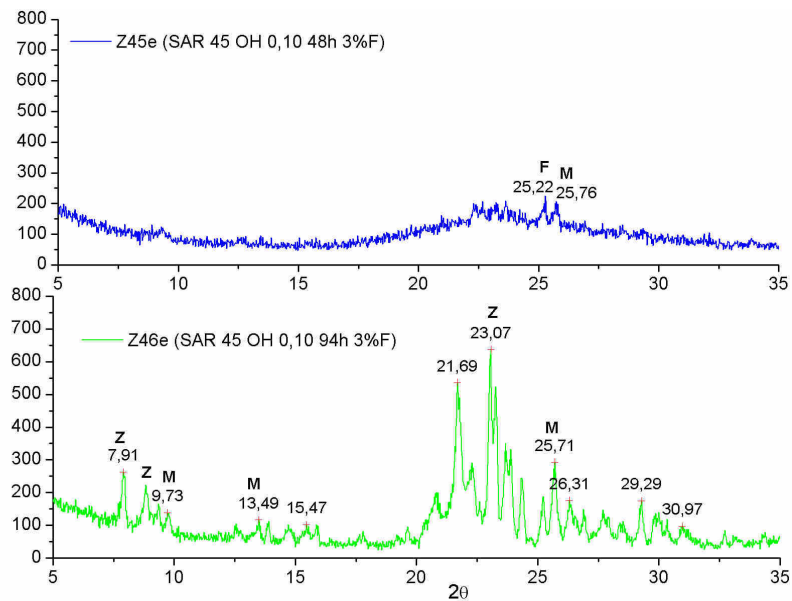


Figura 30 SAR 45, OH/SiO₂ 0,10

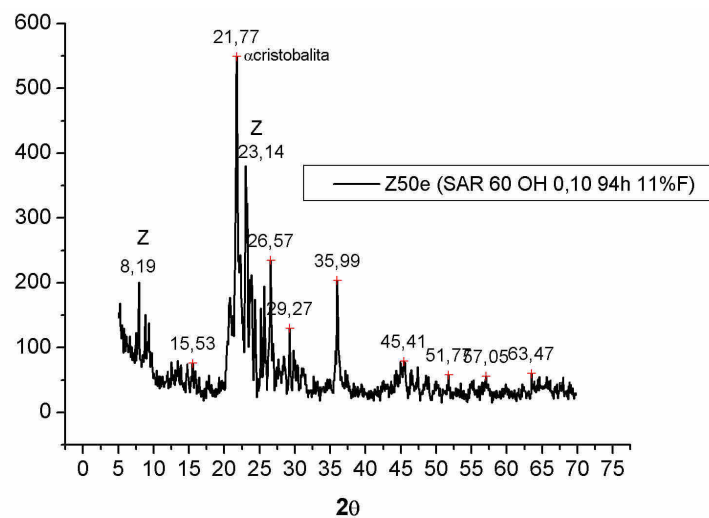


Figura 31 SAR 60, OH/SiO₂ 0,10

4.2.1.3.3 Efeito da agitação

Considerando as evidências experimentais que a agitação acelera a síntese de zeólitas de alta sílica, a princípio por dois motivos: melhora a transferência de massa favorecendo a formação das espécies precursoras, favorece a nucleação por quebra de pontas de cristais maiores que estão crescendo e assim formam-se novos núcleos. Foram então realizados alguns experimentos em pontos chave para verificar este efeito. Selecionou-se para isto a composição com SAR 30 e OH^-/SiO_2 nos extremos 0,1 e 0,3, as sínteses foram realizadas com 3% de semente de Ferrierita, sendo utilizado um reator da marca Parr tipo autoclave com agitação de Carregou-se o reator com 800 g de mistura reacional conforme composição identificada na tabela abaixo.

Tabela 7. Reações de síntese em autoclave agitada

Código amostra	Condições Experimentais				Resultado Qualitativo	
	%Semen- te	SAR	OH⁻ /SiO₂	tempo (h)	Fase	Cristalinidade
Z32a	3	30	0,1	6	Amorfo	
Z34a	3	30	0,1	12	Amorfo	
Z37a	3	30	0,3	6	MOR; FER	25%,50%

As amostras de SAR 30 e OH 0,1 tiveram um perfil de DRX amorfo, não sendo possível detectar nenhuma fase cristalina, a agitação não foi capaz de suprir a deficiência de direcionador catiônico. Como discutido na revisão da literatura, em síntese de alta sílica sem a presença de orgânico os cátions de Na^+ aqui representados pela presença de OH^- , no meio reacional podem mediar a formação das espécies consideradas pré-ordenadas.

Por outro lado, para as amostras de OH^-/SiO_2 no valor de 0,30, os resultados mostraram o maior teor de FER conseguido porém ainda em fase misturada com a MOR, este material também apresentou melhor cristalinidade total. A Figura 32 mostra o DRX da amostra de SAR 30 e OH^-/SiO_2 0,30 em 12 h de síntese. A agitação acelerou a síntese promovendo um produto final mais cristalino em menor tempo, e também favoreceu o crescimento da FER em maior proporção, observa-se que comparativamente a síntese estática em 48 h, Figura 33, que não era detectável a fase FER no material. Considerando que as duas sínteses foram feitas com a mesma mistura reacional preparada previamente, este resultado evidencia que o efeito cinético promovido pela agitação pode alterar o resultado da síntese para as mesmas condições de MR e temperatura.

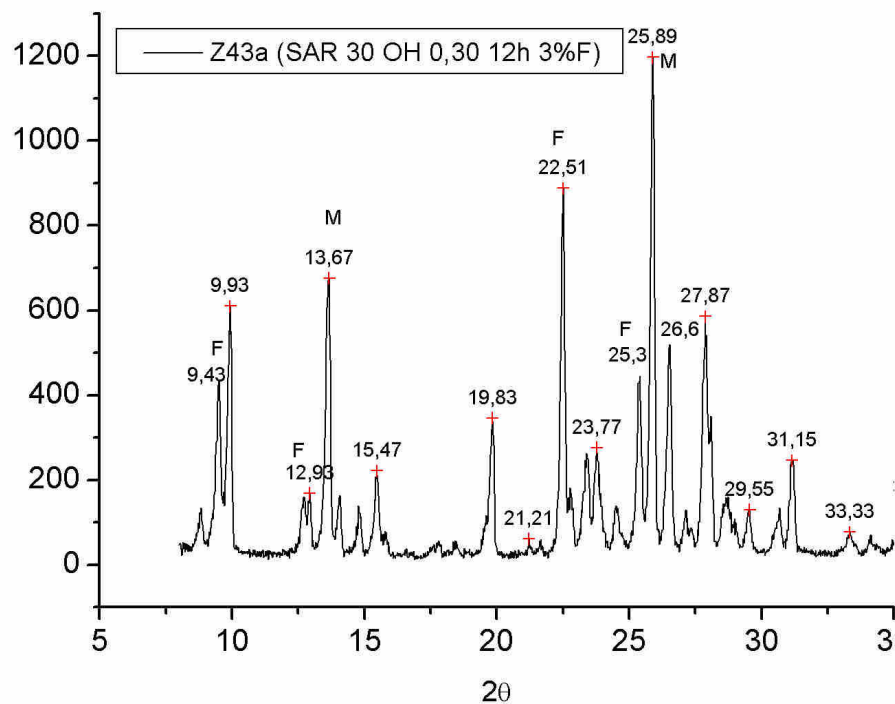


Figura 32 SAR 30, OH^-/SiO_2 0,30 com agitação

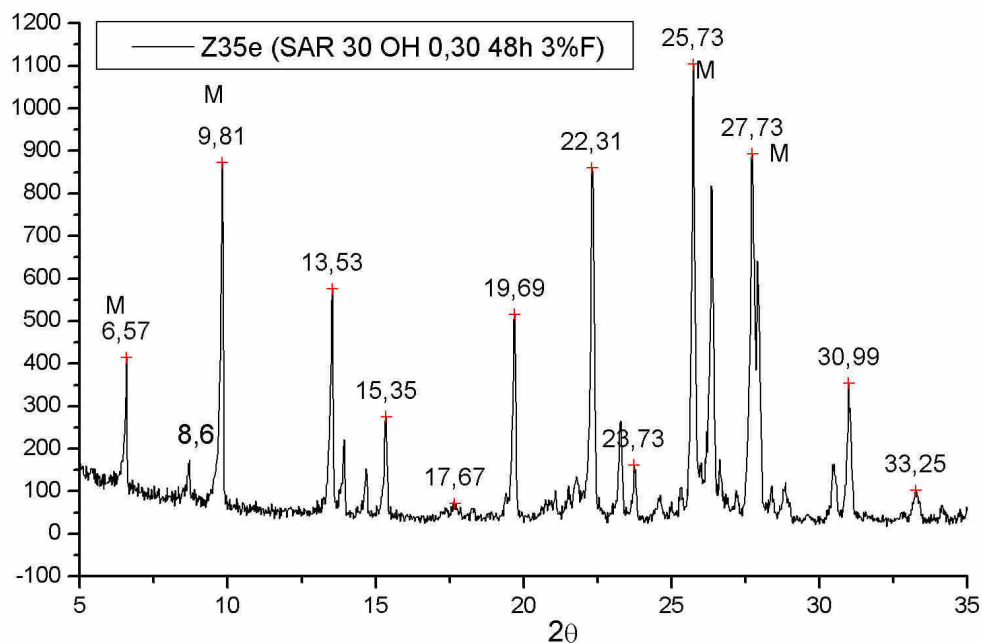


Figura 33 SAR 30, OH/SiO₂ 0,30 estático

4.2.1.3.4 Teste de fator de competição de impurezas

Para obter informações adicionais sobre o crescimento cristalino da fase FER, foi explorado uma mistura reacional de SAR 60, nas condições: SAR_{mr} = 60, OH/SiO₂ = 0.1 e H₂O/SiO₂ = 15), 170°C, 48 h e estático, Figura 34 A. Primeiro, uma pequena quantidade de direcionador orgânico foi colocado na tentativa de aumentar a taxa de cristalização ou estabilizar o cristal. Contudo, a adição de etilendiamina ou de etanol na mistura, para este SAR favoreceu apenas a formação de ZSM-5, Figura 34 C. Mesmo a etilendiamina sendo o mais convencional direcionador orgânico utilizado para obtenção da FER, prevaleceu no resultado obtido o fato do SAR da MR ser desfavorável a síntese. Com a colocação de mais 20% de semente de FER a formação de ZSM-5 foi inibida, porém uma fase impura não identificada foi formada

Figura 34 B. A colocação de 1mol de etanol/SiO₂ também não melhorou o resultado Figura 34 D.

No extremo de alcalinidade mínima OH/SiO₂ de 0,05, foi verificado que nestas condições não ocorreram impurezas mais o produto não é suficientemente cristalino. Figura 35. Este resultado é promissor pois mostra uma condição onde a FER ocorre pura, sendo necessário aumentar a velocidade de síntese para se obter o produto mais cristalino num tempo aceitável.

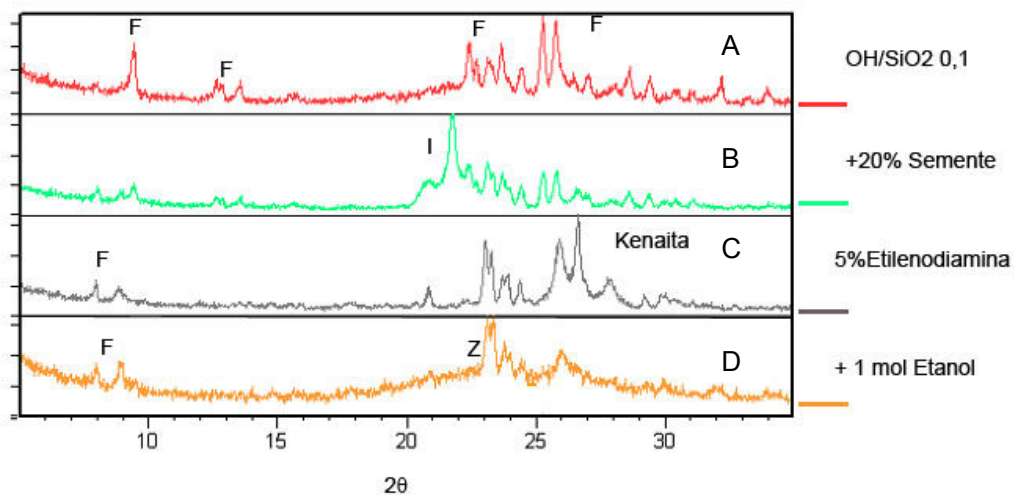


Figura 34 Exploratório: sementes versus direcionador orgânico.

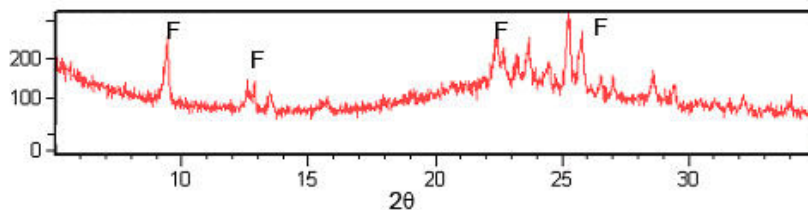


Figura 35 Exploratório: OH/SiO₂ 0,05.

4.2.1.3.5 Discussão dos resultados

Um estudo sistemático de síntese de FER com utilização de semente sólida foi realizado. Nas condições experimentais típicas para FER o uso exclusivo de semente não permite o crescimento puro da fase em nenhuma das condições testadas. Porém puderam ser avaliados alguns fatores termodinâmicos e cinéticos, tais como: composição SAR e alcalinidade, agitação e tempo.

Com o aumento de SAR_{mr} e diminuição de OH/SiO₂ para 0,05-0,10, FER foi observada como única fase cristalina misturada com material ainda amorfo. Isto pode ser atribuído ao fator termodinâmico: da mudança de composição para a faixa onde a MOR não foi favorável.

Observa-se que a reação se desenvolve muito lentamente na região de alcalinidade, OH/SiO₂ 0,1. O aspecto da mistura reacional após a precipitação dos reagentes, era de um gel muito denso como um sólido granuloso. A mistura foi bastante difícil, e embora o gel respondesse a tensão cisalhante do agitador se misturando, ao parar de agitar a mistura o aspecto era de um material altamente viscoso. Podemos especular que alguns fatores ligados a reatividades das espécies participantes e à fenômenos de transporte, entre outros, parecem contribuir para que os sistemas de alta sílica sejam menos reativos, e mais ainda com mais baixo teor de cátions alcalinos. Nas condições de maior razão Si/Al a mistura reacional adquire a consistência de um precipitado de difícil homogeneização, a dificuldade de transferência de massa atrasaria então a pré-ordenação das espécies e a nucleação. Na síntese tradicional de zeólitas com alto teor de alumínio como a A ou a X, as MRs de baixo SAR e alto pH tendem a formar espécies com baixo peso molecular como monômeros e oligômeros, estas espécies em uma solução fortemente alcalina ficam bastante ionizadas de modo que a mistura formada é um gel de certa forma mais

fluido. Em condições iniciais de MR de alto SAR e baixo pH, a situação é mais complexa, pelo aumento da quantidade de espécies de alto peso molecular como silicatos e aluminosilicatos polimerizados, a semelhança é de um gel consistente ou até mesmo “solidificado”, nestas condições é difícil a movimentação das espécies, tornando o período de indução longo. Quanto maior a razão sílica/alumínio da mistura de partida, mais o gel formado se aproximam da condição de sílica pura, tornando-se mais difícil a ionização da sílica. Esta ionização é considerada uma das chaves para o início da pré-ordenação das espécies amorfas. Observa-se que à medida que a reação avança o pH aumenta, evidenciando o momento que o controle de pH passa do precursor (gel) para o produto (sólido). Do ponto de vista termodinâmico, o modelo de equilíbrio de Lowe para sínteses de alta sílica (1983), preconiza a síntese como uma série de pseudo-equilíbrio entre as fases: sólido amorfo/espécies em solução/ sólido cristalino. Conforme a equação abaixo, propõe-se que a relação entre as constantes do produto de solubilidade (K_s) do gel e da zeólita (sólido) funcionam como a força motriz da cristalização, deste modo o ΔG de cristalização será mais negativo (espontâneo) quanto maior a solubilidade do gel no meio, conforme equação abaixo [12].

$$\Delta G = -RT \ln \left(\frac{K_{\text{solução,gel}}}{K_{\text{solução,zeólita}}} \right)$$

A interação positiva na condensação dos monômeros $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ e $[\text{Al}(\text{OH})_4]$, também é outro aspecto relevante, cálculos de modelagem molecular sugerem uma liberação de 27 kcal mol^{-1} , enquanto que a interação da sílica através de espécies monoméricas é energeticamente menos favorável [43]. Por outro lado quanto menos alumínio na MR inicial, mais espécies condensadas de sílica estarão presentes na

composição do gel. Esta polimerização da sílica se dá com a deprotonação pela presença de OH^- num processo que forma espécies ionizadas. A micela de sílica condensada é equilibrada por uma camada de contra-íons de cátions, logo são necessários mais cátions no meio.

Por último, um esforço foi realizado no sentido de criar condições de favorecer as condições para o crescimento: agitação, adição de orgânicos e mais semente foi testado para aumentar a taxa de cristalização. A agitação promoveu o aumento proporcional da fase FER e reduziu o tempo de síntese, contudo a fase MOR continuou prevalecendo. Já a adição de aditivos orgânicos levaram a formação de impurezas não esperadas. O aumento de SAR para a região desfavorável a MOR levou a FER pura porém com baixa cristalinidade.

Como explorado neste estudo, foi verificado que a FER é uma fase cristalina que para ser alcançada necessita contrariar a tendência natural das condições típicas em que naturalmente se esperaria a sua ocorrência. Se tomarmos por base uma FER sintética cristalina, obtida a partir de orgânicos, como esta comercial da Zeolyst que apresenta SAR 20 em sua estrutura, e se considerarmos que uma síntese hidrotérmica costuma ter uma eficiência de conversão de 60 a 80%, em base de SAR inicial na MR e SAR final no produto. Então para se obter uma FER de SAR 20 na pior condição de rendimento, por hipótese 60%, teríamos que partir de uma mistura reacional com SAR de 33 ou cerca de 30. Porém, nestas condição a fase MOR é favorecida quando se tenta acelerar a síntese para torná-la viável, aumentando a quantidade de cátions (fator termodinâmico) no meio, ou quando se promove agitação (fator cinético). Então há necessidade de encontrar um recurso de inibir a formação da MOR, a exemplo de outras zeólitas que são inibidas se ao invés de sódio for utilizado cátion de potássio.

5 CATÁLISE AMBIENTAL

Como parte da motivação em avaliar os materiais obtidos aplicando-os como possíveis catalisadores para decomposição catalítica de NO com hidrocarboneto, apresenta-se a metodologia experimental de preparo das zeólitas com ferro, seguida de sua caracterização e reação catalítica com NO.

Na presença de O₂ NO é rapidamente oxidado à NO₂. A interconversão de óxidos de nitrogênio é relativamente fácil, na Figura 36 estão apresentados alguns valores da constante de equilíbrio (K_p) e do grau de dissociação (α) correspondente a decomposição térmica do NO₂ à NO e à N₂ e O₂ respectivamente, para pressão de 1 atm. O NO é uma molécula endotérmica, do ponto de vista termodinâmico sendo é instável mesmo a temperatura ambiente, porém a alta energia de dissociação faz com que não seja possível a sua decomposição em N₂ e O₂ em temperatura menor que 825K [44]. Logo para abatê-lo em condições de temperatura baixa é necessário uso de um catalisador.

T (K)	NO ₂ →NO+1/2 O ₂		NO ₂ →1/2 N ₂ +O ₂	
	K _p	α	K _p	α
298	7.23×10 ⁻⁷	1.69×10 ⁻³	9.14×10 ⁸	6.3×10 ⁻⁸
400	2.53×10 ⁻⁴	3.15×10 ⁻²	3.32×10 ⁷	1.7×10 ⁻⁸
500	8.00×10 ⁻³	1.70×10 ⁻¹	4.65×10 ⁶	1.2×10 ⁻⁷
600	8.09×10 ⁻²	4.87×10 ⁻¹	1.26×10 ⁶	4.6×10 ⁻⁷
700	4.22×10 ⁻¹	8.77×10 ⁻¹	4.90×10 ⁵	1.2×10 ⁻⁶
800	1.47	9.55×10 ⁻¹	2.50×10 ⁵	2.3×10 ⁻⁶

Figura 36 Valores da constante de equilíbrio e do grau de dissociação [44]

As Fe-zeólitas são forte candidatas, conforme mencionado em diversos estudos da literatura. Como parte de aplicação ambiental as zeólitas presentes neste estudo: a MFI, a MOR, FER serão avaliadas em modificação com ferro.

5.1 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1.1 Preparação de zeólitas com Ferro

As amostras selecionadas de zeólitas selecionadas serão submetidas à modificação com ferro. O alvo é a colocação de espécies de Fe(II), pois estas são consideradas as ativas para a oxidação do NO a NO₂ na presença de hidrocarbonetos. Quanto a escolha do método de troca-iônica, baseou-se no trabalho de Pieterse et al. [20], que avaliaram o preparo de catalisadores de Fe-zeólitas por diferentes métodos, entre eles a troca-iônica em solução, e o método de vapor sublimação/deposição desenvolvido por Sachtler et.al [41]. O estado da arte na metodologia de troca-iônica com Fe sobre zeólitas foi discutido sob diversos aspectos tais como: pH, tempo de processo, ordem de adição, influência do íon precursor, lavagem, pós-tratamento, e topologia da zeólita. Os autores concluem que o método de troca-iônica via úmida é favorecido pela facilidade de manuseio, combinada com alta atividade catalítica e boa estabilidade térmica dos catalisadores assim preparados aplicados às condições do teste. E enfatizam que o pH da solução de suspensão do sal de ferro é um fator chave para alcançar a alta atividade. Embora que o máximo de troca em geral conseguida por via é a ocupação de 50% dos sítios disponíveis para troca. [20]

Para troca-iônica via úmida foi escolhido o FeSO₄.7H₂O, para manter os aspecto ambientalmente correto do trabalho, não se achou conveniente produzir catalisadores para abatimento de NO_x gerando NO_x durante o seu preparo, como ocorre com a utilização de sais de nitrato.

As amostras de zeólitas escolhidas foram: as obtidas por síntese MOR e FER/MOR e as comerciais FER e MFI. A zeólitas FER e a MFI, Zeolyst e Sentex respectivamente, na forma ácida. As zeólitas sintetizadas foram previamente tratadas

por troca-iônica com sulfato de amônio em solução a 12,8 % e levadas a sua forma ácida por calcinação a 500 °C por 2 h.

Para preparo da solução aquosa contendo Fe^{2+} , foi utilizado cristais de sulfato ferroso. O sulfato ferroso é oxidado em contato com ar, por isto o mesmo foi cristalizado a partir de ferro metálico antes do preparo da solução. Foi preparada uma solução 1M de FeSO_4 com o pH ajustado para 1,5 para prevenir a oxidação. [45]

Quanto ao controle do pH da solução durante o preparo, considera-se o fato conhecido de que cátions monovalentes podem ser mais facilmente trocados dentro de uma zeólita do que cátions di- ou tri- valentes, porque a carga positiva terá que ser balanceada por íons que estão espacialmente distantes na rede da zeólita. De modo que, a hidrólise de íons multivalentes, como o Fe^{2+} à espécies monopróticas como oxo-íons ou hidroxio-íons, como $\text{Fe}(\text{OH})^+$, favoreceria à troca mais próximo do limite máximo que de $\text{Fe}/\text{Al}=1$. Estas espécies, $\text{Fe}(\text{OH})^+$, só podem existir em uma estreita faixa de pH. Existe neste ponto uma dificuldade em se saber a acidez real dentro da zeólita, o que também é influenciado pelo histórico da síntese, e o pH ideal para preparação via úmida das Fe-zeólitas [46] e [47].

Para a troca-iônica das amostras foi utilizado de 10-30 g de zeólita seca. O material foi suspenso diretamente sobre a solução de sulfato ferroso. A solução foi calculada previamente para cada amostra de zeólita de modo a exibir um teor em excesso de 300% de íons Fe^{2+} em relação ao máximo de troca disponível para cada zeólita. Valor teoricamente calculado pela relação de $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$, calculado pelo SAR da zeólita. O processo de troca-iônica foi realizado sob agitação e em temperatura constante de 80°C por 24hs. A suspensão final foi filtrada à vácuo e o pH do licor medido. O filtrado foi lavado com cinco vezes o volume de água do licor da filtração ou pelo menos 1000 ml de água destilada e deionizada. O material foi então posto a

secar por uma noite em estufa. E finalmente calcinado sob fluxo de 30ml/min N₂ por 2hs.

5.1.2 Caracterização

A análise do material obtido por troca-iônica com ferro, compreendeu uma parte analítica para caracterização quantitativa do material e avaliação de suas propriedades catalíticas

5.1.2.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A determinação quantitativa de ferro como óxido total pode ser realizada pelo método de fluorescência de RX (FRX). Utiliza-se um espectrômetro de fluorescência de raios-X que determina quantitativamente os elementos presentes em uma determinada amostra. Isto é possível através da aplicação de raios-X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes raios-X emitidos por um detector. As análises de FRX foram realizadas em um aparelho Rigaku modelo RIX 3100.

5.1.2.2 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de DRX foi aplicada com o objetivo de avaliar a cristalinidade dos catalisadores após a troca-iônica, isto porque os catalisadores foram trocados com Ferro em pH baixo para prevenir a oxidação e calcinados previamente para limpar a superfície. Sabe-se que a diminuição da cristalinidade tende a diminuir a área superficial do catalisador e conseqüentemente sua atividade

Utilizou-se o equipamento RIGAKU modelo Miniflex, utilizando radiação CuK α (1.540 Å), disponível no NUCAT. O pó foi colocado em porta amostra solto.

5.1.2.3 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta é uma análise microestrutural que permite observar a morfologia dos cristais formados. As análises foram realizadas em equipamento da JEOL modelo JSM 6460LV.

5.1.2.4 Espectroscopia no Infravermelho (IR)

A técnica permite investigar a estrutura zeolítica pelas vibrações da rede cristalina e de moléculas adsorvidas na mesma. Distinguem-se em bandas características as vibrações da rede dos tetraedros interno e externos; a vibração dos cátions, das espécies fora da rede e dos grupos OH. Atribuem-se a região que vai de 1150 à 1050 cm^{-1} às vibrações dos poros abertos. A banda devido aos grupos hidroxila, conectados a zeólita, são considerados os mais importantes, e são divididos em: silanóis de terminação (3740 cm^{-1}), grupos hidroxila de sítios defeituosos (3720 cm^{-1}); OH^- fora da rede cristalina (3680 cm^{-1}), grupos compensado por cátions multivalentes ($3580\text{-}3520 \text{ cm}^{-1}$) e OH em ponte como $\text{Al}=\text{(OH)}\equiv\text{Si}$ com caráter ácidos de sítio de Brønsted ($3600\text{-}3650 \text{ cm}^{-1}$), sendo que 3600 cm^{-1} . A presença de água como adsorbato é tipicamente evidenciada pela banda à 1640 cm^{-1} [48].

Foram realizados dois tipos de análises por infravermelho: 1) análise estrutural em pastilha de KBr para verificação do efeito da troca-iônica e 2) análise de espectro de IR após adsorção de NO a temperatura ambiente para identificação dos tipos de sítios onde o Fe estaria inserido na zeólita, bem como sua forma ativa.

Para a análise estrutural foram tomadas de 1 a 2 mg de zeólita previamente calcinada das amostras antes e depois da troca-iônica com ferro. A seguir, misturou-se com 300 mg KBr e por prensagem foi formada a pastilha. A varredura foi realizada na região de 400 a 4500 cm^{-1} , onde se encontram as bandas

características de zeólitas. Utilizou-se um equipamento Perkin-Elmer 2000 FT-IR com uma resolução de 4 cm^{-1} .

5.1.2.5 Espectroscopia no Infra-vermelho com Adsorção de NO

A técnica consiste em utilizar o NO como sonda, e analisar o espectro de absorvância no infra-vermelho na região adequada. Os óxidos de nitrogênio interagem distintamente com cada tipo de sítio catiônico na zeólita gerando bandas de vibração características que pode ser analisadas. Inclusive com distinção do modo de adsorção química e/ou física.

Para a análise foi utilizada pastilha auto suportada prensada, com massa de 13 a 18 mg antes da secagem em fluxo de Hélio (50 mL/min) a 450°C por 2,5h. A pastilha era acondicionada em recipiente de material invisível ao espectrômetro, ficando em atmosfera isolada com Hélio. Após o condicionamento a amostra era resfriada e feita a verificação do nível de energia inicial. Em seguida, submetia-se ao processo de adsorção com NO à 20 ml/min por 10 min. Feito isto era medido o espectro na região de $4500\text{ a }450\text{ cm}^{-1}$. Depois a amostra era novamente purgada com He à 50 ml/min por 15 min à temperatura ambiente para remoção do NO fisissorvido e realizada nova leitura nas mesmas condições. Todo o processo de adsorção, dessorção e leitura foram realizados na temperatura ambiente.

5.1.2.6 Redução à Temperatura Programada com Hidrogênio (RTP- H_2)

O método de redução à temperatura programada, ou TPR pela sigla em inglês derivada de Temperature Programmed Reduction. Fundamenta-se na medida do consumo do agente redutor associada com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada. Em sua variante mais convencional a técnica

utiliza uma mistura gasosa de hidrogênio em gás inerte como agente redutor, o que permite a medida do consumo de H₂ mediante um detector de termcondutividade. Esta técnica permite o estudo da distribuição de espécies presentes em uma amostra e seus mecanismos de redução. A distribuição das espécies metálicas pode ser estudada através da relação do esquema de redução obtido, com a presença de diferentes espécies redutíveis na amostra. Com respeito a Ferro-Zeólitas pretende-se identificar a presença de oxo-íons de Fe ou óxidos de ferro (Fe_xO_y) fora da rede.

Para a realização das análises de RTP-H₂, utilizou-se uma unidade dedicada à este propósito disponível nos Laboratórios do NUCAT, dotada de forno com programador de temperatura e detector de termcondutividade acoplado à um computador para aquisição dos dados.

Os catalisadores selecionados foram previamente calcinados sob fluxo de N₂ a 500 °C por 2h. Estes foram submetidos à um condicionamento *in situ* antes da análise, com uma corrente gasosa de He à 500 °C por 120 min e resfriada também sob fluxo de hélio até temperatura ambiente. Este procedimento visava remover toda a água e limpar a superfície do catalisador. Em seguida iniciava-se o programa de aquecimento até 1000°C sob fluxo de 5 % H₂/Argônio (30ml/min.) com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

5.1.3 Avaliação Catalítica

A atividade catalítica dos catalisadores: FeMFI, FeMOR e FeFER/MOR, em redução de NO com propano sobre atmosfera oxidante foi avaliada. Os testes catalíticos foram realizados na Unidade NO_x do NUCAT/UFRJ, que consiste de reator acoplado em linha à equipamento de cromatografia gasosa, espectrômetro de massas e/ou analisador de gases por célula eletroquímica. O fluxo contínuo dos gases é

medido na saída passando pelos analisadores disponíveis. A alimentação do reator com reagentes seguiu a proporção de molar medida por v/v, em balanço de He, com: 0,2% de NO, 3% de O₂ e 0,2 % de propano.

O cromatógrafo Varian modelo CG3900 com coluna Pora bond e Peneira Molecular 5A foi utilizado. Inicialmente foi feita calibração com todos os gases da reação e os prováveis produtos da mesma. Os gases usados foram: NO, NO₂, N₂, N₂O, C₃H₈, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆ e C₂H₄ todos em balanço de He. Como resultado da calibração verificou-se que embora o sistema estivesse apto a separar o NO, ao se colocar o O₂ na proporção do teste catalítico, com muito excesso, havia sobreposição de picos mesmo sob criogenia de 150°C. Por isto o NO não foi mensurado por cromatografia e sim pelo método de célula eletroquímica. A rigor os resultados de medição de N₂ pelos difratogramas não serão utilizados quantitativamente, pois devido ao grande excesso de O₂ na reação há uma perda de sensibilidade com relação ao N₂. Considerando que o O₂ estava a 3% e o NO com 0,2%, frações v/v, e que uma fração de 30% de conversão sobre 0,2% de NO representava 0,06% de N₂ frente a 3% de O₂.

A utilização do espectrômetro de massas Balzer Prisma foi feita como auxiliar para acompanhamento contínuo da reação, contudo a quantificação por massas não é possível devido a coincidente fragmentação dos reagentes e produtos da reação catalítica.

Antes da corrida, o catalisador era condicionado para remoção de água e outras moléculas adsorvidas, com fluxo de Helio a 30 ml/min, o material é aquecido à 150°C por 1h e depois re-calcinado à 500°C por 2h, seguido de resfriamento até 30°C, mantido por um tempo (mínimo de 30 minutos) para estabilização e uniformização da corrida. Durante o teste catalítico variou-se a temperatura de 250°C, 300°C e 350 °C para avaliação do efeito sobre a reação. Antes da mudança de temperatura foi feita

uma limpeza com fluxo de He de 100 ml/min por 10 minutos e depois o catalisador foi estabilizado na nova temperatura por 30 minutos, antes de receber a corrente com reagentes.

Para os cálculos foram utilizadas as seguintes equações:

(1) Conversão de HC = $[(\text{HC inicial} - \text{HC final}) / (\text{HC inicial})] \times 100\%$

(2) Seletividade a CO₂ = $[\text{mol de propano a CO}_2 / \text{mol de propano consumido}] \times 100\%$

(3) % NO_x abatido = $[(\text{NO} + \text{NO}_2)_{\text{saida reator}} / \text{NO}_{\text{carga}}]$

No início dos testes catalíticos a composição da mistura gasosa era analisada, e os dados obtidos utilizados como referência.

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras selecionadas daquelas obtidas por troca-iônica foram caracterizadas e avaliadas quanto às propriedades catalíticas. Neste sub-capítulo se apresentam detalhes da execução dos preparos, e os resultados das caracterizações e da avaliação catalítica.

5.2.1 Troca-iônica com Fe(II)

A troca-iônica realizada em meio aquoso contendo Fe(II), apresentou grande sensibilidade a oxidação. Observou-se variação no pH final do licor, e na sua coloração. A cor se apresentou mais amarelada a medida que o pH da suspensão ficou superior a 2,0, como na Figura 37. Este parâmetro como citado na literatura é importante para controle das espécies de ferro que serão inseridas na zeólita.

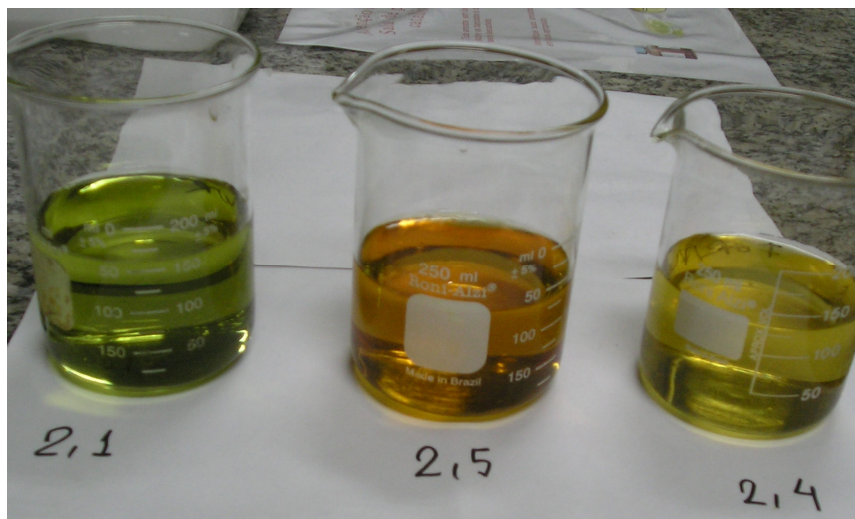


Figura 37 Aparência e pH do licor do filtrado após a troca-iônica.

Como é desejado que o ferro esteja presente como Fe(II) e não se utilizou atmosfera inerte, o pH abaixo de 2,0 torna-se fundamental para a prevenção da oxidação pelo oxigênio do ar. Porém é difícil este controle, pois se o pH estiver muito

baixo poderá ocorrer a destruição da estrutura zeolítica com perda de cristalinidade. Durante a troca-iônica houve um ligeiro aumento do pH da solução de sulfato ferroso, o que ocasionou algumas amostras trocadas apresentarem um aspecto visual da presença de Fe (III), como mostrado na Figura 37, com tonalidade variando de amarelo claro ao alaranjado forte. Na Tabela 8 são expressos os nomes das amostras, o pH do licor filtrado e o seu aspecto visual após a secagem em estufa.

Tabela 8. Amostras de Fe-zeólitas preparadas

Nome	pH licor	Aspecto do sólido
Fe-MOR 001	pH<0,75	Branco
Fe-MOR 002	pH 1,8	Branco com alguns pontos amarelo claro
Fe-MFI 001	pH 0,75	Branco
Fe-MFI 002	pH 1,9	Branco
Fe-FER 001	pH 1,7	Cinza, como a comercial
Fe-FER 002	pH 2,1	branco
Fe-FER-MOR 001	pH 2,4	Amarelo claro
Fe-FER-MOR 002	pH 2,5	Amarelo ocre
Fe-FER-MOR 003	pH 1,9	branco

Como critério de escolha, optou-se por escolher das amostras obtidas, aquelas que não apresentava coloração amarelada, por ser esta uma evidência visual da presença de Fe(III). Nestas amostras o aspecto visual do sólido trocado era idêntico ao mesmo material antes da troca. Isto não significa que não há óxido de Fe (III), mas demonstra que este se estiver presente, encontra-se em menor quantidade.

5.2.2 Caracterização das amostras

5.2.2.1 Composição química por fluorescência de raios X

Os resultados exibem os valores percentuais em base seca da presença de Al, Si, Na e Fe como seus respectivos óxidos. As quantidades de cada óxido são mostradas na Tabela 9. Foram analisadas, além das amostras preparadas por troca-iônica, as amostras comerciais de FER, de MFI e a amostra sintetizada previamente de cristal misto FER/MOR escolhida da etapa anterior.

Tabela 9. Tabela de resultados de FRX

	SAR	Al₂O₃	SiO₂	Na₂O	Fe₂O₃	Fe	Al	Fe/Al	Fe
Amostras	mol	% g	% g	%	% g	mol	mol	mol	% g
MOR	17,78	8,70	91,01	0,02	0,01	0,00	0,17	0,00	0,01
Fe-MOR3	18,87	8,01	88,82	0,03	3,2	0,04	0,16	0,26	2,25
MFI	27,15	5,86	93,60	0	0,05	0,00	0,11	0,01	0,04
Fe-MFI2	28,19	5,62	93,21	0	0,75	0,01	0,11	0,09	0,53
FER	20,02	7,81	91,90	0,12	0,05	0,00	0,15	0,00	0,04
Fe-FER2	20,51	7,62	91,90	0	0,38	0,00	0,15	0,03	0,27
H-FERMOR4	17,97	8,64	91,21	0	0,01	0,00	0,17	0,00	0,01
Fe-FER/MOR4	15,89	9,31	86,96	0	3,74	0,05	0,18	0,26	2,62

Conforme observado da tabela, as mostras de menor SAR apresentaram maior teor de ferro, isto concorda com o fato de cada mol de Alumínio na rede necessitar de um mol de prótons para manter a carga neutra gerando os sítios catiônicos, espera-se que as zeólitas de maior SAR terão menor teor de Fe por terem menos necessidade de carga. Observa-se que o maior teor de Fe/Al foi obtido para as amostra que contem MOR, tanto pura quanto misturada com FER com uma concentração de Fe₂O₃ de 3,2% e 3,75 % respectivamente. Além da maior quantidade de sítios disponível estas amostras teoricamente possuem aberturas de poros

maiores, como descrito na revisão. Das três zeólitas a mordenita apresenta o maior diâmetro de poro. O resultado de 0,09 para MFI está abaixo dos valores obtidos pela troca-iônica via úmida encontrada na literatura, Melián-Cabrera et. al. conseguiram 0,49 de Fe na MFI e 0,44 na FER com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ [49] e Pieterse et. al. obtiveram 0,35 de Fe/Al na ZSM-5 com FeSO_4 [20].

A FER comercial foi a que obteve menor valor de Fe após troca-iônica, isto pode ter sido consequência da morfologia dos poros, o menor tamanho interno dificulta o acesso das espécies aquosas de ferro aos sítios catiônicos, ou ainda ocasionados pelo histórico de sua síntese, sabe-se que não há síntese comercial desta sem orgânicos, embora estando na forma ácida, o material poderia conter traços de direcionador orgânico obstruindo seus poros.

5.2.3 Difratoograma de Raios X (DRX)

As figuras de 38 a 41 apresentam o difratograma de raios X das amostras antes e depois da troca-iônica, e área média calculada nos picos de menor influência da água intracristalina, em torno de $20-28^\circ$ (2θ). O houve ligeiro aumento na cristalinidade relativa das amostras submetidas à troca-iônica com ferro em condições de pH baixo, mostrando que a integridade estrutural da zeólita foi mantida. Nos difratogramas não foi possível detectar íons de Ferro como óxidos cristalinos, tais como hematita, ou magnetita [50].

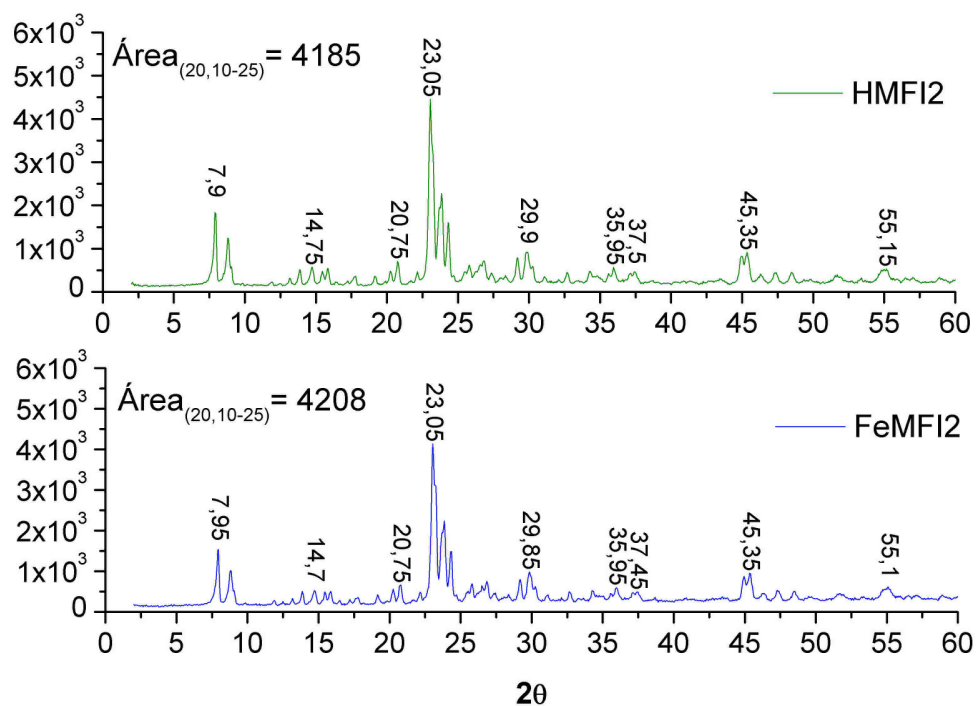


Figura 38 Difratoograma de Raios X: H-MFI e Fe-MFI.

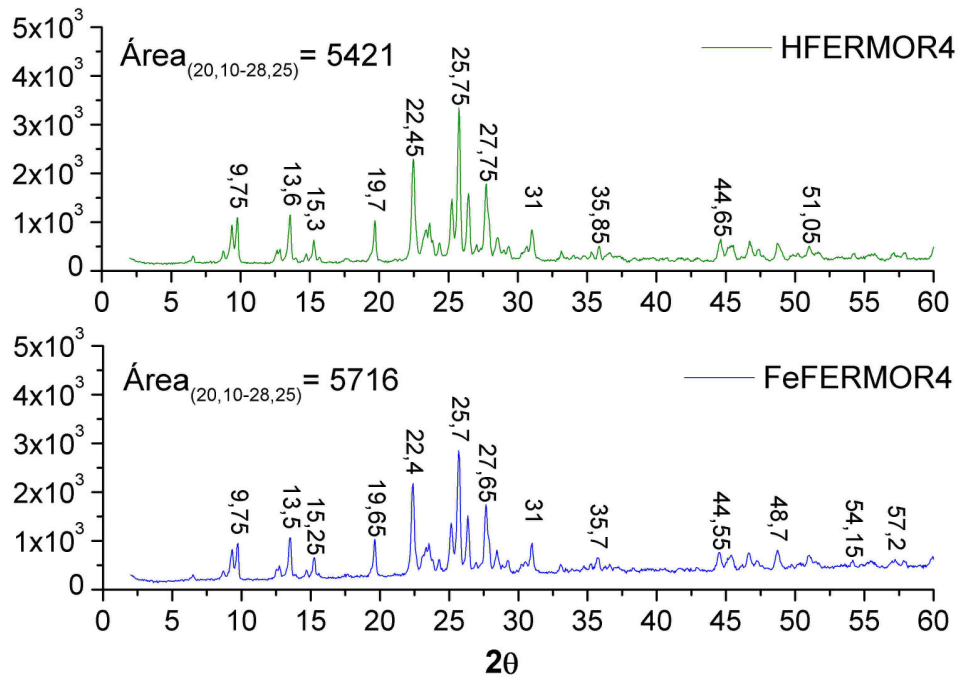


Figura 39 Difratoograma de Raios X: H-FERMOR4 e Fe-FERMOR4.

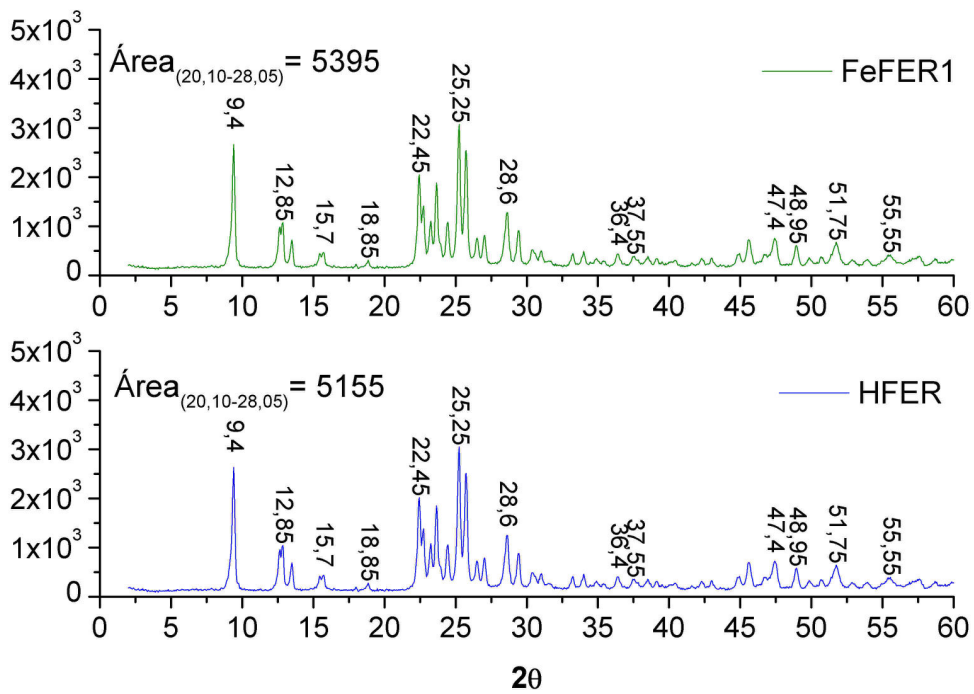


Figura 40 Difratoograma de Raios X: H-FER e Fe-FER.

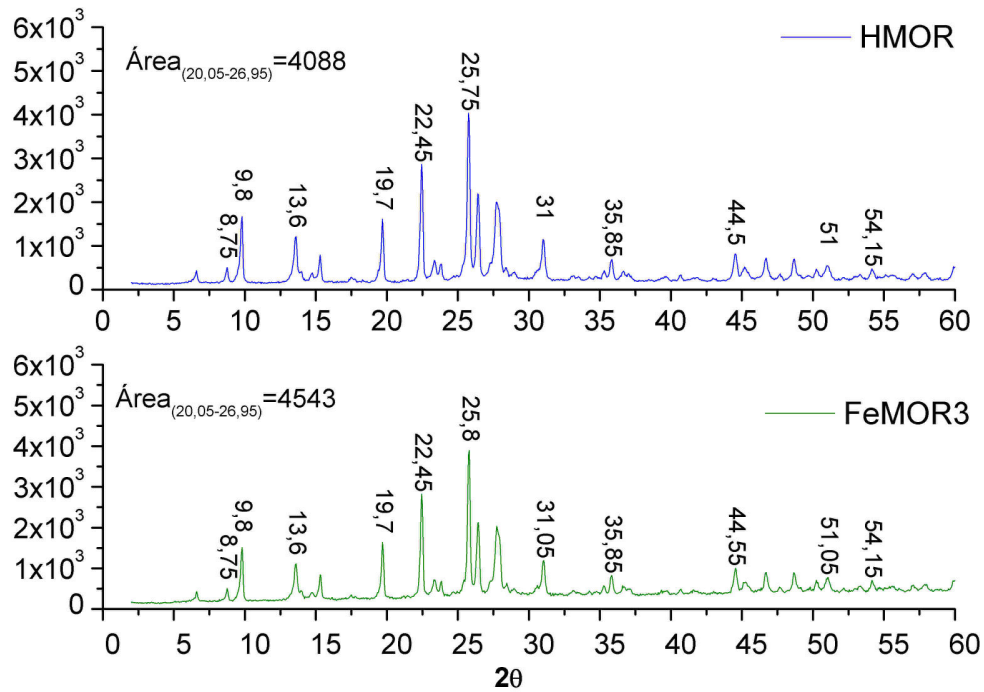


Figura 41 Difratoograma de Raios X: H-MOR3 e Fe-MOR3.

5.2.4 Resultado de MEV

Apresentam-se a seguir, os resultados de MEV das zeólitas da amostra Z43 após troca-iônica é mostrado na Figura 42 . A evidência a presença de cristais das duas fases MOR e FER. O cristal de MOR é mais alongado e enquanto o cristal de FER exibe um aspecto mais hexagonal e achatado.

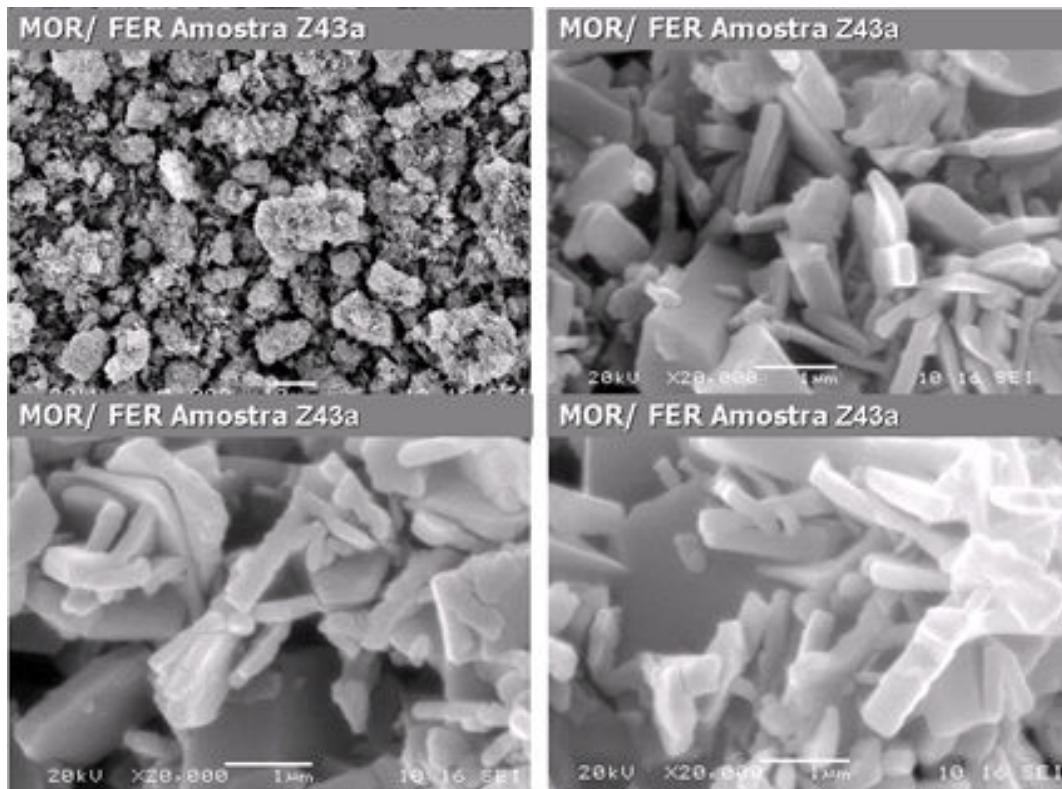


Figura 42 MEV da amostra Z43a após troca-iônica - Fe-FER/MOR-3

5.2.5 Espectro de Infravermelho

Os espectros de infravermelho para análise estrutural das amostras antes e depois da troca-iônica, são apresentados nas Figuras 43 a 46. Observa-se como principal efeito da presença do Ferro nas amostras é uma redução das bandas quantitativa na região que representa a presença de sítios ácidos de Brønsted de 3740 a 3600 cm^{-1} . Vê-se dos gráficos que as amostras Fe-MOR3 e Fe-FERMOR4 que contem maior teor de ferro foram mais afetadas pela ocupação do Fe pelos sítios protônicos. O resultado concorda com o de Lobree et. al. que investigou a região de vibração de hidroxilas no infravermelho para Fe-ZSM-5 em várias concentrações de Ferro [54].

Houve também significativa redução na intensidade das bandas de 1150 à 1050 cm^{-1} atribuída às vibrações dos poros abertos o que pode indicar que o ferro ou espécies de óxido passaram a ocupar estes canais. Verifica-se também pico relativo à água adsorvida em 1640 cm^{-1} , mesmo tendo sido feita calcinação prévia das amostras, evidenciando a necessidade uma secagem em linha para melhores resultados, o que não é disponível no equipamento utilizado.

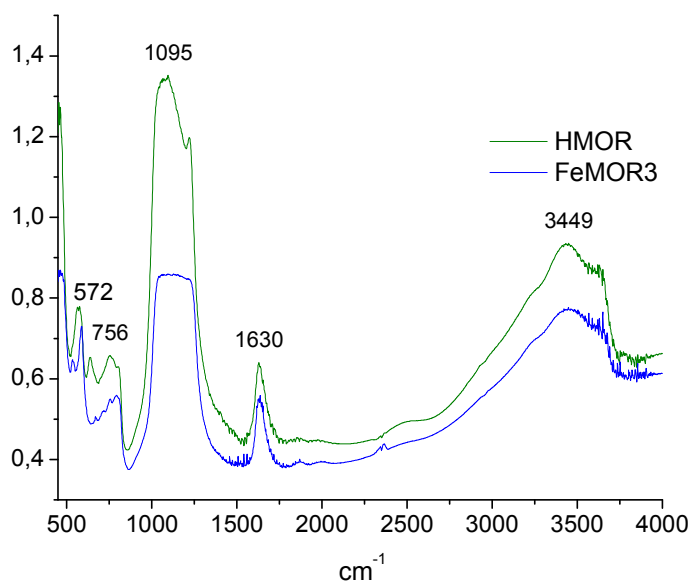


Figura 43 Espectro no Infravermelho: MOR em KBr

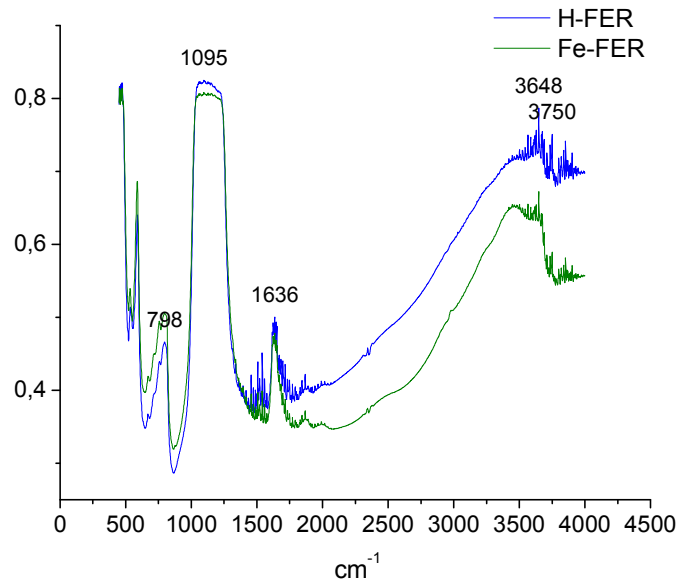


Figura 44 Espectro no Infravermelho: FER em KBr

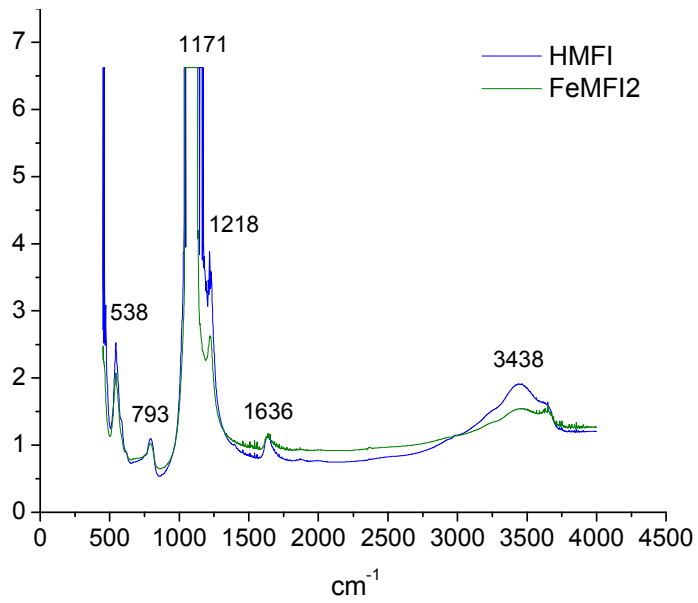


Figura 45 Espectro no Infravermelho: MFI em KBr

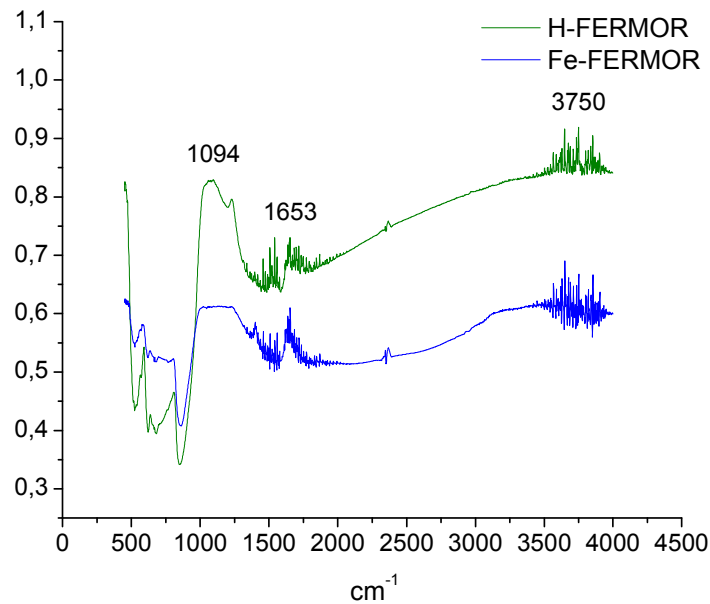
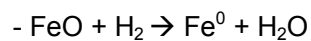
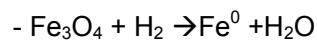
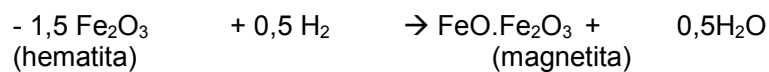


Figura 46 Espectro no Infravermelho: FERMORI em KBr

5.2.6 Redução à Temperatura Programada com Hidrogênio (RTP-H₂)

Segundo Pieterse et. al., para amostras Fe-ZSM-5, a hematita, Fe₂O₃ tem um pico fino a 380 °C e um largo aproximadamente a 700 °C correspondente a redução de Fe₂O₃ (hematita) à Fe₃O₄ (magnetita). A redução a Fe⁰ passa pela redução do FeO, com um ombro no pico máximo de redução que provavelmente se atribui ao FeO. [20]. As seguintes reduções são possíveis:



O perfil de TPR de H₂ obtido é apresentado na Figura 47, onde se observa que a amostra de Fe-FER, com menor teor de ferro, foi a que apresentou um perfil de

redução mais característico da presença de espécies de Fe(II) com pico máximo de 844 °C. A Fe-MOR3, amostra com mais ferro apresentou um perfil bem largo em torno de 400°C e depois um mais fino à 790°C evidenciando a presença de espécies de Fe(III) como óxido mássico. A amostra sintetizada, também apresentou um perfil largo em 400°C e depois um sinal invertido, atribuído a menor estabilidade térmica deste material, frente aos outros, com uma evidência de liberação de água durante o TPD, este foi confirmado pela realização de um TPR de H₂ acoplado ao espectrômetro de massas, de onde se verificou um pico de água correspondente ao pico negativo do TCD. Referencias relacionadas [20], [41], [45][45] e [54].

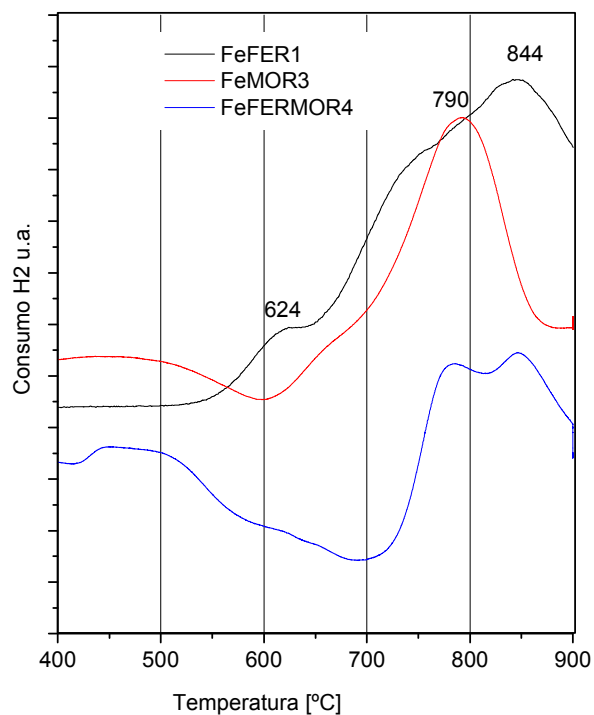


Figura 47 Perfil de TPR de Fe-Zeolitas

5.2.7 Dessorção de NO à temperatura programada (TPD)

O perfil de TPD para a m/e 30, correspondente a principal massa detectável por este método para o NO, das amostras contendo ferro é apresentado na Tabela 10, Figura 48. A análise das massas: m/e 46 (NO₂), m/e 44 (N₂O) m/e 32, O₂ e m/e 28 N₂ foram acompanhadas para verificar a ocorrência de desproporção, dissociação e/ou decomposição direta do NO. Não foi observado as massas 32, e 46 em nenhuma das análises. O gráfico para a m/e 30 é mostrado na Figura 48, a seguir.

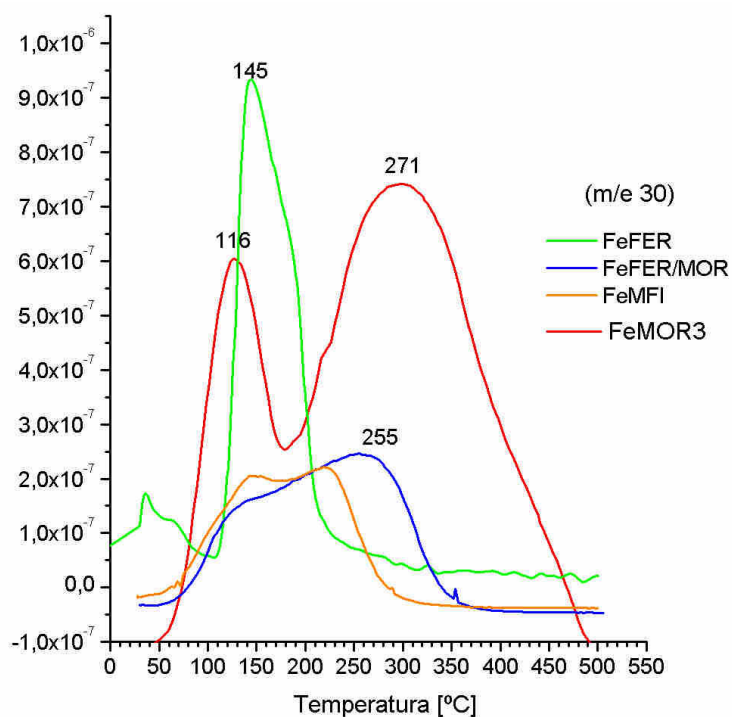


Figura 48 Perfil de TPD das amostras de Zeólita com Ferro

Como resultado obteve-se a temperatura máxima de dessorção para o catalisador FeMOR3 à 271°C. Esta amostra exibiu 2 picos de dessorção, o outro a 116 °C. Observando as amostras Fe-MFI e Fe-FER/MOR4 parece haver a sobreposição

de dois picos também, porém com temperaturas próximas não houve resolução na separação dos mesmos. O perfil da Fe-FER/MOR4, apresentou uma temperatura de dessorção entre 100 e 255 °C (máxima) e a FeMF12 apresentou o mesmo perfil com uma temperatura cerca de 10°C mais baixa, Figura 48. Chen et. al. [40], [42] avaliaram alguns processos de adsorção de NO puro e mistura com O₂ para a Fe-ZSM-5. Quando o catalisador era exposto apenas ao NO, era exibido um pico único a baixa temperatura (<200 °C) para a m/e 30 do TPD e quando exposto ao fluxo de NO com O₂ o perfil passou a exibir dois picos em temperaturas distintas. Os autores atribuem o pico de maior temperatura, à dessorção do NO₂. Como no teste realizado neste trabalho, não havia oxigênio no fluxo, especula-se que as espécies oxidadas de ferro possivelmente como mássico no catalisador, estariam sendo capazes de levar parte do NO à um complexo com maior oxidação e mais fortemente adsorvido, pode-ser um tipo de NO₂, que pela pouca quantidade não está sendo detectado como m/e 46, ao invés estaria se fragmentando nas massa 30 e 28. Observa-se nas amostras com maior teor de ferro, ou seja, com maior probabilidade de exibirem óxido de ferro mássico a presença de m/e 28, que pode ser proveniente da fragmentação do NO₂. Observou-se que quantidades significativas da m/e 28 nas análises da Fe-MOR₃ e da H-FER/MOR3. Como acima discutido provavelmente oriundo da decomposição do NO₂ formado pelo excesso de espécies oxidadas no catalisador, Figura 49. [40][42][46][47]

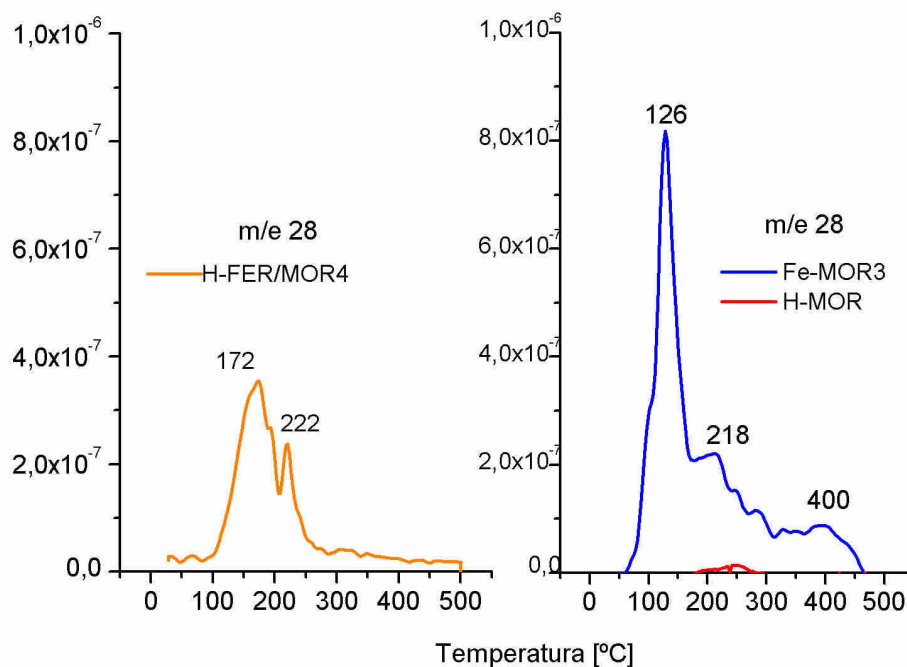


Figura 49 Perfil TPD para massa 28

A amostra Fe-FER que tem menor teor Ferro, apresentou um pico único com alta intensidade à 145° C, o que indica que esta amostra esta livre de espécies mais oxidadas como óxidos de Ferro (III). Outro fato é que a quantidade de Fe/Al de 0,03 Tabela 10, apesar de pequena, foi capaz de alterar fortemente a capacidade de adsorção de NO nesta zeólita, o que concorda com dados da literatura. [11], em estudo da contribuição do efeito dos sítios protônicos na oxidação do NO/NO₂, relataram o efeito de 170 ppm (mínimo) de Ferro na zeólita FER seria suficiente para fornecer as condições catalíticas capazes de promover a reação de redução de NO com o propano, enquanto que sem nenhum teor de Ferro, o efeito de oxidação do NO à NO₂, reconhecido como relevante para a reação, era nulo e conseqüentemente a redução do NO a N₂ também. A Tabela 10 apresenta os resultados quantificados de NO por mg de catalisador. Observa-se que a amostra Fe-FER02 apresenta melhor desempenho de adsorção por mg de Fe.

Tabela 10. Quantidade de NO desorvido no TPD por massa de catalisador

<i>Amostra</i>	<i>NO (m/e 30)</i>	
	<i>μmol de NO /mg catalisador</i>	<i>μmol de NO /mg Fe</i>
FeMOR3	13,92	0,06
FeFER02	3,56	0,13
FeFERMOR4	2,78	0,01
FeMF12	0,99	0,11
H-FER/MOR	0,68	
HFER	0,00020	
HMFI	0,0000	
HMOR	0,0000	

Outro dado distinto, observado da Tabela 10, é que a amostra ácida da FER/MOR sintetizada apresentou dessorção de 0,68 μmol de NO/mg de catalisador, sendo a única zeólita ácida, a apresentar este comportamento em quantidades consideráveis. Não há na literatura nenhum trabalho semelhante, e com os dados prévios não foi possível explicar este comportamento distinto exibido por este material composto de duas fases distintas cristalizadas juntas. O TPD de NO da amostra H-FER/MOR4 exibe outras massas, diferentemente das demais, conforme evidenciado na Figura 50.

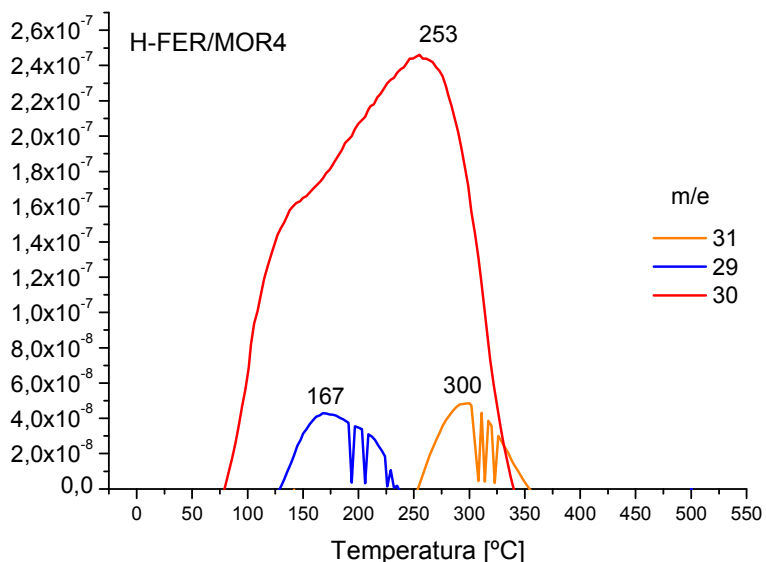


Figura 50 Perfil TPD: H-FER/MOR para as massas 29, 30 e 31.

5.2.8 Espectro de Infravermelho de NO adsorvido

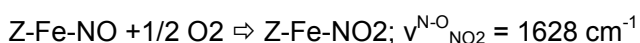
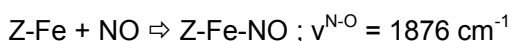
A seguir são apresentados os espectros de NO adsorvido, e em seguida o espectro após purga com fluxo de He. Estes resultados estão visualizados em duas escalas: 1250 à 2000 cm^{-1} (**A**) e 1800 à 1900 cm^{-1} (**B**), para visualização das bandas que representam o NO adsorvido no Ferro que são bastante fracas, devido a baixa concentração de ferro nas amostras analisadas. Figuras 51 a 54.

Existem muitas discussões e controvérsias sobre os valores característicos dos comprimentos de onda observados neste tipo de análise para Fe-zeólitas com NO, uma conclusão mais consistente só é possível com a ajuda de vários métodos de análise utilizados juntos como validadores. Pretende-se aqui uma visão mais qualitativa que possa ajudar nas observações do comportamento catalítico das amostras e não uma identificação rigorosa da forma das espécies de Ferro, pois seriam necessários mais testes, e não era o objetivo principal.

Uma banda alargada em torno de 1880 cm^{-1} é atribuída pela maioria dos autores ao NO gasoso sobre as zeólitas com Ferro. Esta banda é reversível e sensível a natureza dos sítios de Ferro, frequentemente são observados ombros a 1916 e a 1855 cm^{-1} , como no trabalho de Sun et. al. (2006) [55]. Sachtler atribui as bandas 1876 e 1852 à espécies mononitrosil ($\text{Fe}^{2+}(\text{NO})$) localizadas em diferentes posições dos sítios catiônicos. As bandas 1916 e 1816 cm^{-1} são normalmente atribuídas à espécie di-nitrosil ($\text{Fe}^{2+}(\text{NO})_2$) sobre Fe^{2+} isolado em posições mais facilmente acessível [41][42].

Verifica-se da literatura que com a purga de inerte, as bandas di- ou poli-nitrosil rapidamente desaparecem, seguida das bandas de 1880 e 1852 do NO gasoso. Aparecendo as bandas entre 1578 a 1635 , região atribuída a compostos de grupos nitroso e nitrato adsorvidos quimicamente nos sítios da zeólitas.

Quispe et. al. atribuem a banda de 1875 como um primeiro passo de adsorção sobre um sítio de ferro coordenado, e simultaneamente com a oxidação na presença da superfície rica em oxigênio ocorre a oxidação do mononitrosil à um grupo nitroso, que corresponderia ao 1628 [56]. Conforme equação a seguir.



Os espectros obtidos em todas as amostras mostraram resultados em concordância com a literatura neste tipo de preparo, porém as bandas eram de baixa intensidade, como mencionado, devido ao baixo teor de ferro. Foi possível identificar que a intensidade de NO adsorvido representado pela banda larga em torno de 1880 (1875 - 1885) foi proporcional ao teor de Ferro, sendo a ordem de intensidade: FeMOR3 > FER/MOR4 > Fe-MFI2 > FeFER02. Após a purga com He apareceram as bandas em torno de 1602 , atribuída ao NO_2 adsorvido nas zeólitas, banda similar NO_2 gasoso

(1600 cm^{-1}). E as bandas atribuídas ao Fe-mononitrosil em: 1625 (Fe-FER/MOR4 e Fe-MOR3), 1628 (Fe-FER2) e 1629 (Fe-MFI2). As amostras FeMOR3 e Fe-FERMOR4 também apresentaram a banda 1635 indicativa de grupos nitrato adsorvidos. Este resultado também ratifica os de TPD e TPR que estas amostras contém maior presença de espécies oxidadas, e são capazes de levar o NO a complexos mais oxigenados.

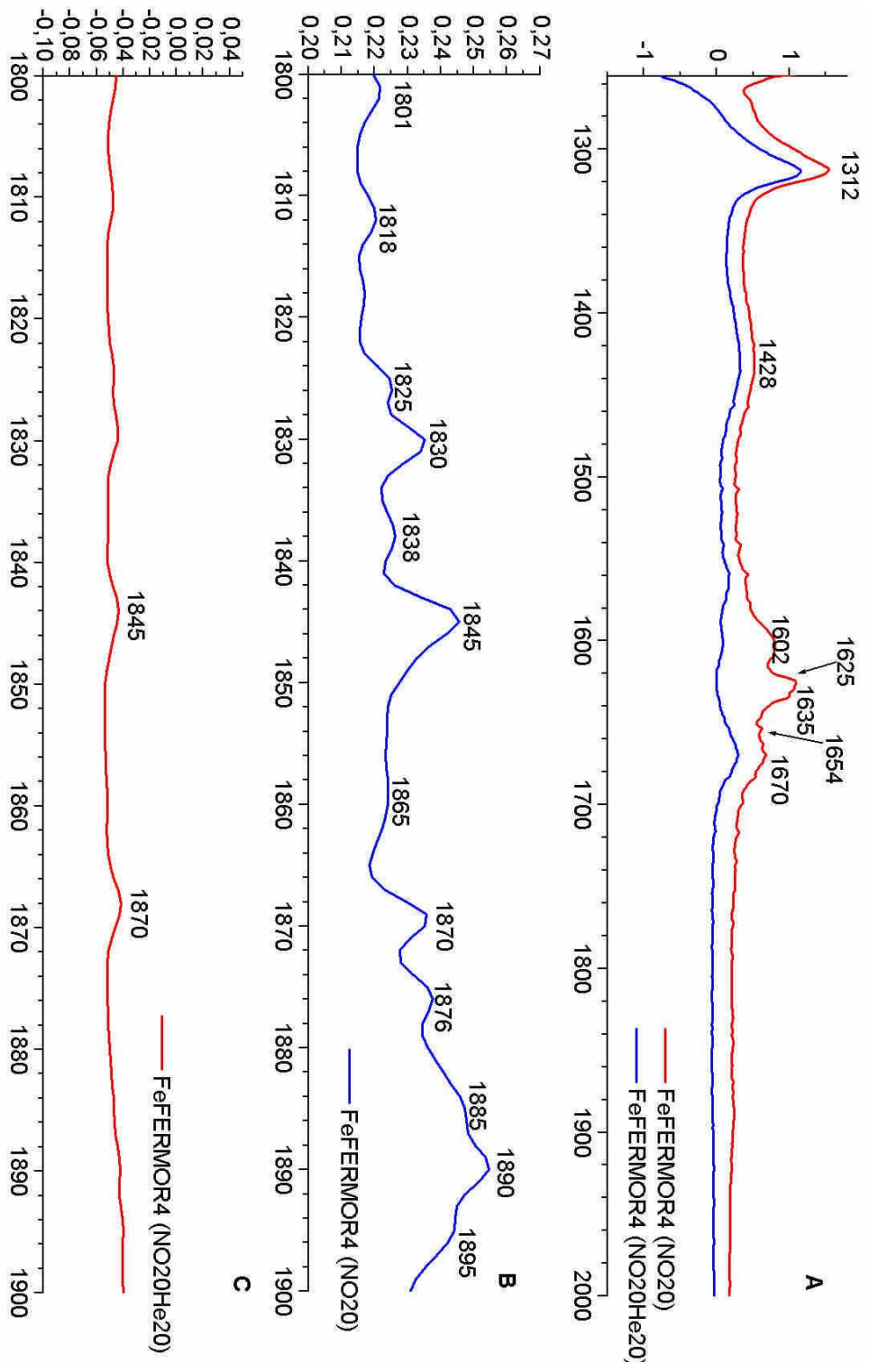


Figura 51 Espectro FT IR NO da amostra Fe-FER/MOR4

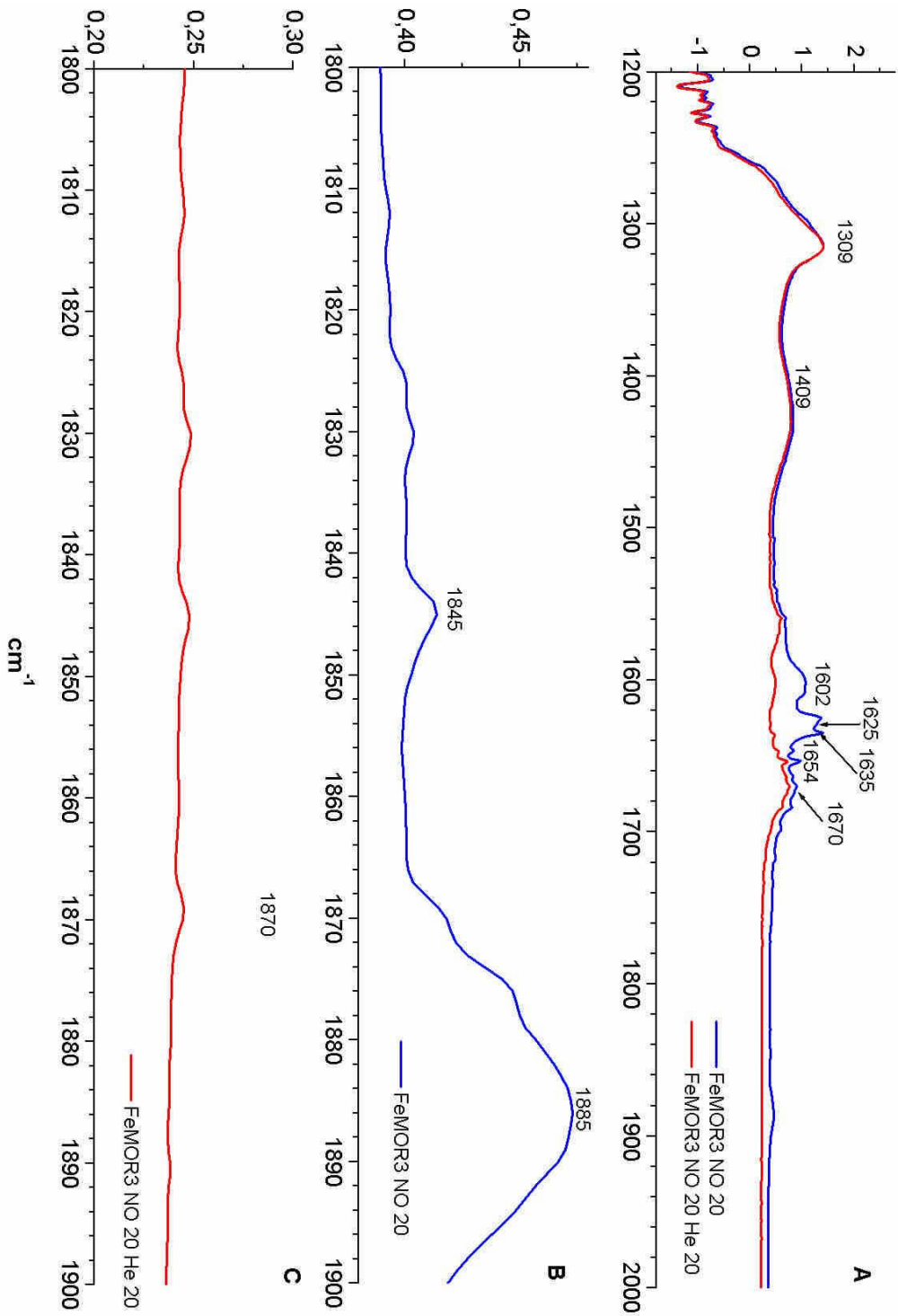


Figura 52 Espectro de FT-IR de NO da amostra Fe-MOR 3

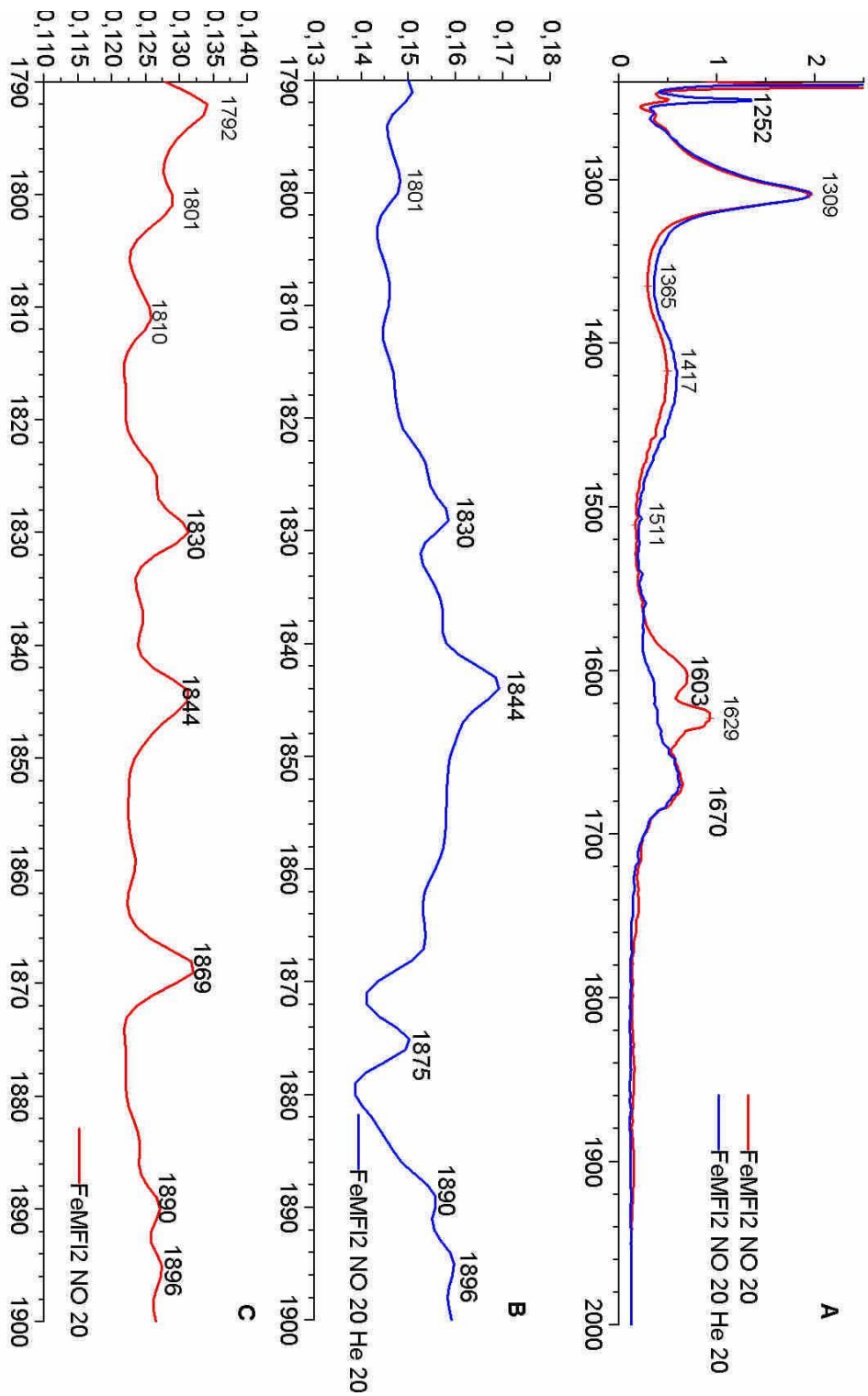


Figura 53 Figura Espectro de FT-IR de NO da amostra Fe-MFI2

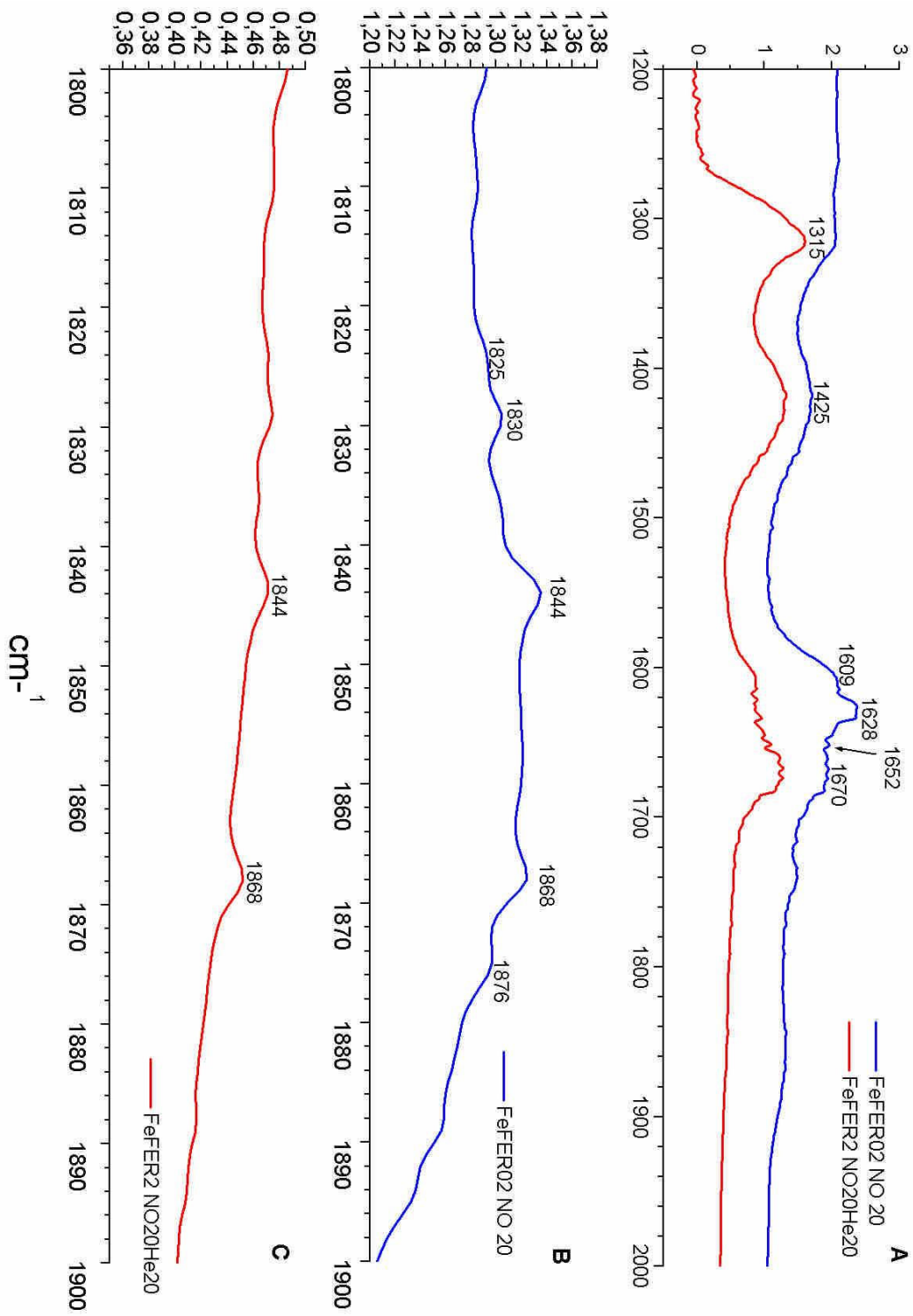


Figura 54 Espectro FT IR NO da amostra Fe-FER02

5.2.9 Reação de redução catalítica de NO com propano

O desempenho dos catalisadores foi testado para reações de redução de NO com propano, na presença de atmosfera em excesso de oxigênio. Os resultados obtidos estão na Tabela 11 e nas Figuras 55 a 60.

Onde os valores foram de NO e NO₂ foram medidos diretamente no equipamento de análise de gases Testo. E os demais gases foram analisados por cromatografia. Não se observou aparecimento de N₂O em nenhum dos cromatogramas, de onde se supõe que todo o NO/NO₂ que foi abatido foi levado a N₂. De modo que qualitativamente foi observado 100 % de seletividade à conversão do NO em N₂. Os cromatogramas gerados são apresentados em anexo. Considera-se que o mecanismo para redução do NOx necessariamente passa pela inicial oxidação do NO a NO₂, conforme amplamente discutido na literatura, equacionamento proposto abaixo da referencia [55].

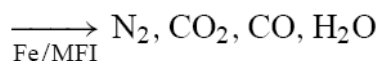
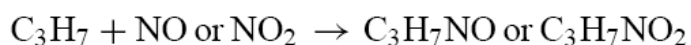
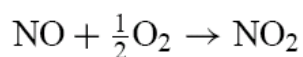


Tabela 11. Resultados de avaliação catalítica

Catalisador	Temperatura (°C)	Seletividade à CO ₂ (%)	Abatimento de NOx% (médio)	Conversão de C ₃ H ₈
Fe-MFI2		13,8	53	79
Fe-MOR3	250	16,5	**	76
Fe-FER/MOR4		11,3	32	77
Fe-MFI2		39,8	73	95
Fe-MOR3	300	20,5	**	81
Fe-FER/MOR4		32,8	18	81
Fe-MFI2		69,7	61	97
Fe-MOR3	350	26,9	**	85
Fe-FERMOR4		24	26	82

** Não realizado

Da Tabela 11, verifica-se que a amostra preparada com ZSM-5, foi a que apresentou um maior resultado no abatimento de NO com 73% de redução a 300°C. Este resultado também se mostrou estável com o tempo de análise, conforme os gráficos: Figura 55, Figura 56 e Figura 57. Este resultado é superior ao obtido por Chen e Sachtler (2000) [42] que obteve um máximo de 60% de conversão a N₂ a 300°C nas mesmas condições catalíticas do teste aqui apresentado. É um resultado interessante, pois o catalisador aqui, foi preparado de uma forma bem mais simples com metodologia não envolvendo calcinação com vapores de HCl, como no trabalho destes autores. Em muitas aplicações uma redução desta monta é suficiente para especificar as emissões gasosas aos limites toleráveis.

O resultado obtido com a amostra com fase misturada. A Fe-FER/MOR4, apresentaram um perfil alto no início, chegando a picos de superiores a 80 % de abatimento de NO porém, rapidamente a eficiência diminuía e estabilizava num patamar mais baixo. Nas Figura 58 a 60 verifica-se que um percentual considerável de NO que foi convertido a NO₂ não é levado a N₂, na reação com a Fe-MFI o percentual NO₂/NO oscila de 0-1%. No caso da Fe-FER/MOR4 o catalisador está promovendo a oxidação do NO a NO₂, mas este por sua vez não estava sendo levado a redução pelo hidrocarboneto de forma satisfatória nas condições do teste. Isto é confirmado diminuição na conversão de propano a CO₂. Para a Fe-MFI o maior percentual de abatimento aconteceu a 300°C, concordando com vários resultados da literatura para esta zeólita [42]. Já para a outra amostra o melhor resultado foi para a temperatura mais baixa, 250°C. Os resultados negativos observados Figura 59 e Figura 60, parecem ser resultantes de uma quantidade de NO/NO₂ que estava adsorvida nos catalisadores e foi liberada abruptamente com o aquecimento.

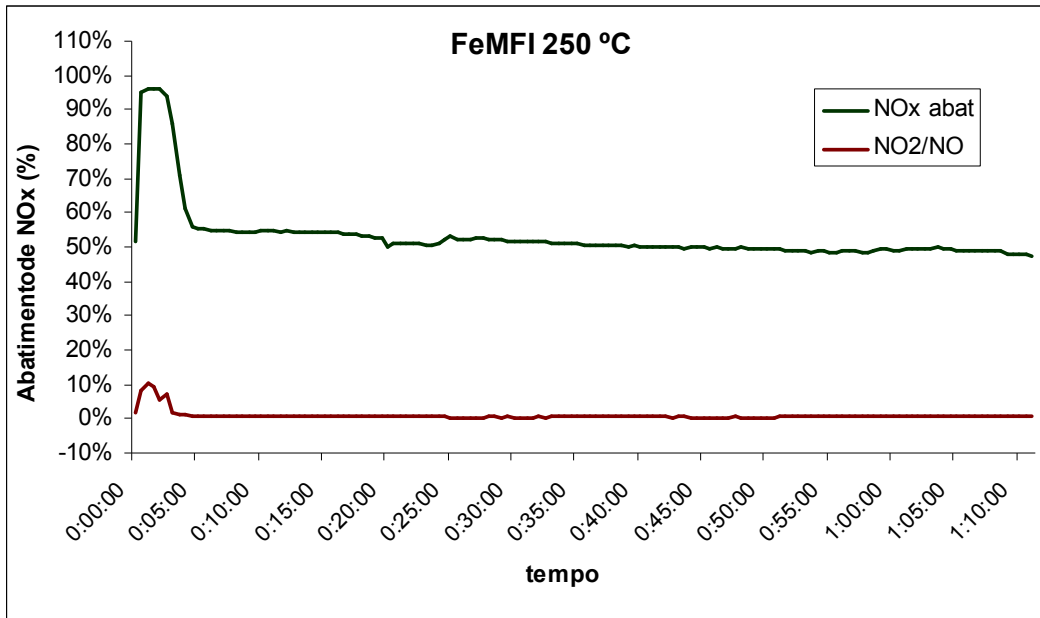


Figura 55 Abatimento de NOx e razão (%)NO₂/NO na saída do reator, 250°C

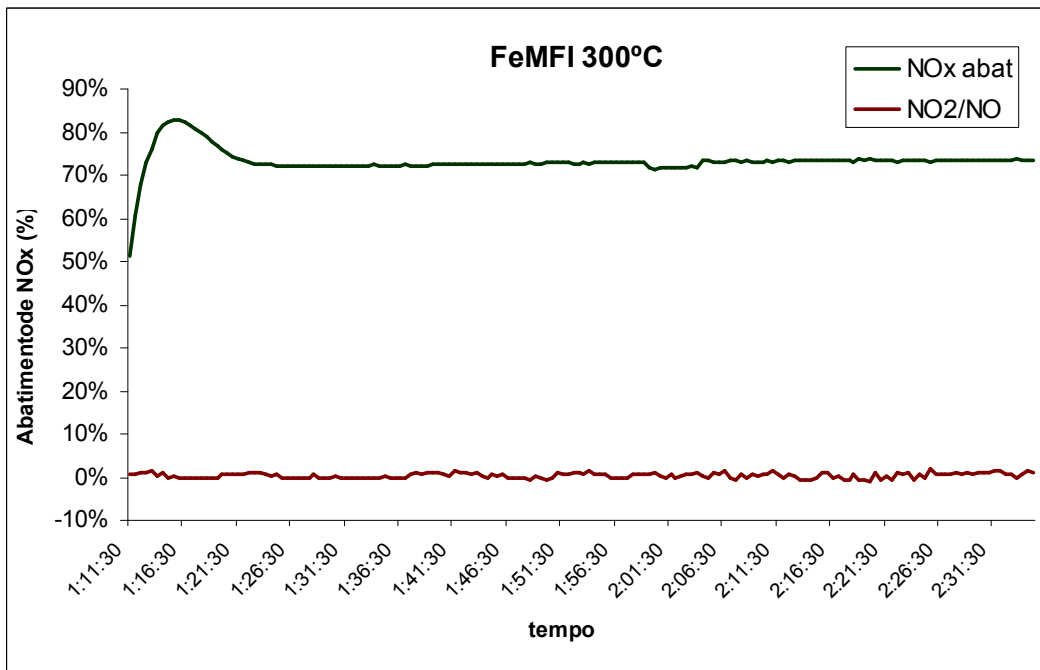


Figura 56 Abatimento de NOx e razão (%)NO₂/NO na saída do reator, 300°C

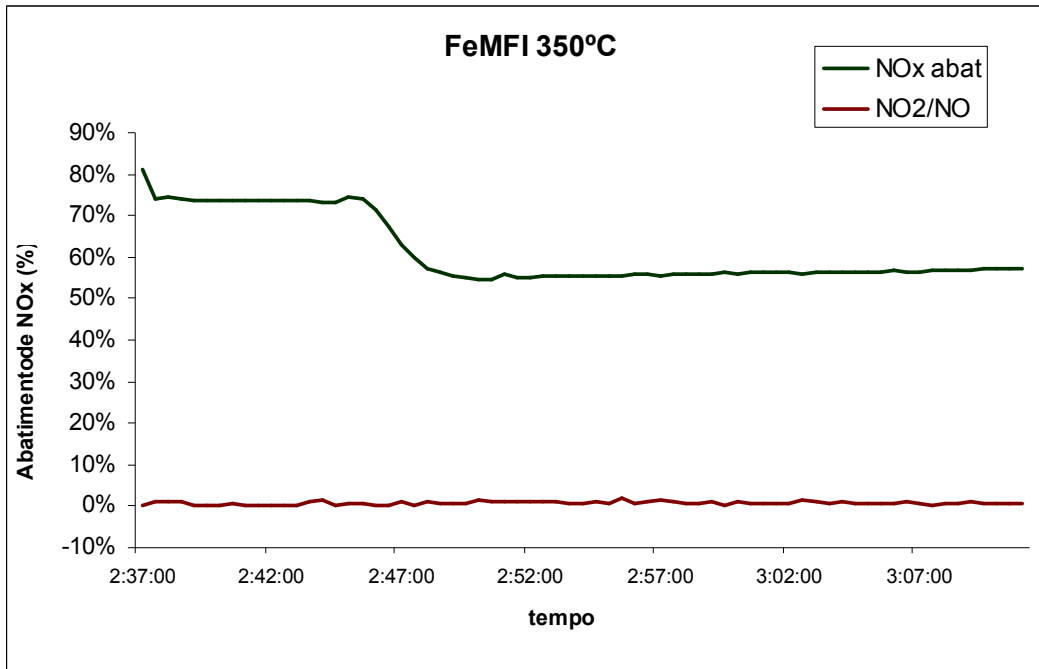


Figura 57 Abatimento de NOx e razão (%)NO₂/NO na saída do reator, 350°C

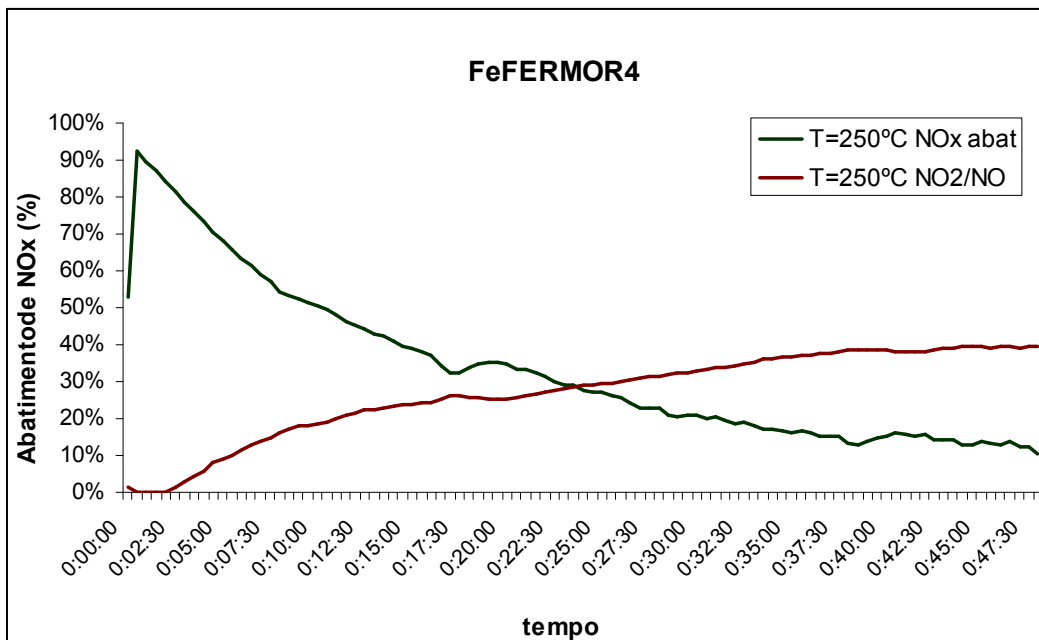


Figura 58 Abatimento de NOx e razão (%)NO₂/NO na saída do reator, 250°C

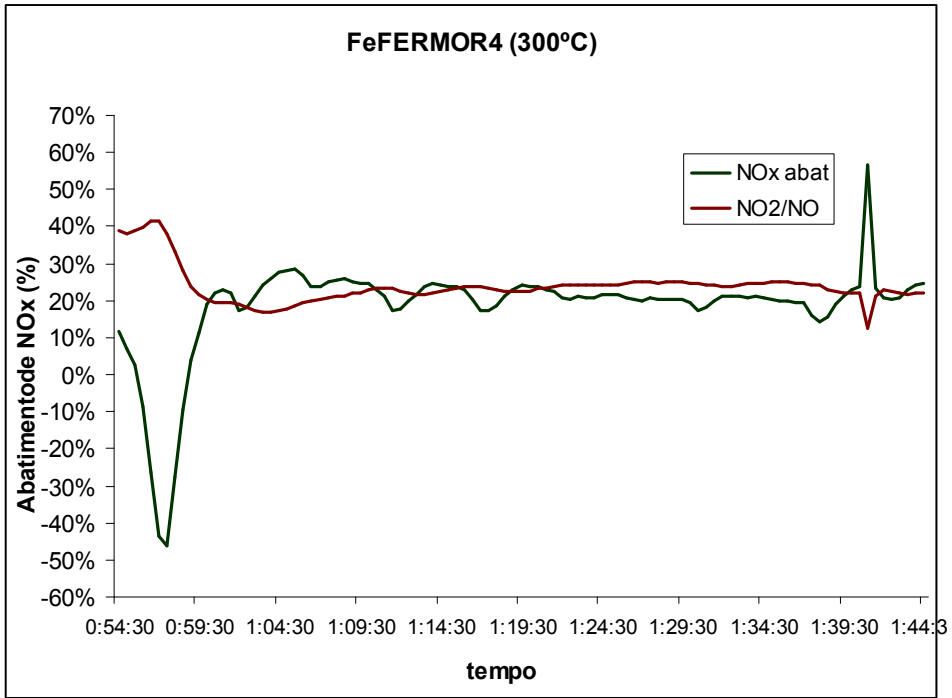


Figura 59 Abatimento de NOx e razão (%)NO₂/NO na saída do reator, 300°C

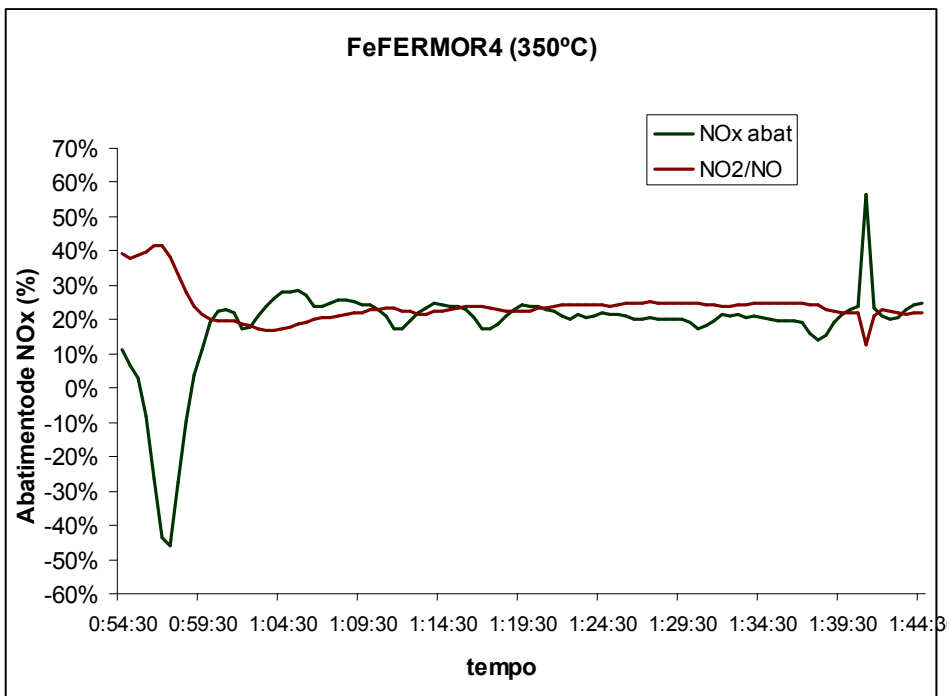


Figura 60 Abatimento de NOx e razão (%)NO₂/NO na saída do reator, 350°C

6 CONCLUSÃO

Um estudo sistemático de síntese de zeólitas tipo pentasil foi realizado, com ênfase à obtenção da estrutura FER. Fazendo-se uso da técnica de semeadura de cristais prontos objetivando o entendimento das condições que possibilitem o crescimento cristalino em tempo aceitável desta estrutura conhecidamente difícil de ser obtida e ao mesmo tempo minimizando o uso de substâncias orgânicas como direcionadores de estrutura por serem potencialmente poluidoras e anti-econômicas.

Do levantamento dos resultados obtidos com as sínteses foi possível concluir que:

- Na teste da região de composição típica de SAR 20 a 30 e OH^-/SiO_2 0,1-0,3, com por 3 ou 11% de semente sólida, no mais baixo SAR e OH^-/SiO_2 , o material ainda está parcialmente amorfo, porém exibe fase FER detectável. Com o aumento do SAR para 25 e depois para 30 a cristalinidade aumenta para o mesmo tempo de síntese, porém a fase MOR também aparece como impureza. Dobrando-se a alcalinidade do meio para OH^-/SiO_2 (0,2) obteve-se seletividade de quase 100% para a formação de MOR e mesmo 11% de semente FER inibe a cristalinidade da MOR mais não intensamente.
- O uso de agitação acelerou a síntese, em 12 h o resultado foi superior ao de 96hs, e com superior cristalinidade. O percentual de fase FER cristalizada sob a mistura de FER/MOR foi superior as demais.
- O cristal de MOR pode crescer sobre a semente de FER, como verificado no MEV.
- O aumento de SAR para 60, saindo da região típica leva a formação de uma mistura de FER com ZSM-5 e provável fase densa. Ao diminuir de

acentuadamente o OH^-/SiO_2 para 0,05, na tentativa de evitar a formação da MFI obteve-se a fase FER pura. Isto pode ser atribuído ao fator de mudança para região de composição onde nem a MOR nem a ZSM-5 são favoráveis. Contudo, a cristalinidade do material ainda é baixa, necessitando estudos adicionais para aumentá-la.

- Um esforço foi realizado no sentido de acelerar as condições para o crescimento: agitação, adição de orgânicos e mais semente foi testado para aumentar a taxa de cristalização, mas reduziu o tempo de síntese, contudo os aditivos levaram a formação de impurezas não esperadas.

A amostra obtida por agitação que contém FER cristalizada sob MOR foi utilizada para aplicação ambiental. Para isto foi feita troca-iônica com Fe (II) conforme procedimento via úmida simples e sem deposição de vapores de cloro. Da preparação foi possível concluir que:

- O pH da preparação é o ponto chave do controle da não oxidação das espécies, como preconizado na literatura, porém este controle tem que ser ainda mais acentuado e o pH não pode ultrapassar a 2,0.

- A inclusão de mais Ferro nas amostras, leva a capacidade de adsorção de NO quimicamente, fato não observado para as amostras de zeólitas ácidas comerciais MFI e FER e sintetizada MOR, com exceção da amostra sintetizada H-FER/MOR que foi capaz de adsorver quantidade quimicamente quantidade significativa de NO. Observou-se ainda, que traços de Ferro na FER implica em uma capacidade adsorção superior de NO comparativamente em relação de Fe/Al incluído na zeólita. Evidenciando que o tipo de espécie colocada nos sítios da zeólitas é mais importante que a quantidade de ferro, embora seja observado da literatura que a reação é proporcional ao teor de Ferro na zeólita. Contudo espécies não ativas em grande quantidade podem atrapalhar a redução catalítica.

- Da análise de Infravermelho de NO foi possível identificar um pequeno percentual de Fe ligado a sítios do tipo mononitrosil, considerado cataliticamente ativo para a redução com hidrocarbonetos.

- Da avaliação catalítica se verificou que a zeólita Fe-MFI tem o melhor desempenho na redução do NO com propano e que o catalisador preparado como fase mista tem picos de redução forte mais não é estável com o tempo.

Como sugestão para trabalhos futuros, pode-se citar:

Com respeito à síntese de FER:

- Explorar o de aumento da temperatura, como fator cinético para aumentar a síntese da FER nas condições de inibição das fases MOR e ZSM-5 ou seja SAR_{mr} 60 e OH/SiO₂ 0,05.

- Realizar a síntese da FER na região típica utilizando inibidores da MOR. Para isto podem ser experimentados novos cátions como Potássio no lugar do sódio.

Com respeito à aplicação ambiental:

- Melhorar a uniformidade da quantidade de ferro conseguido com a troca-iônica com a moagem dos cristais para melhorar a difusão, e aumentar o número de trocas, porém com menor tempo de processo, para evitar a oxidação.

- Repetir os testes catalíticos de forma sistematizada, variando outras condições como hidrocarbonetos e proporção dos gases de teste.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GUISET, M., GILSON, J.-P., "Introduction to Zeolite Science and Technology". In: **Zeolites for cleaner technologies**, 3, *Catalytic Science Series*, Imperial College Press, pp.1-28, 2002.
- [2] LAM, Y. L., NOGUEIRA, L., FERNANDEZ, S., **Patente INPI- 8606367-7**, Brasil, 1986.
- [3] SOUSA, C. D. C., FERREIRA, J. M. M., SILVA, J., et. al., "Produção industrial de zeólitas via processo hidrotérmico: uma experiência da Sentex e da FCC SA.", **13º Congresso Brasileiro de Catálise**, pp.1868-1873, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 11-15 de setembro, 2005.
- [4] DELAHAY G., COQ. B., "Pollution Abatement Using Zeolites: State of Art and Further Needs". In: GUISET, M., GILSON, J.-P., **Zeolites for cleaner technologies**, Vol 3, *Catalytic Science Series*, Imperial College Press, pp. 345-374, 2002.
- [5] PAYRA, P, DUTTA, P. K. "Zeolites: A Primer". In: AUERBACH, S., M.M, CARRARO, K. A., DUTTA, P. K., **Handbook of Zeolite Science and Technology**, Marcel Dekker Inc., pp. 1-17, 2003.
- [6] PARIENTE, J. P., "Química estructural de materiales zeolíticos". In: MARTÍNEZ, J. G., PARIENTE, J. P. **Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones**, Publicaciones Universidad de Alicante, pp. 1-26, 2002.
- [7] FERREIRA, J. M. M. **Cinética e Mecanismo de Síntese de Faujasitas**, Dissertação de MSc., COPPE/UFRJ, RJ, Brasil, 2001.
- [8] <http://www.iupac.org/dhtml_home.html>. Acesso 12 de maio 2006, 16:00.
- [9] BAERLOCHER, Ch., et. al. **Atlas Of Zeolite Framework Types**. Structure Commission of the International Zeolite Association by Elsevier, 2001.
- [10] <<http://www.iza-online.org>>. Acesso 10 de abril 2006, 20:00.
- [11] WICHTELOVÁ. B., SOBALÍK, Z. DĚDĚCEK, J., "Redox catalysis over metallo-zeolites Contribution to environmental catalysis", **Applied Catalysis B: Environmental**, 41, pp. 97–114, 2003.
- [12] CUNDY,C. S., COX, P.A., " The hydrothermal synthesis of zeolite: Precursors, intermediates and reaction mechanism", **Microporous and Mesoporous Materials**, 82, pp.1-78, 2005.
- [13] WADLINGER, G. T. K., ROSINSKI, **Patente USPTO 3.308.069**, E.U.A.,1967.
- [14] BARRER, R. M., **Hydrothermal Chemistry of Zeolites**. London, Academic Press Inc., 1982.

- [15] MARION, P., JACQUOT, R., RATTON, S., et. al., "Functionalization of aromatic over zeolite catalysts", In: GUISET, M., GILSON, J.-P, **Zeolites for cleaner technologies**, Vol 3, *Catalytic Science Series*, Imperial College Press, pp.281-344, 2002.
- [16] SINGH, R., DUTTA, P. K., "MFI: A Case Study of Zeolites". In: AUERBACH, S., M.M, CARRARO, K. A., DUTTA, P. K., **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York, Marcel Dekker Inc, pp. 21-63, 2003.
- [17] CARDOSO, D. *et. al.*, "Estrutura da Peneiras Moleculares". In: **Peneiras Moleculares Sínteses e Aplicações**, UFSCar. Evento: Curso de Zeólitas Petrobrás - Rio de Janeiro 23-25 novembro 2005.
- [18] COSTA, A. F., FERREIRA, J. M. M., AGUIAR-SOUSA, F., E., "Síntesis de Zeolitas". In: MARTÍNEZ, J. G., PARIENTE, J. P. **Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones**. Universidad de Alicante, pp. 27-40, 2002.
- [19] SZOSTAK, R. **Molecular Sieves – Principles of Synthesis and Identification**, Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 197, 1989.
- [20] PIETERSE, J. A. Z., BOONEVELD, S., BRINK, R.W., "Evaluation of Fe-zeolite catalysts prepared by different methods for the decomposition of N₂O" **Applied Catalysis B: Environmental**, 51. pp. 215–228, (2004).
- [21] SHERRY, H. S., "Ion Exchange". In: AUERBACH, S., M.M, CARRARO, K. A., DUTTA, P. K., **Handbook of Zeolite Science and Technology**, Marcel Dekker Inc., pp. 1007-1062, 2003.
- [22] <<http://www.sciencedirect.com>>, Acesso em dezembro de 2005.
- [23] <<http://www.iza-online.org/synthesis/default.htm>>, Acesso em dezembro de 2005.
- [24] GROSE, R.W., FLANIGUEM, E. M., **US Pat. 4.257.885**, EUA, 1981.
- [25] DAI, F. -Y., SUZUKI, M., TAKAHASHI, H. et. al., "Mechanism of Zeolite Crystallization without Using Template Reagents of Organic bases", **Institute of Industrial Science, University of Tokio**, Roppongi, Minato-ku, Tokio 106, Japan.
- [26] KIM, S. D., NOH S. H., SEONG, K. H., et. al., "Compositional and kinetic study on the rapid crystallization of ZSM-5 in the absence of organic template under stirring"., **Microporous and Mesoporous Materials**, 72, pp.185–192, 2004.
- [27] VAUGGHAN, W. EDUARDES, G. C., **US Pat. 3.966.883**, EUA, 1976.
- [28] PLANK, C. J., ROSINSKI; E. J., RUBIN, M. K., **US Pat. 4.016.245**, EUA, 1977.
- [29] ROLLMANN, L. D. **US Pat. 4.107.195**, EUA, 1978.

- [30] RUBIN; M. K., **US Pat 4.925.548**, EUA 1990.
- [31] ANASTAS, P.T. et.al., "The role of catalysis in the design, development, and implementation of green chemistry". **Catalysis Today**, 55, pp. 11-22, 2000.
- [32] MARCUS, B. K., CORMIER, W. E. **Going Green with Zeolites**. Chemical Engineering Progress, June 1999.
- [33] SERRANO, D. P., Aplicaciones Medioambientales de las zeolitas. In: MARTÍNEZ, J. G., PARIENTE, J. P. **Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones**. Universidad de Alicante, 2002. p. 147-183.
- [34] <<http://www.epa.gov/greenchemistry/index.html>, acesso março 2006
- [35] GÓMEZ-GARCÍA, M.A., PITCHON, V., KIENNEMANN, "Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO_x abatement by using sorbing catalytic materials". **Environment International**, 31, pp. 445-467, 2005.
- [36] CÔNSUL, J. M. D., THIELE, D., VESES, R., C., et. al., "Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio" **Química Nova**, 27, N^o. 3, pp. 432-440, 2004.
- [37] TRAA, Y., BURGER, B., JENSWEITKAMP, T., "Zeolite-based materials for the selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons" **Microporous and Mesoporous Materials** 30, pp. 3-41, 1999.
- [38] IWAMOTO M., YAHIRO H., "Zeolites in the Science and Technology of Nitrogen Monoxide Removal," In: AUERBACH, S., M.M, CARRARO, K. A., DUTTA, P. K., **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York, Marcel Dekker Inc, pp. 951-987, 2003
- [39] PÂRVULESCU, V. I, GRANGE, P., DELMON B., "Catalytic removal of NO" **Catalysis Today**, 46, pp. 233-316, 1998.
- [40] MARTURANO P., KOGELBAUER, A., PRINS, R., "Preparation of Overexchanged Fe-ZSM-5 Zeolites Using the Ferrous Oxalate Method: Why Does It Fail?" **Journal of Catalysis**, 190, pp. 460-468, 2000.
- [41] CHEN, H.-Y., VOSKOBOINIKO, T., SACHTLER, W. M. H., "Reduction of NO_x over Fe/ZSM-5 Catalysts: Adsorption Complexes and Their Reactivity toward Hydrocarbons", **Journal of Catalysis**, 180, pp. 171-183, 1998.
- [42] CHEN, H.-Y., WANG, X SACHTLER, W. M. H, "Reduction of NO_x over various Fe/zeolite catalysts" **Applied Catalysis A: General**, 194 -195, pp.159-168, 2000.
- [43] LOBO F. R., "Introduction of Structural Chemistry of Zeolites". In: AUERBACH, S., M.M, CARRARO, K. A., DUTTA, P. K., **Handbook of Zeolite Science and Technology**, Marcel Dekker Inc., pp. 76-95, 2003.

- [44] PÂRVALESCU, V.I., GRANGE, P., DELMON, B., "Catalytic removal of NO", **Catalysis Today**, 46, pp. 233-316, 1998.
- [45] MELIÁN-CABRERA I., ESPINOSA S. B, GROENB J.C., LINDEN B. V/D, et.al., "Utilizing full-exchange capacity of zeolites by alkaline leaching: Preparation of Fe-ZSM5 and application in N₂O decomposition" **Journal of Catalysis**, 238, pp. 250–259, 2006.
- [46] R.Q. LONG, R. T. YANG, "Catalytic Performance of Fe–ZSM-5 Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia" **Journal of Catalysis**, 188, pp. 332–339, 1999.
- [47] LUCAS, A., VALVERDE, J.L., DORADO, F., et.al. "Influence of the ion exchanged metal (Cu, Co, Ni and Mn) on the selective catalytic reduction of NO_x over mordenite and ZSM-5" **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 125, pp. 47–58, 2004.
- [48] <http://www.iza-online.org/synthesis/VS_2ndEd/IR_Spectroscopy.htm>, acceso em junho de 2007.
- [49] MELIÁN-CABRERA, I. MENTRUIT, C., PIETERSE, J.A.Z., et. al., "Highly active and stable ion-exchanged Fe–Ferrierite catalyst for N₂O decomposition under nitric acid tail gas conditions" **Catalysis Communications**, 6, pp. 301–305, 2005.
- [50] KÖGEL, M., MÖNNIG, R., SCHWIEGER, W., et. al., "Simultaneous Catalytic Removal of NO and N₂O using Fe–MFI" **Journal of Catalysis**, 182, pp. 470–478, 1999.
- [51] PÉREZ-RAMIREZ, J. KAPETEIJN, F. MOULIJN J.A *Catal Lett.* 80: 129, (2002).
- [52] THOMPSON, R. W. **Nucleation, Growth, And Seeding In Zeolite Synthesis**, Department of Chemical Engineering, WPI, 100 Institute Road, Worcester, MA 01609, Elsevier Science 2001
- [53] CATLOW et. al. Modeling Nucleation and Growth in Zeolites. In: AUERBACH, S., M.M, CARRARO, K. A., DUTTA, P. K., **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York, Marcel Dekker, Inc. 2003. p. 91-128.
- [54] LOBREE, L. J., HWANG, I., C., JEFFREY, A. et.al., "Investigations of the State of Fe in H–ZSM-5" **Journal of Catalysis**, 186, pp. 242–253, 1999.
- [55] SUN, K., XIA, H., HENSEN, E., et. al., "Chemistry of N₂O decomposition on active sites with different nature: Effect of high-temperature treatment of Fe/ZSM-5" **Journal of Catalysis**, 238, pp. 186–195, 2006.
- [56] QUISPE, M. V., HOFFMANN, P., LOBO, J. A., et. al., "Modelado y caracterización por IRFT de NO de Catalizadores monolíticos con zeolitas Fe-MFI soportados sobre arcillas naturales venezolanas impregnados con Pt y Fe utilizados

en reacciones de reducción catalítica de NO (RCS-NO) con HC” **XX SICAT – Simpósio Ibero-Americano de Catálise**, Gramado, Setembro de 2006.

[57] IMAI, H., OGAWA, T., SUGIMOTO, K., et. al. “Comparison of activities in selective catalytic reduction of NO_x by C₃H₈ over Co/MFI, Fe/MFI, and H/MFI zeolite catalysts”. **Applied Catalysis B: Environmental**, 55, pp. 259–265 2005.

[58] MUL, G., PÉREZ-RAMIREZ, J., KAPTEIJN, et. al., “NO adsorption on ex-framework [Fe, X] MFI catalysts: novel IR bands and evaluation of assignments”. **Catalysis Letters**, 80, 3-4, pp. 129-138, 2002.

ANEXOS

CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS MOR, FER COMERCIAIS.

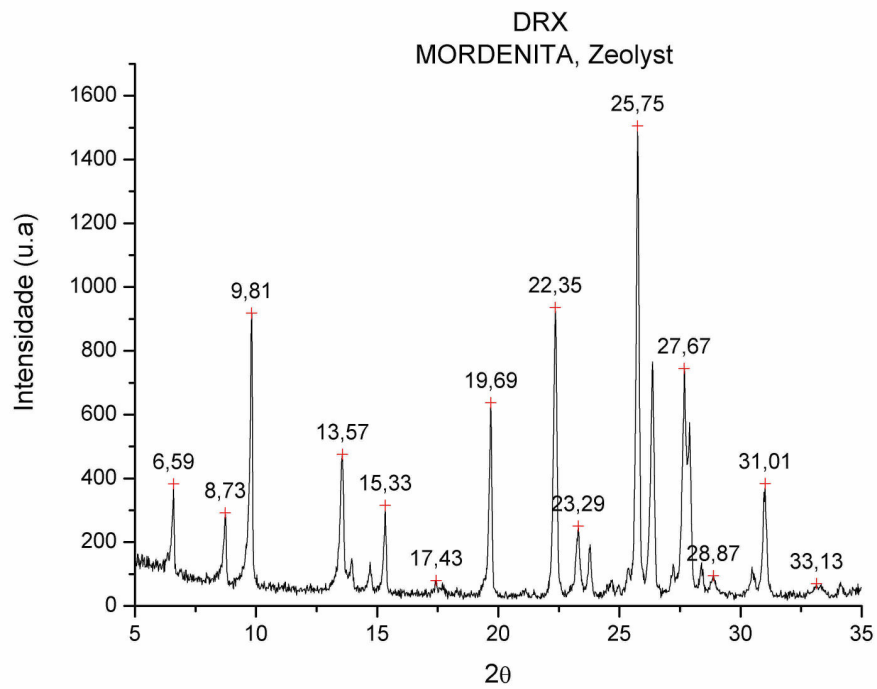


Figura 61 DRX: MOR Zeolyst

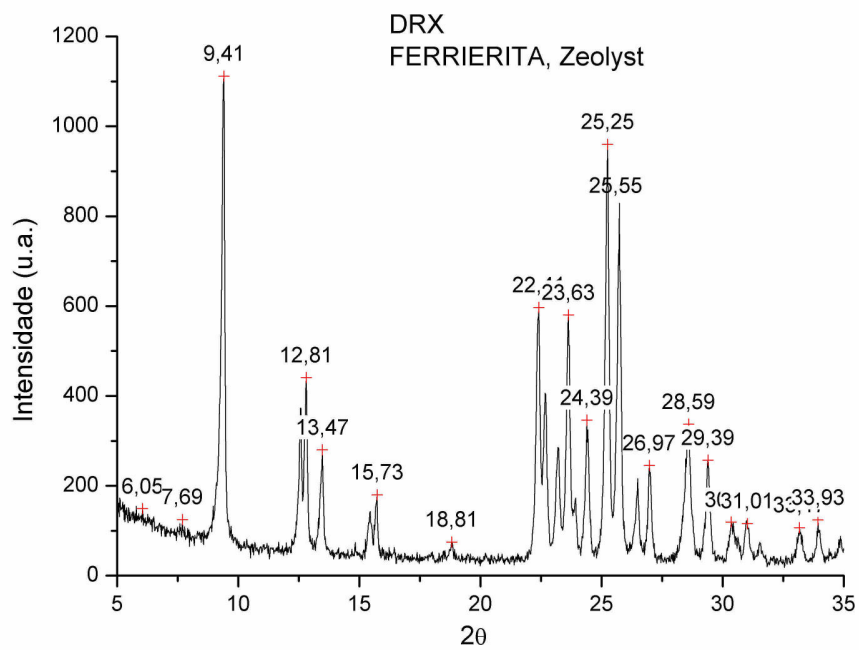


Figura 62 DRX: FER Zeolyst

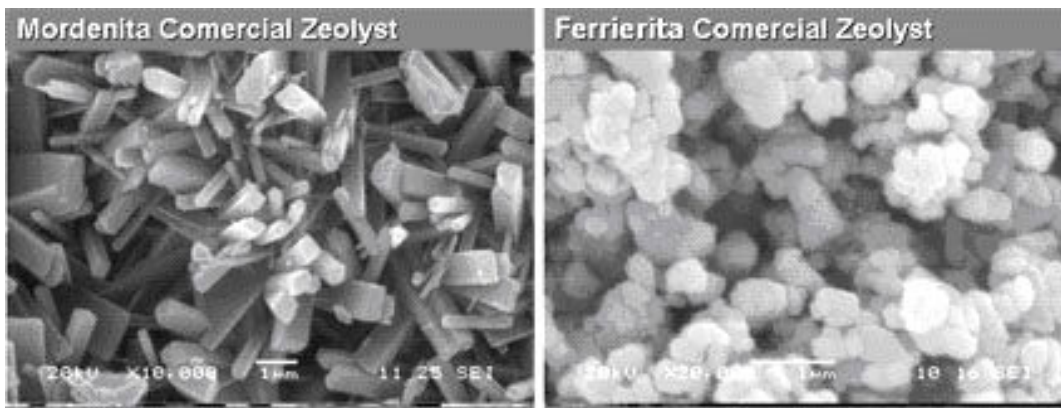


Figura 63 MEV: Zeólitas comerciais

PADRÃO DE DRX GERADO PELO COLEÇÃO DE DADOS DA IZA

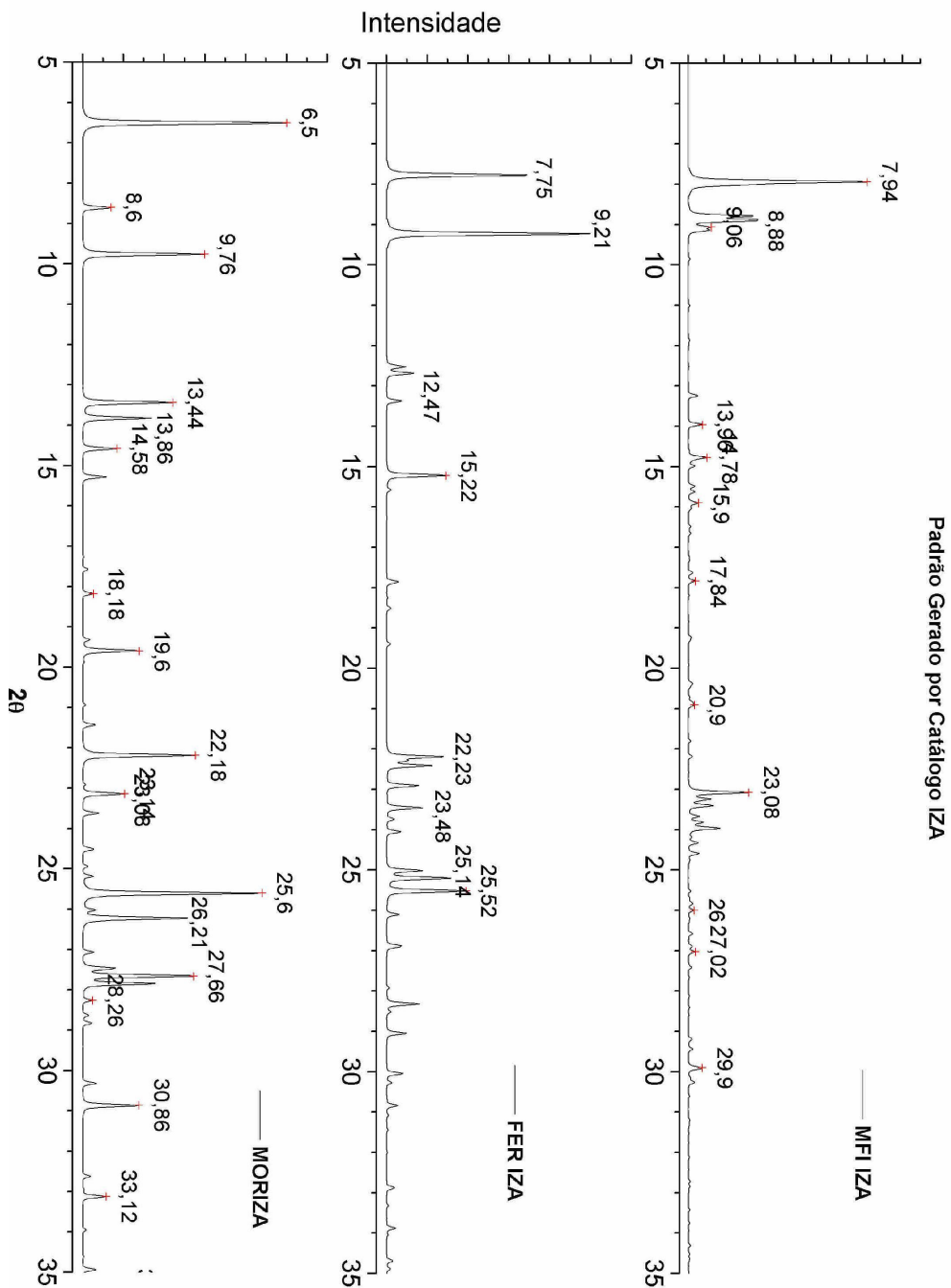


Figura 64 Padrão de DRX padrão IZA