

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Monique Peixoto Castelo Branco

**CRISTALIZAÇÃO DA ZEÓLITA FERRIERITA SEM DIRECIONADOR  
ORGÂNICO, VARIANDO-SE A ALCALINIDADE E O TEOR DE SEMENTES**

**Maceió**

**2011**

MONIQUE PEIXOTO CASTELO BRANCO

**CRISTALIZAÇÃO DA ZEÓLITA FERRIERITA SEM DIRECIONADOR  
ORGÂNICO, VARIANDO-SE A ALCALINIDADE E O TEOR DE SEMENTES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva

Coorientadora: Dr<sup>a</sup>. Maritza Montoya Urbina

Maceió

2011

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

**Bibliotecária Responsável: Maria Auxiliadora G. da Cunha**

B816c Branco, Monique Peixoto Castelo.  
Cristalização da zeólita ferrierita sem direcionador orgânico, variando-se a Alcalinidade e o teor de sementes / Monique Peixoto Castelo Branco. - 2011.  
87 f. : il., tabs., grafs.

Orientador: Antonio Osimar Sousa da Silva.  
Coorientadora: Maritza Montoya Urbina.

Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2011.

Bibliografia: f. 82-87.

1. Síntese zeólitas. 2. Ferrierita. 4. Sementes. I. Título.

CDU: 549.67

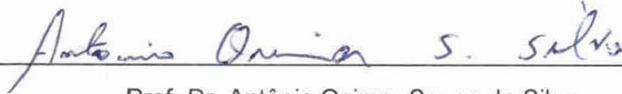
**Monique Peixoto Castelo Branco**

**CRISTALIZAÇÃO DA ZEÓLITA FERRIERITA SEM DIRECIONADOR  
ORGÂNICO, VARIANDO-SE A ALCALINIDADE E O TEOR DE SEMENTES**

Dissertação apresentada à Universidade  
Federal de Alagoas, como requisito para a  
obtenção do Título de Mestre em Engenharia  
Química

Aprovada em: Maceió, 28 de Fevereiro de 2011.

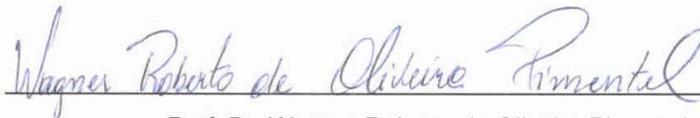
**BANCA EXAMINADORA**



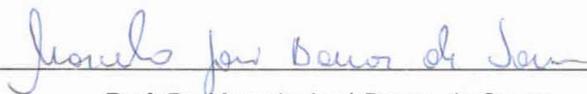
Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva  
(PPGEQ/UFAL - Orientador)



Prof.ª Dr.ª Maritza Montoya Urbina  
(PPGEQ/UFAL - Co-orientadora)



Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel  
(PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza  
(UFS - Membro Externo)

## AGRADECIMENTOS

A DEUS que sempre está ao meu lado me dando forças para continuar a caminhada em busca dos meus objetivos.

Aos meus pais, João e Olinda, pelo o amor incondicional e apoio em todos os momentos. Eles que me ensinaram a não temer desafios e a superar os obstáculos com humildade.

Aos meus irmãos, Carla e Douglas, pelo carinho, amizade e torcida. Por todos os momentos que vivemos juntos. Pelos sorrisos e até mesmo pelas brigas.

Aos meus tios e primos pelo carinho e incentivo durante todo o tempo.

Aos meus orientadores, professor Dr. Antonio Osimar e professora Dr<sup>a</sup> Maritza, pela orientação, paciência, incentivo e contribuição para a minha formação acadêmica, profissional e pessoal.

Aos meus amigos: Amanda, Alysson, Bruno, Diogo, Jailma, Júnior, Pedro Paulo, Paulo e Tiago, pela amizade, carinho, incentivo e apoio desde os tempos da graduação. Agradeço especialmente a Jal, Pepê e o Tchê, pela tolerância e compreensão, que estiveram por perto durante todo esse trabalho, na alegria e na tristeza.

A todos do LSCat-UFAL, que de uma forma contribuíram para a realização deste trabalho, compartilharam momentos de estudo/trabalho, conversas e brincadeiras.

Ao GCAR, pelas análises térmicas e de infravermelho. Agradeço em especial ao Edgar pelo acompanhamento e ensinamentos durante as análises.

Ao PROCAD/NF 726/2010 pelo financiamento a ida a Universidade Federal de Sergipe.

A todos do LABCAT-UFS, em especial aos professores Dr. Marcelo Barros e Dr<sup>a</sup>. Anne Michelle, que me receberam e ajudaram no andamento do meu trabalho.

A CNPq pela bolsa concedida.

E a todos que fazem parte do PPGEQ UFAL.

## RESUMO

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, de origem natural ou sintética, com estrutura constituída por uma extensa rede tridimensional microporosa, rotineiramente utilizadas como catalisadores, trocadores iônicos e adsorventes. A produção da ferrierita, e outras zeólitas, são limitadas devido ao alto custo do direcionador orgânico utilizado na síntese. Muitos estudos são realizados com o objetivo de encontrar uma rota mais econômica e viável para a possibilidade de produção em escala industrial. O objetivo deste trabalho foi obter uma metodologia para síntese da ferrierita sem utilizar direcionador orgânico, pelo método hidrotérmico, inserindo sementes de cristalização durante o preparo do gel e variando a concentração alcalina da mistura reacional, a fim de alcançar menores tempos de cristalização e menor custo de produção, numa temperatura de 200°C. Para a síntese do material preparado neste trabalho foram utilizados: sílica *fumed* como fonte de silício, pseudoboehmita como fonte de alumínio, e hidróxido de sódio e potássio como fontes de sódio e potássio, respectivamente. Já para sementes de cristalização, foram utilizadas amostras de ferrierita comercial. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho por transformadas de Fourier (FT-IR) e análises térmicas (TG/DTA). Os difratogramas de raios X mostraram picos característicos da zeólita desejada em todas as condições de síntese. Os espectros de infravermelho apresentaram bandas características da ferrierita, sendo mais um indício da formação da zeólita. As curvas de TG mostraram uma perda de massa de no máximo 10% numa faixa de temperatura de 23 a 400°C. Os resultados das análises realizadas comprovaram a formação da zeólita ferrierita com boa cristalinidade e pureza, comprovando a eficiência da metodologia proposta.

Palavras-chave: síntese zeólitas, ferrierita, sementes.

## ABSTRACT

Zeolites are crystalline aluminosilicates of natural or synthetic origin, with a structure consisting of an extensive microporous three-dimensional network, routinely used as catalysts, ion exchange and adsorbents. The production of ferrierite and other zeolites are limited due to the high cost of the organic structure-directing agents used in synthesis. Many studies are conducted with the goal of finding a viable and more economical route to the possibility of industrial scale production. The purpose of this study was to obtain a methodology for synthesis of ferrierite without using organic structure-directing agents, by hydrothermal method, inserting seeds during the crystallization gel preparation and varying the alkaline concentration of the mixture in order to achieve shorter times of crystallization and lower cost production at a temperature of 200°C. For the synthesis of materials prepared in this work were used: *fumed* silica as silicon source, pseudoboehmite as a source of aluminum, sodium and potassium hydroxide as sodium and potassium sources, respectively. As seeds to crystallization, samples of commercial ferrierite were used. The synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), spectroscopy of the Fourier transform infrared (FT-IR) and thermal analysis (TG/DTA). The X-ray diffraction patterns showed characteristic peaks of zeolite desired in all conditions of synthesis. The infrared spectra showed bands characteristic of ferrierite, as a further indication of the formation of zeolite. TG curves showed a mass loss of up to 10% in the temperature range from 23 to 400°C. The results of the analysis confirmed the formation of zeolite ferrierite with good crystallinity and purity, proving the efficiency of the methodology.

Keywords: zeolites synthesis, ferrierite, seeds.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de compensação de cátions. ....	24
Figura 2 - Tipos de seletividade com peneiras moleculares. ....	26
Figura 3 - Estrutura da ferrierita nas direções [001] e [010] .....	30
Figura 4 - Representação esquemática do processo de formação da zeólita. ....	32
Figura 5 - Principais modelos de crescimento das zeólitas. ....	33
Figura 6 - Diagrama esquemático do vaso de reação usado para o SAC ou método VPT. ....	34
Figura 7 - Relação entre composição e produtos finais na síntese de ferrierita sob agitação. .	35
Figura 8 - Representação esquemática de feixes difratados na rede cristalina. ....	37
Figura 9 - Procedimento de síntese da zeólita ferrierita. ....	45
Figura 10 - Procedimento de processo de troca iônica. ....	46
Figura 11 - Difração de raios X da amostra padrão (Ferrierita comercial - NH <sub>4</sub> FER). ....	51
Figura 12 - Difratoograma de raios X da amostra 5FER03. ....	52
Figura 13 - Curva de cristalização das amostras xFER01. ....	54
Figura 14 - Curva de cristalização das amostras xFER02. ....	54
Figura 15 - Curva de cristalização das amostras xFER03. ....	55
Figura 16 - Difratoograma de raios X das amostras com 5h de síntese. Onde a=5FER01, b=5FER02 e c=5FER03. ....	57
Figura 17 - Difratoograma de raios X das amostras com 12h de síntese. Onde a=5FER01, b=5FER02 e c=5FER03. ....	58
Figura 18 - Difratoograma de raios X das amostras com 24h de síntese. Onde a=5FER01, b=5FER02 e c=5FER03. ....	59
Figura 19 - Difratoograma de raios X da amostra 25FER01 - 15h: a) não calcinada; b) calcinada. ....	60
Figura 20 - Espectros de absorção de IR da amostra de ferrierita comercial. ....	62
Figura 21 - Espectros de absorção de IR da amostra 5FER01 – 15h de síntese. ....	63
Figura 22 - Espectros de absorção de IR da amostra 10FER01 – 15h de síntese. ....	63
Figura 23 - Espectros de absorção de IR da amostra 25FER01 – 15h de síntese. ....	64
Figura 24 - Espectros de absorção de IR da amostra 5FER02 – 15h de síntese. ....	64
Figura 25 - Espectros de absorção de IR da amostra 10FER02 – 15h de síntese. ....	65
Figura 26 - Espectros de absorção de IR da amostra 25FER02 – 15h de síntese. ....	65
Figura 27 - Espectros de absorção de IR da amostra 5FER03 – 15h de síntese. ....	66

Figura 28 - Espectros de absorção de IR da amostra 10FER03 – 15h de síntese.....	66
Figura 29 - Espectros de absorção de IR da amostra 25FER03 – 15h de síntese.....	67
Figura 30 - Análise térmica (TG) e térmica diferencial (DTA) da amostra Ferrierita Comercial na forma amoniacal. ....	69
Figura 31 - Análise térmica (TG) e térmica diferencial (DTA) da amostra 5FER01-15h. ....	70
Figura 32 - Análise térmica (TG) e térmica diferencial (DTA) da amostra 10FER01-15h. ....	71
Figura 33 - Análise térmica (TG) e térmica diferencial (DTA) da amostra 25FER01-15h. ....	71
Figura 34 - Análise térmica (TG) e térmica diferencial (DTA) da amostra 5FER02-15h. ....	72
Figura 35 - Análise térmica (TG) e térmica diferencial (DTA) da amostra 10FER02-15h. ....	72
Figura 36 - Análise térmica (TG) e térmica diferencial (DTA) da amostra 25FER02-15h. ....	73
Figura 37 - Análise térmica (TG) e térmica diferencial (DTA) da amostra 5FER03-15h. ....	73
Figura 38 - Análise térmica (TG) e térmica diferencial (DTA) da amostra 10FER03-15h. ....	74
Figura 39 - Análise térmica (TG) e térmica diferencial (DTA) da 25FER03-15h.....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição e propriedades de zeólitas e análogos.....	27
Tabela 2 - Principais bandas de absorção nos espectros de infravermelho aplicadas a zeólitas. .....	39
Tabela 3 - Composição das sínteses. ....	43
Tabela 4 - Atribuição para as principais bandas de absorção na região do infravermelho na faixa de 1400 a 540 cm <sup>-1</sup> .....	68
Tabela 5 - Quantificação da perda de massa obtida a partir das curvas TG/DTA, numa faixa de temperatura de 23 a 400°C. ....	75

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 .....	24
Equação 2 .....	37
Equação 3 .....	38
Equação 4 .....	42
Equação 5 .....	42
Equação 6 .....	51

## **LISTA DE SÍMBOLOS**

**DGC** Conversão de Gel Seco

**DRX** Difração de Raios X

**DTA** Análise Térmica Diferencial

**FCC** Craqueamento catalítico de leito fluidizado

**FER** Zeólita Ferrierita

**FTIR** Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

**IV** Infravermelho

**IZA** International Zeolite Association

**MEV** Microscopia Eletrônica de Varredura

**MOR** Modernita

**MTBE** Metil terc butil éter

**SAC** Conversão de Vapor Assistida

**SAPO** Silicoaluminofosfato

**SDA** Agente Direcionador de Estrutura

**TG** Termogravimetria

**VPT** Transporte de fase vapor

**ZSM** Zeolite Sacony Mobil

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	18
2.1 GERAL .....	19
2.2 ESPECÍFICOS .....	19
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	21
3.1 ZEÓLITAS .....	21
<b>3.1.1 Histórico</b> .....	22
<b>3.1.2 Estrutura</b> .....	23
<b>3.1.3 Propriedades</b> .....	25
3.1.3.1 Troca iônica .....	25
3.1.3.2 Seletividade de forma .....	26
3.1.3.4 Composição .....	27
3.1.3.3 Acidez .....	28
3.2 FERRIERITA .....	28
<b>3.2.1 Estrutura da Ferrierita</b> .....	30
3.3 MÉTODOS DE SÍNTESE .....	31
<b>3.3.1 Síntese Hidrotérmica</b> .....	31
<b>3.3.2 Síntese em Fase Vapor</b> .....	33
<b>3.3.3 Síntese Sem Direcionador Orgânico</b> .....	34
<b>3.3.2 Síntese de Ferrierita</b> .....	35
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	36
<b>3.4.1 Difração de Raios X (DRX)</b> .....	36
3.4.1.1 Cálculo de Cristalinidade por Difração de Raios X .....	38
<b>3.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)</b> .....	38
<b>3.4.3 Análises Térmicas (TG/DTA)</b> .....	39
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	42
4.1 REAGENTES .....	42
4.2 PROCESSO DE SÍNTESE DA ZEÓLITA FERRIERITA .....	42
<b>4.2.1 Preparação da Semente de Cristalização</b> .....	43
<b>4.2.2 Preparação do Gel de Síntese</b> .....	44
4.3 TROCA IÔNICA .....	45

4.4	CALCINAÇÃO DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS AO PROCESSO DE TROCA IÔNICA .....	47
4.5	CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS.....	47
4.5.1	Difração de Raios X (DRX) .....	47
4.5.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR).....	48
4.5.3	Análise Térmica (TG/DTA) .....	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	50
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	50
5.1.1	Estrutura Padrão .....	50
5.1.2	Curva de Cristalização .....	51
5.1.3	Influência do Percentual de Sementes na Síntese da Zeólita Ferrierita .....	52
5.1.4	Influência da Alcalinidade da Mistura Reacional na Cristalização da Ferrierita .....	56
5.2	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FT-IR).....	61
5.3	ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTA) .....	69
6	CONCLUSÕES.....	77
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	80
	REFERÊNCIAS .....	82

---

# *CAPÍTULO 1*

## *Introdução*

---

## 1 INTRODUÇÃO

As zeólitas são aluminossilicatos microporosos cristalinos, com poros bem definidos de dimensões moleculares. Devido às propriedades das zeólitas, como cristalinidade, grande área superficial, acidez, capacidade de troca iônica e seletividade (BONILLA et al., 2009, p.170), estas são utilizadas em uma variedade de aplicações como: processos de separação de gás, catálise, adsorventes e trocadores iônicos de alta capacidade e seletividade (MOTUZAS et al., 2005, p.73). As rotas de produção de zeólitas sintéticas têm sido amplamente desenvolvidas, examinando variáveis de síntese, tais como fontes de silício e alumínio, condições hidrotérmicas e assim por diante (ISHII et al., 2008, p.3465).

A atividade catalítica e seletividade significativa de materiais zeolíticos são atribuídas à grande área superficial interna e distribuição de sítios ativos que são acessíveis através de poros de tamanho uniforme, alta resistência térmica, inércia química e elevada resistência mecânica (BAYATI et al., 2008, p.2653). A estrutura de poros das zeólitas tem de uma a três dimensões, possuindo cátions trocáveis na estrutura para compensar a carga negativa causada pela diferença na valência entre Si (IV) e Al (III) (YAMAMOTO e OKUBO, 2000, p.283).

A cristalização das zeólitas é um processo cooperativo, onde diferentes reações estão ocorrendo em um ambiente complexo e heterogêneo. Cada etapa do processo de síntese envolve um grande número de espécies reativas com diferentes solubilidades que participam das reações de nucleação (DÍAZ et al., 2006, p.73). O processo de cristalização é influenciado por vários parâmetros de síntese, como: razão de silício na estrutura, alcalinidade, temperatura, teor de água e presença de sementes (ISHII et al., 2008, p.3465).

É aceito que o mecanismo de síntese envolve três etapas: (i) precipitação do gel, dissolução de reagentes e envelhecimento conforme temperatura utilizada, (ii) nucleação e (iii) crescimento. Durante o processo há vários fatores que são determinantes no processo de cristalização: a concentração e a natureza dos reagentes, envelhecimento e temperatura de síntese e tempo de cristalização (DÍAZ et al., 2006, p.73).

Agentes direcionadores orgânicos de estrutura, cátions e condições de síntese, são usados para direcionar a síntese para uma estrutura particular, quando vários deles são concorrentes. Além desses, a adição de sementes pode ser uma rota eficaz para direcionar a síntese de uma determinada estrutura. A incorporação de sementes no processo é considerada um parâmetro eficaz, pois ajudam no processo de nucleação das zeólitas (ISHII et al., 2008, p.3465) diminuindo o tempo de indução para formação da estrutura desejada (DÍAZ et al.,

2006, p.73). O uso dessas sementes para síntese de alguns tipos de zeólitas pode dispensar a utilização de direcionadores orgânicos, reduzindo dessa maneira o custo de obtenção da zeólita e posterior tratamento de efluente gerado no processo de separação na amostra sintetizada.

Ferrierita, uma zeólita com estrutura próxima a modernita e epistilbita, apresentando uma alta seletividade de troca de íons de magnésio e aparece na natureza com razões Si / Al entre 2,5 e 5,5 (RACHWALIK et al., 2006, p.212). A ferrierita sintética foi obtida primeiramente por cristalização hidrotérmica a alta pressão (de 165 bar a 350 °C e 120 bar a 325 °C), e foi sintetizada com razão de Si/Al variada (Si / Al = 10-70) através da cristalização alcalina de fonte de sílica/alumina em meio aquoso na presença de hidróxido de trimetilcetilamônio, dietanolamina, pirrolidina ou etileno diamina (PÁL-BORBÉLY et al., 1998, p.57).

Ferrierita (topologia FER) é uma zeólita de poro médio que é produzida comercialmente, e emergiu como um catalisador promissor em muitas reações industrialmente importantes (BELHEKAR et al., 2003, p.295), exibindo notável desempenho catalítico e uma variedade de reações redox e ácidas como: isomerização esquelética de n-alcenos em iso-alcenos, craqueamento de n-parafinas, isomerização do m-xileno, o-pineno e diclorobenzenos, trimerização isobuteno, epoxidação estireno, desidrogenação oxidativa do propano, remoção de NO<sub>x</sub> e decomposição de N<sub>2</sub>O. Ferrierita é aplicada industrialmente devido à sua excelente estabilidade hidrotérmica e a tratamentos químicos (BONILLA et al., 2009, p.170).

A atividade, estabilidade e seletividade da ferrierita na isomerização são influenciadas por suas propriedades ácidas. Uma maneira para modificar a acidez nas zeólitas é a substituição de Al<sup>3+</sup> por cátions trivalentes como Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, etc. (BONILLA et al., 2009, p.170).

Além do tamanho dos poros e da estrutura, propriedades ácidas da ferrierita são muito importantes para a isomerização esquelética de n-buteno. As vantagens apresentadas pela ferrierita com relação a outras zeólitas como ZSM-5, ZSM-23 e ZSM-22 tem sido atribuída à sua topologia porosa particular. A ferrierita tem uma estrutura ortorrômbica com canais unidimensionais de anéis de 10 membros (0,42 × 0,54 nanômetros (nm)) cruzados perpendicularmente com canais unidimensionais de anéis 8 membros (0,35 × 0,48 nm) (CAÑIZARES e CARRERO, 2003, p.228).

Ferrierita tem sido sintetizada sem direcionador orgânico em presença de um meio alcalino (CANDAMANO et al., 2010, p.9). Neste trabalho foi realizado o estudo e desenvolvimento de uma metodologia para produção da ferrierita sem utilizar direcionador

orgânico de estrutura. Foram utilizadas sementes de cristalização para acelerar o processo de formação da zeólita e reduzir o tempo de síntese. Outra variável do sistema foi à variação na alcalinidade do gel de síntese para verificar a influência desse parâmetro na formação da zeólita ferrierita. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), e análises térmicas (TG/DTA).

---

## ***CAPÍTULO 2***

### ***Objetivos***

---

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 GERAL

Desenvolvimento de nova metodologia de síntese para a zeólita ferrierita de modo mais econômico, sem a utilização de direcionadores orgânicos, através da utilização de cristalização em temperatura elevadas, variação da composição química da mistura reacional com a adição de cátions de sódio e potássio, e adição de sementes de cristalização.

### 2.2 ESPECÍFICOS

- Avaliar a síntese de ferrierita na temperatura de 200°C como o intuito de reduzir o tempo de síntese, e assim baixar efetivamente o custo de obtenção da ferrierita;
- Diminuição do tempo de cristalização da ferrierita através da otimização da composição da mistura reacional, variando a concentração alcalina do sistema reacional;
- Desenvolver uma rota de síntese sem direcionador na presença de cátions alcalinos de sódio e potássio;
- Identificar se a utilização de “sementes de cristalização” é capaz de aumentar a velocidade de formação da ferrierita;
- Caracterização dos materiais sintetizados por diversas técnicas de análises (difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e análises térmicas (TG/DTA)).

---

## *CAPÍTULO 3*

### *Revisão Bibliográfica*

---

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 ZEÓLITAS

Zeólitas, também chamadas de peneiras moleculares, são aluminossilicatos cristalinos formados por canais e cavidades ordenados e interligados, rotineiramente utilizados como catalisadores de forma seletiva, adsorventes e trocadores iônicos. No processo da indústria de refino de petróleo e petroquímica, zeólitas são amplamente utilizadas como catalisadores para craqueamento, hidrocraqueamento, isomerização, alquilação e reações de reforma (GUO et al., 2005, p.319-328)

As zeólitas foram descobertas em 1759, pelo mineralogista sueco A. F. Crönstedt (BAHRUJI, 2005, p.7). Exemplos de zeólitas são faujasita, mordenita, ofretita, ferrierita, erionita e chabazita. Suas formas naturais são de valor limitado, devido a: (i) impurezas indesejáveis ao processo industrial, (ii) composição química variável de um depósito para outro e até mesmo no mesmo depósito (WEITKAMP, 2000, p.175).

As primeiras zeólitas sintéticas (X, Y e A) encontraram rapidamente aplicações em três grandes áreas: (i) adsorção: inicialmente utilizados na secagem de gases refrigerantes e de gás natural e, posteriormente, na separação de n-isobutano sobre zeólita A (Processo ISOSIV, 1959); (ii) em processos catalíticos: utilização das zeólitas X e Y em isomerização (1959) e craqueamento de petróleo (1962); e (iii) troca iônica: substituição, nos detergentes, de polifosfatos poluentes pela zeólita A (1974) (GUINET e RIBEIRO, 2004, p.17-18).

Entre 1940 e 1950, foram utilizadas como catalisadores na indústria do petróleo. Catalisadores zeolíticos tem sido fonte de grandes avanços na produtividade e octanagem da gasolina, bem como na produção de combustíveis mais limpos e de lubrificantes (DEGNAN JR, 2000, p.349).

As peneiras moleculares microporosas (particularmente zeólitas) e mesoporosas possuem determinadas propriedades que permitem aplicações como catalisadores em muitas reações de importância comercial. Parte desse potencial está na possibilidade de ajuste das suas propriedades catalíticas, suas atividades, seletividades e estabilidades, através do controle da sua composição química e posterior modificação por tratamentos químicos (MARTINS e CARDOSO, 2006, p.358).

A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais. Zeólitas possuem: (i) grande área superficial e capacidade de adsorção; (ii) propriedades de adsorção que variam desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; (iii) estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração é função da aplicação desejada; (iv) uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, isto é, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição (LUNA e SCHUCHARDT, 2001, p.887)

### 3.1.1 Histórico

Segundo a definição clássica, zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos. O termo zeólita foi criado por um mineralogista sueco, A. F. Crönstedt, em 1756 aplicada ao mineral estilbita, com o significado de ebulição de pedra, devido às observações de ferver quando aquecido (SERRANO e GRIEKEN, 2001, p. 2391). A designação de Crönstedt, zeólitas, deriva das palavras gregas *zeo* e *lithos* (zeólito: a pedra que “ferve”) (GUINET e RIBEIRO, 2004, p.17)

Duzentos anos de trabalho científico acumulado foram necessários para que McBain criasse o conceito de peneira molecular em 1932. O termo se aplica a sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada nos canais (LUNA e SCHUCHARDT, 2001, p.885)

A primeira zeólita sintética que foi sintetizada foi a levinita em 1862 através de síntese hidrotérmica. Em meados da década de 1930, Barrer tentou sintetizar zeólitas em laboratório em temperaturas elevadas e pH variável, por uma teoria que influenciaria a formação da zeólita em um tempo de reação muito curto (BAHRUJI, 2005, p.7).

Desde a primeira síntese de zeólitas por Barrer e Milton em 1940, a maioria das zeólitas foram sintetizados em condições hidrotérmicas (SUZUKI et al., 2009, p.67). Durante o período entre 1940 e 1950, Barrer e seus colegas de trabalho realizou o processo de cristalização natural de zeólita em condições mais severas de alcalinidade e temperatura, cristalizando as zeólitas após algumas horas de iniciado o processo. Após os estudos pioneiros de Barrer e Milton, novos tipos de zeólitas com composições diferentes foram sintetizados, como resultado da atividade de pesquisa, por empresas de petróleo. Desde meados da década

de 1970, muitos esforços de pesquisa tem se dedicado a desvendar os mecanismos de nucleação e crescimento de cristais de zeólitas (ERTL et al., 2008, p.469).

Posteriormente, uma variedade de zeólitas naturais foram identificadas e caracterizadas. Muitas destas zeólitas naturais foram sintetizadas em laboratório, enquanto as novas estruturas e composições foram descobertas. Nos últimos 50 anos, uma série de zeólitas (X, Y, A, ZSM-5, etc.) encontrou aplicações comerciais (SERRANO e GRIEKEN, 2001, p. 2391).

Um evento marcante foi a introdução de faujasitas sintéticas (zeólitas X e Y) em escala industrial no craqueamento catalítico de leito fluidizado (FCC) de petróleo pesado em 1962, um dos mais importantes processos químicos do mundo. Os novos catalisadores zeolíticos não foram apenas mais ativos do que os catalisadores utilizados anteriormente, mas também trouxe um aumento significativo na produção de gasolina. No período após 1962, as zeólitas rapidamente alcançaram outros processos nas áreas de refino de petróleo e petroquímica básica, como: hidrocraqueamento de destilados de petróleo pesado, o aumento da octanagem da gasolina por isomerização, a síntese de etilbenzeno (o precursor de estireno e poliestireno) de benzeno e eteno após o processo Mobil-Badger, a dismutação do tolueno em benzeno e xilenos, e a isomerização de xilenos (para a produção de para-xileno). Na fabricação de produtos de química fina, a aplicação de catalisadores zeolíticos ainda é limitada, embora o seu potencial seja considerado muito alto nesta área (WEITKAMP, 2000, p.175-176).

A partir da aplicação pioneira em 1962 para processos de craqueamento de petróleo, as zeólitas assumiram hoje a posição de catalisadores mais importantes na indústria química (LUNA e SCHUCHARDT, 2001, p.885).

### 3.1.2 Estrutura

A estrutura cristalina deste grupo de materiais é constituída pela combinação tridimensional de tetraedros do tipo  $TO_4$ , onde T representa os átomos de silício ou alumínio, unidos entre si através de átomos de oxigênio comuns. Sendo o alumínio trivalente, os tetraedros  $AlO_4^-$  induzem cargas negativas na estrutura, que são neutralizadas por cátions de compensação ( $M^+$ ), Figura 1. Estes cátions, juntamente com as moléculas de água, outros adsorbatos e sais, estão localizados nos canais e cavidades desta estrutura. Este tipo de

estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem elevada área superficial e se diferenciem de outros sólidos porosos por impedir o acesso, ao seu interior, de moléculas maiores que a dimensão de seus poros, daí a propriedade que originou o termo peneira molecular (MARTINS e CARDOSO, 2006, p.358-359).

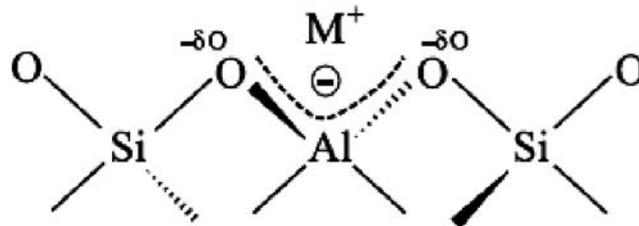
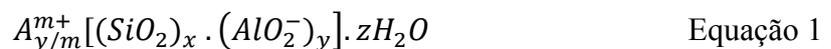


Figura 1 - Estrutura de compensação de cátions.

Adaptada de: MARTINS e CARDOSO, 2006.

Os poros das zeólitas consistem em sistemas de anéis de oxigênio de 8, 10, 12 e 14 membros para formar uma estrutura de tubo e poros que se interconectam com outros. A estrutura de tubo pode existir com uma, duas ou três direções com diferentes tamanhos. As zeólitas podem ser classificadas baseadas no tamanho de seus poros; poros pequenos, com até 0,50 nm, como a zeólita A, carbazita e erionita; poros médios, de 0,45 nm a 0,64 nm, como ZSM-5, ferrierita; e poros grandes, 0,65nm a 0,70 nm, como a faujasita, ZSM-12 e beta. Por exemplo, a ferrierita com poros de anéis de 10 membros, tem poros de aberturas similar a da ZSM-5 no qual é intermediário entre a forma seletiva das zeólitas de poros pequenos (8 anéis) como a zeólita A e a superfície seletiva de zeólitas de poros maiores (12 anéis) como a zeólita X (BAHRUJI, 2005, p.11).

A estrutura cristalina contém cavidades e canais de tamanho que variam em torno de 0,3 - 3nm de diâmetro (BAHRUJI, 2005, p.10). A composição química da zeólita pode ser representada pela Equação 1:



onde A é um cátion com carga m, (x+y) é o número de tetraedros por célula unitária cristalográfica e x/y é a razão de  $n_{Si}/n_{Al}$  (ou simplesmente Si/Al) (WEITKAMP, 2000, p.176). Os átomos de oxigênio são os conectores entre os átomos de silício e alumínio, enquanto o

tetraedro é arranjado em anéis de  $n$ /membros, onde  $n \geq 4$ . A razão total entre  $y/x$  é de 1 a 5 para zeólitas de baixa razão de Si/Al, mas essa razão pode ser tão alta quanto 1000 para zeólitas de alta sílica. A baixa razão de Si/Al apresenta altas concentrações de cátions. No entanto, de acordo com a lei de Löwenstein, a razão mínima de Si/Al deve ser um, no qual cada átomo de alumínio conectará com 4 átomos de silício, de modo que ligações Al-O-Al não são permitidas (BAHRUJI, 2005, p.10).

### 3.1.3 Propriedades

#### 3.1.3.1 Troca iônica

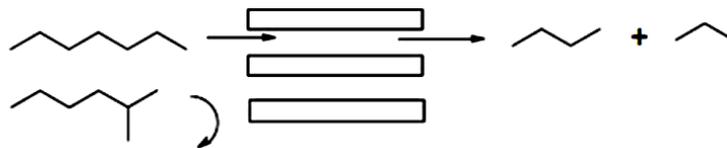
Troca iônica é uma operação que consiste na substituição de um íon em uma interação eletrostática com a superfície de um suporte por outra espécie de íon presente em solução (ERTL et al., 2008, p.469). As estruturas dos aluminossilicatos e dos silicaluminofosfatos possuem carga negativa por causa do desbalanceamento entre os números de oxidação dos átomos do tetraedro  $TO_4$ . Como as cargas negativas remanescentes são compensadas por cátions trocáveis, é possível introduzir espécies catiônicas de metais redox por um processo de troca iônica. A troca iônica pode ser completa ou parcial (LUNA e SCHUCHARDT, 2001, p.888). As cargas negativas devem-se, particularmente, ao ambiente gerado pelo alumínio. O alumínio, assim como o silício, é efetivamente situado no centro de um tetraedro com quatro átomos de oxigênio, com quatro taxas negativas, enquanto o alumínio tem apenas três cargas positivas. O tetraedro ( $AlO_4$ ) é, portanto, um portador global de uma carga negativa distribuídos ao longo dos átomos de oxigênio, e esta carga é neutralizada pela presença de vários cátions, como:  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ , etc. (ERTL et al., 2008, p.469).

Por exemplo, o suporte contendo o íon A é mergulhado em um volume em excesso (muito maior que o volume de poros) de uma solução contendo íon B que será introduzido. O íon B gradualmente penetra no espaço poroso do suporte e toma o lugar do íon A, que passa para a solução, até que um equilíbrio é estabelecido. O sólido é lavado e separado por filtração ou centrifugação (ERTL et al., 2008, p.469).

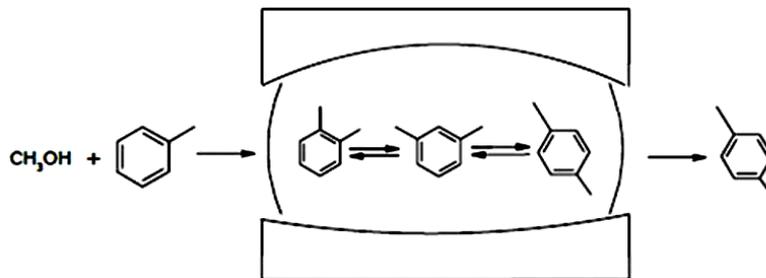
### 3.1.3.2 Seletividade de forma

A seletividade de forma das zeólitas deve-se ao fato da maior parte dos seus centros ativos estarem localizados nas cavidades, nas intersecções de canais ou nos canais do sistema poroso, cujas dimensões são próximas as das moléculas. Estes poros podem ser considerados como verdadeiros nanoreatores (ou reatores moleculares), e conforme sua forma e tamanho dos seus poros determinam a velocidade, a estabilidade e a seletividade da reação (GUISNET e RIBEIRO, 2004, p. 77). O fenômeno da seletividade nas zeólitas pode ser usado para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando reações paralelas indesejadas, conforme mostrado na Figura 2 (LUNA e SCHUCHARDT, 2001, p.885).

Seletividade de reagente:



Seletividade de produto:



Seletividade do estado de transição:

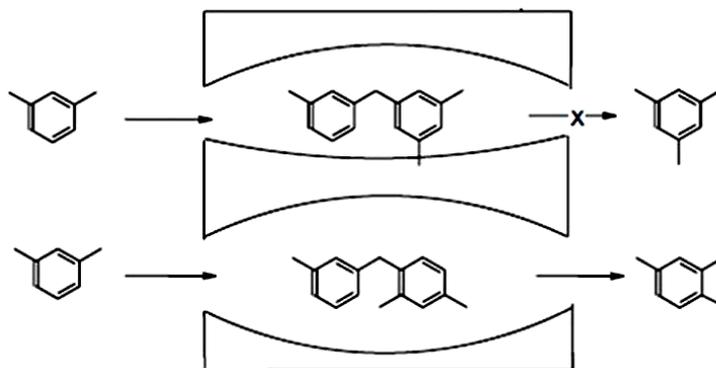


Figura 2 - Tipos de seletividade com peneiras moleculares.

Adaptada de: LUNA e SCHUCHARDT, 2001.

### 3.1.3.4 Composição

Em zeólitas, os centros dos tetraedros de  $TO_4$  são ocupados por átomos de silício e de alumínio numa razão Si/Al que pode variar de 1:1 até  $\infty$ :1, de acordo com a regra de Löwenstein. Em aluminofosfatos, a razão Al/P é igual a 1, ou um pouco superior se houver defeitos na estrutura. A acidez nos aluminossilicatos pode ser controlada manipulando-se a razão Si/Al; sendo possível obter zeólitas com uma acidez de Brønsted comparável à do ácido sulfúrico. Por outro lado, aluminofosfatos apresentam baixa acidez por causa de sua estrutura eletricamente neutra. Na Tabela 1, a composição e propriedades das principais classes de peneiras moleculares microporosas são comparadas (LUNA e SCHUCHARDT, 2001, p.888).

Tabela 1 - Composição e propriedades de zeólitas e análogos.

<b>Peneira Molecular</b>	<b>Composição</b>	<b>Propriedades</b>
Aluminossilicatos	$(Si^{IV}-O-Al^{III}-O-Si^{IV})^-$ $H^+$ ou $M^{n+}$	Carga negativa na estrutura, hidrofílica, têm sítios ácidos e de troca iônica
Silicalitas	$Si^{IV}-O-Si^{IV}-O-Si^{IV}$	Baixa acidez, apresenta um mínimo de sítios ácidos devido a material amorfo, fases competitivas, defeitos cristalinos na estrutura, estrutura neutra, hidrofóbica
Aluminofosfatos	$Al^{III}-O-P^V-O-Al^{III}$	Baixa acidez, apresenta um mínimo de sítios ácidos devido a material amorfo, fases competitivas, defeitos cristalinos na estrutura, estrutura neutra, hidrofílica
Silicaluminofosfatos (SAPO)	$(Si^{IV}-O-Al^{III}-O-P^V)^-$ $H^+$ ou $M^{n+}$	Carga negativa na estrutura, hidrofílica, têm sítios ácidos e de troca iônica

Adaptada de: (LUNA e SCHUCHARDT, 2001, p.888).

### 3.1.3.3 Acidez

Em catálise ácida, a atividade de uma zeólita depende evidentemente do número de centros protônicos e da atividade destes. A atividade dos centros protônicos depende da sua localização (acessibilidade), da sua força (um centro é tanto mais ativo quanto mais forte) e, por vezes, da sua proximidade. A acidez protônica das zeólitas provém, sobretudo, dos grupos hidroxila em ponte, Al(OH)Si. Outros grupos hidroxila estão presentes, geralmente criados por desaluminação das zeólitas durante o seu pré-tratamento – grupos silanol, espécies alumínicas extra-rede, etc. – que apresentam por vezes uma força ácida suficiente para catalisar certas reações (GUISNET e RIBEIRO, 2004, p.24).

A presença de sítios ácidos fortes, associadas com os átomos de Al, e a uniformidade dos tamanhos dos poros em zeólitas fornecem a esses materiais propriedades únicas (como alta atividade e seletividade de forma) para a sua utilização em catálise heterogênea, adsorção e operações de troca iônica (SERRANO e GRIEKEN, 2001, p. 2391).

## 3.2 FERRIERITA

Ferrierita (ZSM-35) é uma zeólita de ocorrência natural, rica em sílica e foi descoberta por W. F. Ferrier. A fórmula estrutural da ferrierita é  $\text{Na}_5[\text{Al}_5\text{Si}_{31}\text{O}_{72}]\cdot w\text{H}_2\text{O}$  onde  $w$  é igual a 18. A composição da ferrierita natural varia de  $(\text{Al}_{7.5}\text{Si}_{27.5}\text{O}_{72})$  a  $(\text{Al}_5\text{Si}_{31}\text{O}_{72})$ , o que corresponde a uma ampla razão de Si/Al de 3,2 a 6,2 (BAHRUJI, 2005, p.18). A zeólita ferrierita (FER) é conhecida tanto como um mineral, como um material sintético. A ferrierita natural pertence ao grupo de minerais da mordenita e pode ser encontrado, embora raramente, como pequenas incrustações cristalinas em rochas vulcânicas, ou como extensos depósitos sedimentares. Ferrierita é uma das zeólitas naturais que contém maiores teores de sílica, tendo razões molares de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  no intervalo de  $x=6,4-12,4$  (GÖĞEBAKAN et al., 2007, p.2006). Há várias topologias relacionadas à ferrierita, incluindo Theta-1 (TON) e ZSM-57 (MFS), bem como variantes de falha (VINJE et al., 1997, p.316).

A estrutura cristalina da ferrierita foi determinada por Vaughan e Kerr, em amostras de ferrierita natural, e, posteriormente, foi verificada utilizando análogos sintéticos (GÖĞEBAKAN et al., 2007, p.2006). Em 1964, Barrer e Marshall descobriu uma fase

cristalina microporosa durante a síntese hidrotérmica de estrôncio-gel (RAKOCZY et al., 2002, p.273). O processo, entretanto, necessitou de uma elevada temperatura de síntese (613 K) e maior tempo de cristalização (10 dias) (KHOMANE et al., 2001, p.208). Este material foi chamado de Sr-D e tem sido atribuída ao tipo de zeólita FER (RAKOCZY et al., 2002, p.273). A FER pode ser sintetizada diretamente na presença das várias aminas orgânicas, produzindo materiais com uma variada razão de Si/Al. A razão Si/Al desempenha um papel importante na seletividade e tempo de vida desta zeólita. Um grande número de alumínio produz uma alta atividade catalítica, mas com um pequeno tempo de vida. Já pouco alumínio presente resulta numa mínima atividade catalítica. É importante compreender o papel do alumínio em relação à atividade catalítica, térmica e estabilidade hidrotérmica (VINJE et al., 1997, p.316).

Desde que os trabalhadores Shell descobriram a alta seletividade e estabilidade da zeólita ferrierita em 1990, alguns grupos de pesquisa tem realizado estudos na tentativa de explicar as razões para as propriedades catalíticas notáveis da zeólita no processo. Além da estrutura microporosa, vários fatores foram encontrados para contribuir com tais propriedades, como o número e a localização de sítios ácidos de Brønsted (PINAR et al., 2010, p.164).

Estudos mostraram que a FER possui excelente desempenho catalítico de isomerização esquelética de n-butenos para isobutenos, que são as principais matérias-primas utilizadas para a produção de MTBE (*methyl tert-butyl ether* – metil terc butil éter), um importante aditivo para a gasolina. O desempenho da ferrierita é muito melhor do que a de várias outras zeólitas, como MOR (mordenita), TON (ZSM-22, Theta-1, NU-10), MFI (ZSM-5, silicalite-1) e SAPO-11, uma peneira molecular de sílica-alumínio fosfato (GUO et al., 2005, p.319-328). A zeólita também apresenta boas propriedades catalíticas nas reações de isomerização de 1-buteno, craqueamento de parafinas, desidrogenação oxidativa do propano, abertura do anel de óxido de estireno e remoção de NO. A excelente estabilidade térmica e hidrotérmica da zeólita fornecem potenciais como catalisador na indústria de transformação do petróleo (CHENG et al., 2009, p.60).

Isobuteno é também uma importante matéria-prima na produção de produtos químicos de interesse industrial, como o isopreno e o ácido metacrílico, que são usados como aditivos na indústria de polímeros (LLORENS et al., 1998, p.6), e também utilizado para outras aplicações petroquímicas como produção de poli-isobuteno (DEGNAN JR, 2000, p.352).

### 3.2.1 Estrutura da Ferrierita

Zeólita ferrierita (ZSM-35), cuja estrutura do cristal natural foi determinada por Vaughan como um grupo espacial ortorrômbico *Immm*, é uma zeólita de poro médio, contendo um sistema de rede bidimensional (GUO et al., 2005, p.319-328) com canais de anéis 10 membros (10 MR - 0,42 x 0,54 nm) na direção [001], interligados por canais laterais de 8 membros (8 MR - 0,35 x 0,48 nm) na direção [010], conforme Figura 3 (BONILLA et al., 2009, p.170). A estrutura esférica ( $8^26^26^45^8$ ) com um tamanho de 0,6-0,7 nm chamado de cavidade FER, no qual é formada por um cruzamento do 8 MR e canal 6 MR (CHENG et al., 2009, p.60). Em ferrieritas naturais, essas cavidades são geralmente ocupadas por cátions de magnésio hidratados, no qual aparenta ser de difícil remoção via tratamento ácido ou via troca por outros cátions (GÖĞEBAKAN et al., 2007, p.2006). As propriedades da zeólita FER, como a adsorção, a estabilidade da acidez, estão intimamente relacionados com a estrutura cristalina e a morfologia da zeólita sintetizada em diferentes sistemas de reação com rotas variadas (GUO et al., 2005, p.319-328).

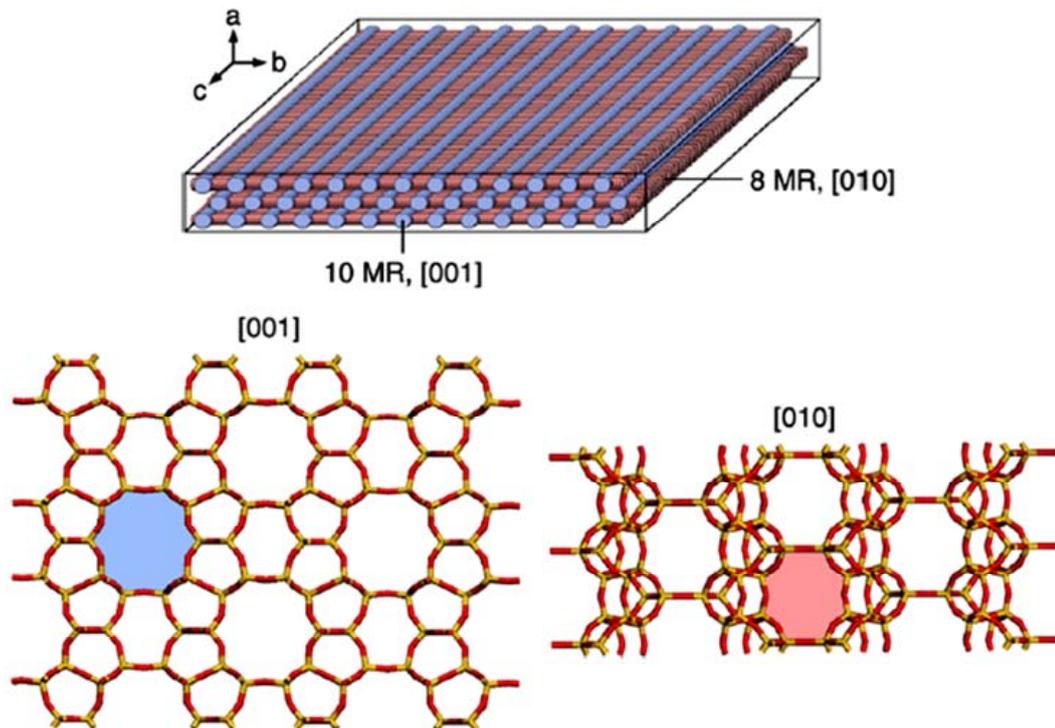


Figura 3 - Estrutura da ferrierita nas direções [001] e [010]

Adaptada de: BONILLA et al., 2009.

### 3.3 MÉTODOS DE SÍNTESE

#### 3.3.1 Síntese Hidrotérmica

Síntese hidrotérmica refere-se à síntese por reações químicas de substâncias em uma solução aquosa aquecida acima da temperatura ambiente e pressão. Este método de preparação é muito utilizado para a síntese de novos materiais sólidos, portanto a compreensão dos mecanismos de reações hidrotérmicas é fundamental para o desenvolvimento de novos métodos e técnicas de síntese (FENG e XU, 2001, p.239).

A síntese hidrotérmica de zeólitas corresponde à conversão de uma mistura de compostos de silício e alumínio, cátions de metais alcalinos, moléculas orgânicas e água em um aluminossilicato microporoso cristalino. Este processo químico complexo é chamado, zeolitização (ERTL et al., 2008, p.161). O gel formado é colocado em uma autoclave e aquecido durante um determinado período de tempo (PINAR et al., 2010, p.164). Os efeitos de diferentes fatores, tais como: matérias-primas, composição do gel, procedimento de mistura, pH, condição de envelhecimento, agitação, temperatura de síntese, tempo de síntese, direcionam a seletividade do processo para a cristalização de um determinado material (SUZUKI et al., 2009, p.67).

É mostrado na Figura 4 o processo de formação da zeólita, desde os reagentes até o produto final cristalino. O processo é representado dentro de uma autoclave laboratorial, utilizado para a maioria das sínteses de zeólita experimental (EARL et al., 2008, p.161).

Quando os reagentes são misturados, forma-se um hidrogel. O gel formado é inserido em uma autoclave e é aquecido por um determinado período de tempo. Então há a dissolução da fase amorfa, catalisada pelo agente mineralizante fornecendo uma solução com monômeros e oligômeros de silicatos e aluminatos, que se condensam em fases de zeólitas cristalinas.

A síntese hidrotérmica de zeólitas sofre um processo de transformação: sólido amorfo → espécies em solução → zeólita cristalina → o progresso da reação.

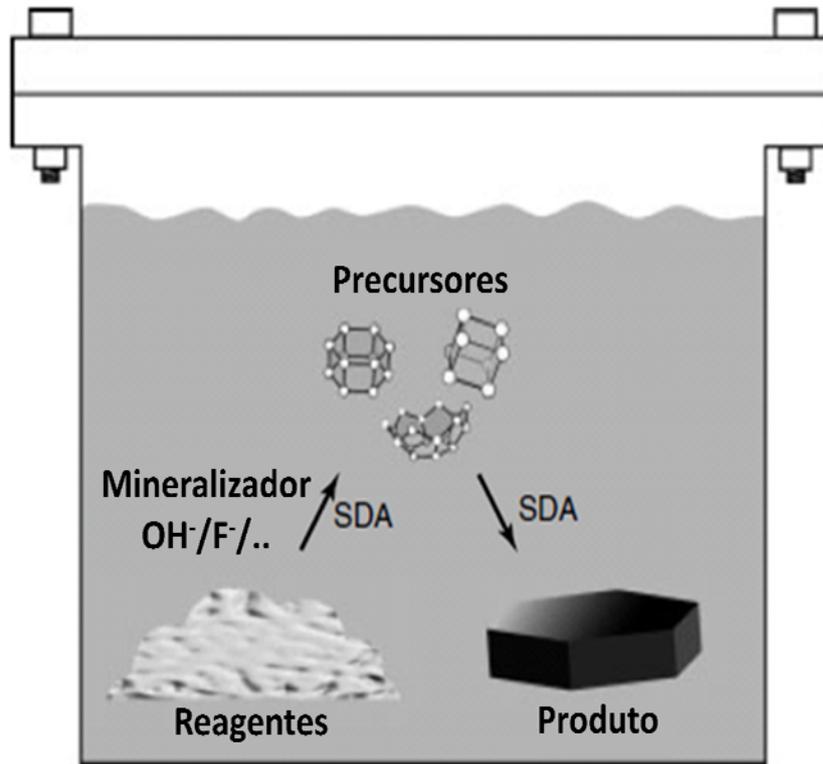


Figura 4 - Representação esquemática do processo de formação da zeólita.

(SDA - agente direcionador de estrutura) Adaptada de: EARL et al., 2008.

Segundo Cundy e Cox (2003), inicialmente, o sólido amorfo está em equilíbrio com as espécies em solução. Este equilíbrio é mantido, à medida que os cristais do produto crescem a partir da solução supersaturada. Finalmente, quando todos os precursores amorfos são consumidos, a zeólita cristalina entra em equilíbrio com a solução.

Os principais modelos de crescimento estudados são: (i) nucleação seguido de crescimento de cristais pela adição de uma unidade elementar pré-formada, e (ii) crescimento de agregação, mostrado na Figura 5. As zeólitas crescem a partir de precursores pré-formados de alumínio. Dependendo das condições e da composição, o produto cristalino final pode ser formado tanto por monômero adicionado de um núcleo de crescimento ou por agregação sucessiva de um mecanismo de auto-organização (EARL et al., 2008, p.161).

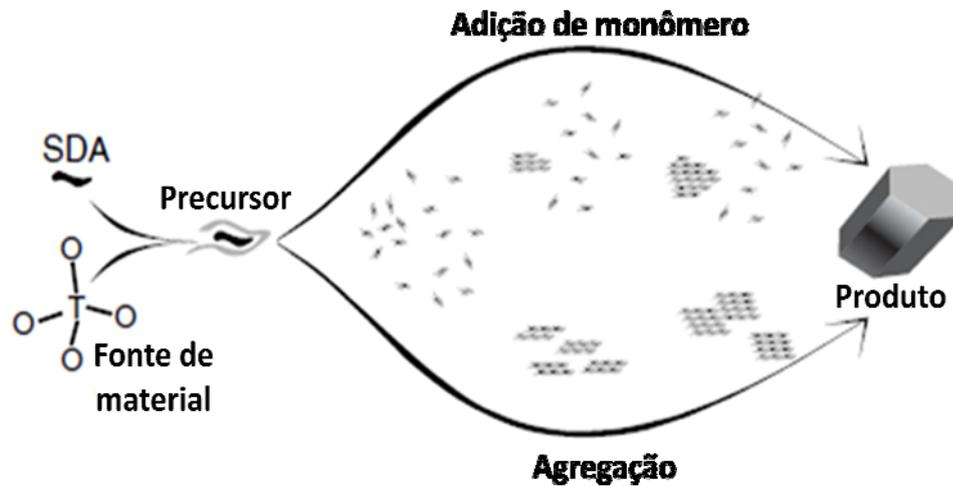


Figura 5 - Principais modelos de crescimento das zeólitas.

Adaptada de: EARL et al., 2008.

### 3.3.2 Síntese em Fase Vapor

Nos últimos anos, uma abordagem diferente, chamada de conversão de gel seco (DGC), foi desenvolvida como um método alternativo para a síntese de zeólitas, Figura 6. O método DGC converte gel seco em um material microporoso cristalino em elevadas temperaturas e pressões. Pode ser classificada em (1) conversão de vapor assistido (SAC), no qual o gel seco contém agente direcionador de estrutura (SDA) e são fisicamente separadas por uma quantidade muito pequena de água pura na autoclave, e (2) transporte em fase vapor (VPT), que é similar ao SAC, exceto que o SDA não está contido no gel seco inicial. Em vez disso, uma pequena quantidade de SDA em solução aquosa é colocada no fundo da autoclave (CHEN e HUANG, 2007, p.15236).

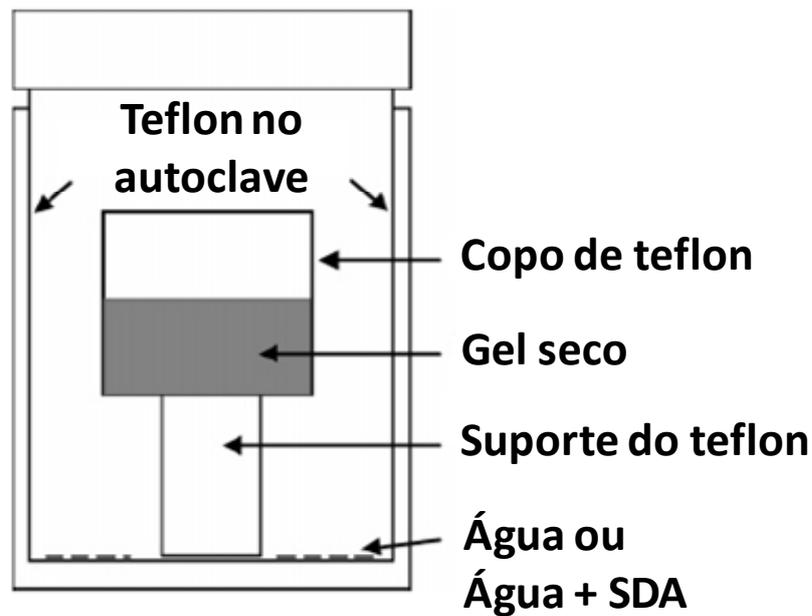


Figura 6 - Diagrama esquemático do vaso de reação usado para o SAC ou método VPT.

Adaptada de: CHEN e HUANG, 2007.

O método DGC é bem adequado para a cristalização, pois os sistemas de reação são mais simples. Para o SAC, todas as espécies reativas estão contidas na fase sólida. A pequena quantidade de água bruta é separada do gel seco, evitando a situação verificada na síntese hidrotérmica, onde as espécies reativas em solução estão em contato direto com o gel sólido. A quantidade de vapor de água não é suficiente para dissolver os sólidos. Assim, a cristalização em condições DGC não é devido à dissolução do gel. O método VPT pode ser usado para examinar o papel do SDA, como é gradualmente transferido e entra em contato com o gel sólido através da fase vapor (CHEN e HUANG, 2007, p.15236).

### 3.3.3 Síntese Sem Direcionador Orgânico

Zeólitas de alta sílica tem propriedades como: alta estabilidade térmica, forte acidez e atividade catalítica única. Muitas dessas zeólitas (modernita, ZSM-5, beta, ferrierita, ZSM-12, etc.) tem sido utilizadas nas indústrias. Essas zeólitas normalmente são sintetizadas com grande quantidade de cátions orgânicos ou agentes direcionadores de estrutura orgânico

(OSDAs – organic structure-directing agents). Para produção em escala industrial, há incentivos para síntese sem direcionador orgânico, por razões econômicas e ecológicas. Estudos mostram que modernita, ZSM-5, ferrierita podem ser sintetizadas sem OSDAs. A ferrierita, por exemplo, sob condição de agitação, num sistema Na-ferrierita pode ser sintetizada sem OSDAs numa região restrita em relação à composição de síntese. Já com a introdução de uma pequena quantidade de cátions de potássio, além dos cátions de sódio, a região de formação da ferrierita é ampliada. Essa região pode ser vista conforme a Figura 7 (SUZUKI et al., 2009, p.68).

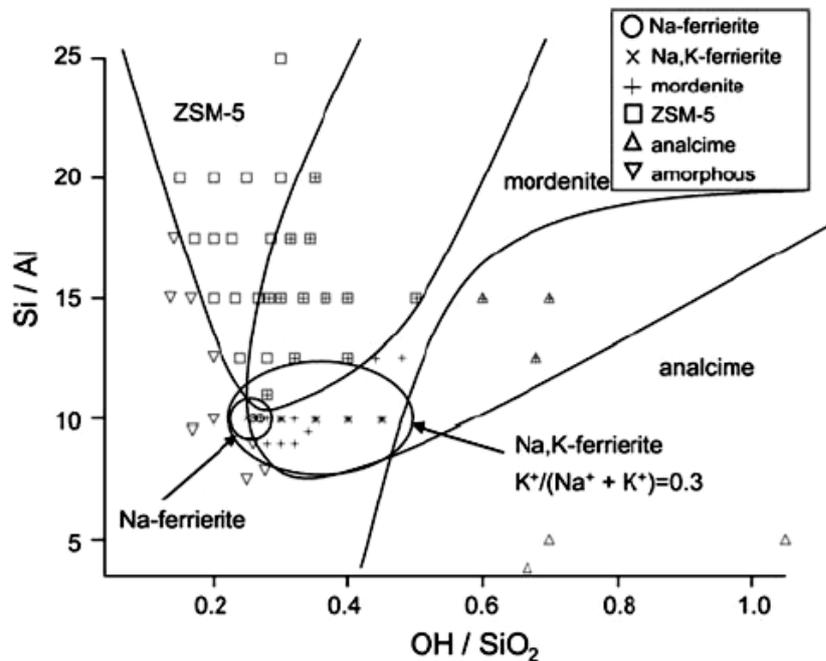


Figura 7 - Relação entre composição e produtos finais na síntese de ferrierita sob agitação.

Adaptada de: SUZUKI et al., 2009.

### 3.3.2 Síntese de Ferrierita

Alguns dos métodos de síntese de ferrierita envolvem géis aluminossilicatos alcalinos que contêm sais simples ou mistos ou que envolvam bases de sódio, potássio, cálcio, estrôncio ou de bário nas condições autógenas. Estes métodos de produção com razões de

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  dentro de um intervalo de  $x=7,4-14$ , imitando os produtos naturais. Kibby et al. foram os primeiros a utilizar um agente orgânico (hidróxido de tetrametilamônio) em síntese de ferrierita em 1974. Alguns de seus produtos continham impurezas como analcita e/ou mordenita e nas razões molares de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  foram novamente dentro do intervalo de  $x=7,4-14$  (GÖĞEBAKAN et al., 2007, p.2006). Outros pesquisadores também relataram a síntese de ferrierita, porém a maioria dos estudos exigia altas temperaturas e obtinham-se ferrierita com baixas razões de Si/Al. Plank et al., em 1977, relataram a síntese de ferrierita usando hexametilenodiamina. Borade e Clearfield relataram a síntese de ferrierita na presença de hidróxido de trimetilcetilamônio em 1994. Kim et al., em 1996, conseguiram sintetizar FER na ausência de cátions inorgânicos utilizando pirrolidina, 1,4-diaminobutano e etilenodiamina como agentes direcionadores de estrutura (KHOMANE et al., 2001, p.208).

Normalmente, a zeólita ferrierita é sintetizada hidrotermicamente em uma reação com íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  simultaneamente ou em uma reação solução-gel com um modelo orgânico. A zeólita também foi preparada em sistemas de evaporação de solvente ou pelo método transporte em fase vapor (VTP) (CHENG et al., 2006, p.1198). Amostras de ferrierita sintetizadas com estes métodos tinham razões molares de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , significativamente superiores aos de ferrierita natural (GÖĞEBAKAN et al., 2007, p.2006).

### 3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.4.1 Difração de Raios X (DRX)

Técnica de difração de raios X em pó é o melhor método para definir a estrutura cristalográfica da zeólita. Cada zeólita tem seu próprio padrão específico que pode ser usado como referência para a determinação da fase sólida cristalina e é usado como impressões digitais para cada zeólita. Esta técnica pode significar se a amostra sólida é amorfa ou cristalina, o grau de cristalinidade e identificar as fases presentes. A pureza do cristal sólido será medida através da comparação do difratograma padrão de raios X da amostra com difratograma padrão de raios X obtido a partir *International Zeolite Association (IZA)*. A presença ou ausência de alguns picos do difratograma indica a existência de outra fase cristalina ou que a zeólita foi contaminada com outras fases. O tamanho e a forma da célula

unitária para qualquer cristal são facilmente determinados usando a difração de raios X (BAHRUJI, 2005, p.26).

Quando um feixe de raios X atinge a superfície de um cristal em um ângulo  $\theta$ , uma parte é espalhada pela camada dos átomos na superfície. A porção do feixe não espalhada penetra a segunda camada de átomos onde novamente uma fração é espalhada, e o restante passa para a terceira camada. O efeito cumulativo desse espalhamento pelos centros regularmente espaçados no cristal é a difração do feixe da mesma maneira que a radiação visível é difratada por uma rede de reflexão. As condições necessárias para a difração de raios X são: (1) o espaçamento entre as camadas de átomos deve ser aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda da radiação e (2) os centros espalhadores devem estar especialmente distribuídos em um arranjo altamente regular (SKOOG et al., 2002, p.257).

Bragg citou que difração de raios X ocorre quando o feixe é refletido por um conjunto de planos. O padrão de difração é traçado com base na intensidade no qual os feixes de luz refletem, em função de  $2\theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo de difração, que satisfaz a condição de Bragg, vista na Equação 2 (BAHRUJI, 2005, p.26-27),

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Equação 2}$$

onde:  $n$  é um inteiro,  $d$  é a distância interplanar do cristal e  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe (SKOOG et al., 2002, p.258). O diagrama de reflexão é mostrado na Figura 8.

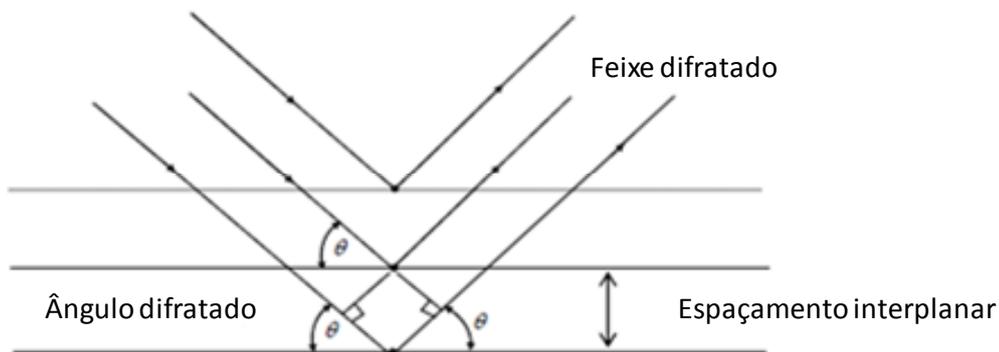


Figura 8 - Representação esquemática de feixes difratados na rede cristalina.

Adaptada de: BAHRUJI, 2005.

A cristalinidade da zeólita pode ser medida comparando a intensidade dos feixes refletidos com um padrão determinado para cada zeólita. Para cada diferença de intensidade entre a amostra e o padrão de difração de raios X mostra uma diminuição no grau de cristalinidade. Fases amorfas não irão produzir linhas de difração e pequenas partículas irão produzir grandes linhas de difração, enquanto que uma partícula cristalina apresenta uma linha de difração nítida e forte (BAHRUJI, 2005, p.27).

#### 3.4.1.1 Cálculo de Cristalinidade por Difração de Raios X

É possível quantificar a cristalinidade de uma zeólita somando-se as áreas entre os picos de maior intensidade a partir do difratograma de raios X. O percentual de cristalinidade é calculado através da soma da área entre os picos escolhidos para o material em análise dividido pela soma da área dos mesmos picos da amostra padrão, a qual é assumida ser 100% cristalina, conforme a Equação 3 (SILVA, 1999, p.36).

$$\%Cristalinidade = \frac{\text{Soma da área entre os picos selecionados (Amostra)}}{\text{Soma da área entre os picos selecionados (Padrão)}} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

#### 3.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Normalmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de micro-ondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho longínquo (LUZ, 2003, p.9).

Essa técnica é aplicada para: identificação dos tipos de substâncias orgânicas e inorgânicas na estrutura, determinação de grupos funcionais em substâncias orgânicas, determinação quantitativa de compostos em misturas, identificação de componentes de reação e estudos cinéticos das reações (SOUZA, 2001, p.28).

São encontrados dois tipos de bandas de absorção em zeólitas, uma atribuída às vibrações internas dos tetraedros  $TO_4$ , e outra devido às vibrações externas dos tetraedros. A Tabela 2 mostra as principais bandas de absorção nos espectros de infravermelho aplicadas a zeólitas (SILVA, 1999, p.38)

Tabela 2 - Principais bandas de absorção nos espectros de infravermelho aplicadas a zeólitas.

Vibrações	Número de Onda ( $cm^{-1}$ )
<b>Interna aos tetraedros</b>	
Estiramento assimétrico	1250-950
Estiramento simétrico	720-650
Flexão T-O	500-420
<b>Externa aos tetraedros</b>	
Estiramento assimétrico	1050-1150 <sup>Sh</sup>
Estiramento simétrico	820-750
Anel duplo	650-500
Abertura dos poros	420-300
<sup>Sh</sup> Ombro	

Adaptada de: (FLANIGEN, 1976, p. 80).

### 3.4.3 Análises Térmicas (TG/DTA)

A termogravimetria é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, à temperatura em que começam a se decompor, e acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição (FERRETO et al., 2006, p.8246).

Numa termobalança, uma variação na massa da amostra causa uma deflexão do braço, o qual interpõe um obturador de luz entre uma lâmpada e um dos dois fotodiodos. A corrente de desbalanceamento do fotodiodo é amplificada e alimenta uma bobina, que está situada

entre os pólos de um ímã permanente. O campo magnético gerado pela corrente na bobina restaura o feixe para sua posição original. A corrente amplificada do fotodiodo é monitorada e transformada em informação sobre a massa ou perda de massa pelo sistema de aquisição de dados. Nitrogênio ou argônio são comumente usados para purgar o forno e prevenir a oxidação da amostra. Em algumas análises, é desejável variar os gases de purga à medida que a análise desenvolve. A temperatura registrada em um termograma é idealmente a temperatura real da amostra. Em princípio, essa temperatura pode ser obtida através da imersão de um pequeno termopar diretamente na amostra. Entretanto, tal procedimento raramente é seguido, porque existe a possibilidade de ocorrer decomposição catalítica das amostras, contaminação potencial das amostras e erros na massa resultante nas pontas do termopar. Como consequência desses problemas, as temperaturas registradas geralmente são medidas com um pequeno termopar localizado tão perto quanto possível do recipiente para a amostra (SKOOG et al., 2002, p.704-705).

---

## *CAPÍTULO 4*

### *Materiais e Métodos*

---

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

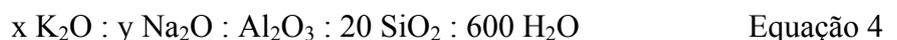
### 4.1 REAGENTES

Para obter as amostras, os seguintes reagentes foram empregados na síntese:

- Sílica *fumed* (Sigma Aldrich, 98% pureza);
- Pseudoboehmita catapal B (Sasol, 70% pureza);
- Hidróxido de sódio (Merck, 97% pureza);
- Hidróxido de potássio (Merck, 85% pureza);
- Água destilada;
- Ferrierita comercial (CP 914C, Zeolyst International) na forma amoniacal (NH<sub>4</sub>FER) com as seguintes características: razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> igual a 20, área superficial de 400 m<sup>2</sup>/g e 0,05% em massa de Na<sub>2</sub>O.

### 4.2 PROCESSO DE SÍNTESE DA ZEÓLITA FERRIERITA

As sínteses foram realizadas via método hidrotérmico, utilizando os reagentes citados no item 4.1. A mistura reacional foi preparada com a adição dos reagentes conforme a relação estequiométrica da Equação 4:



onde:  $x=0,75, 1,35$  ou  $1,69$  e  $y=1,75, 3,15$  ou  $3,94$ , respectivamente, de acordo com a Tabela 2. A ferrierita comercial foi utilizada no processo de síntese como sementes de cristalização. Foi utilizada uma porcentagem em peso das sementes de cristalização, calculada considerando a quantidade de sílica adicionada ao processo de síntese, nas proporções de 5, 10 ou 25 % em massa de sementes de cristalização, conforme Equação 5:

$$\% \text{ Teor de sementes} = \frac{\text{massa de sementes}}{\text{massa de sílica}} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Tabela 3 - Composição das sínteses.

Síntese	Nomenclatura (*xFERy)	Composição Molar Reacional						Teor de sementes (%)
		K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K/(K+Na)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1	5FER01	0,75	1,75	0,3	1	20	600	5
2	5FER02	1,35	3,15	0,3	1	20	600	5
3	5FER03	1,69	3,94	0,3	1	20	600	5
4	10FER01	0,75	1,75	0,3	1	20	600	10
5	10FER02	1,35	3,15	0,3	1	20	600	10
6	10FER03	1,69	3,94	0,3	1	20	600	10
7	25FER01	0,75	1,75	0,3	1	20	600	25
8	25FER02	1,35	3,15	0,3	1	20	600	25
9	25FER03	1,69	3,94	0,3	1	20	600	25

(\*xFERy) Onde  $\underline{x}$  representa a porcentagem em massa da semente na síntese, que pode ser de 5, 10 e 25%. E  $\underline{y}$  significa a variação molar de sódio e potássio da mistura, no qual 01=0,75K<sub>2</sub>O:1,75Na<sub>2</sub>O, 02=1,35K<sub>2</sub>O:3,15Na<sub>2</sub>O e 03=1,69K<sub>2</sub>O:3,94Na<sub>2</sub>O

#### 4.2.1 Preparação da Semente de Cristalização

A ferrierita comercial foi utilizada como sementes de cristalização. A fim de obter as menores partículas da ferrierita comercial, esta foi submetida ao método de extração por suspensão. Neste processo a ferrierita comercial foi adicionada a um béquer de quatro litros, juntamente com quatro litros de água destilada e agitada por uma hora, num processo de agitação mecânica. A mistura formada foi decantada por 30 minutos e a solução suspensa submetida ao processo de separação por centrifugação a temperatura ambiente, por dez minutos, numa velocidade de 5 rpm. O sólido separado foi submetido à secagem em estufa a 120°C por quatro horas.

#### 4.2.2 Preparação do Gel de Síntese

O procedimento para o preparo do gel de síntese na obtenção da zeólita ferrierita, foi realizado em etapas. Inicialmente, o hidróxido de potássio foi dissolvido em um quarto da água requerida para síntese, com um bastão de polipropileno, em um béquer de polipropileno de 100 mL, a temperatura ambiente. A solução formada foi denominada Solução 1. Em seguida, foi preparada uma solução, chamada de Solução 2, diluindo-se o hidróxido de sódio em um quarto da água requerida para síntese, nas mesmas condições da Solução 1. As Soluções 1 e 2 foram misturadas num béquer de 500 mL, e agitadas para homogeneização. A solução formada designa-se Solução 3. A pseudoboehmita foi adicionada a Solução 3 e mantida sob agitação, num agitador magnético, a temperatura ambiente, por uma hora. Após esse período de uma hora, o restante da água requerida para síntese foi adicionada a solução formada e agitada por 3 minutos para homogeneizar, formando assim uma Solução 4. É adicionado a Solução 4 a sílica *fumed*, e a solução foi mantida sob agitação mecânica por uma hora. Ao terminar o processo de agitação, a semente de cristalização, ferrierita comercial, foi adicionada e a solução foi mantida agitada por vinte minutos para homogeneizar o gel formado. Um fluxograma geral é ilustrado na Figura 9.

O gel preparado foi dividido e colocado em copos de teflon, com capacidade de 70 mL. Os copos foram inseridos em autoclaves de aço inoxidável e aquecidos em estufa a uma temperatura de 200°C. As amostras foram retiradas da estufa em diferentes tempos de cristalização. Quando retiradas as mesmas foram esfriadas naturalmente até atingir a temperatura ambiente. Após essa etapa de cristalização, as amostras foram lavadas com água destilada, e separadas a fase líquida da fase sólida através de um processo de filtração. Posteriormente as amostras foram submetidas a um processo de secagem em estufa por 4 horas a 120°C.

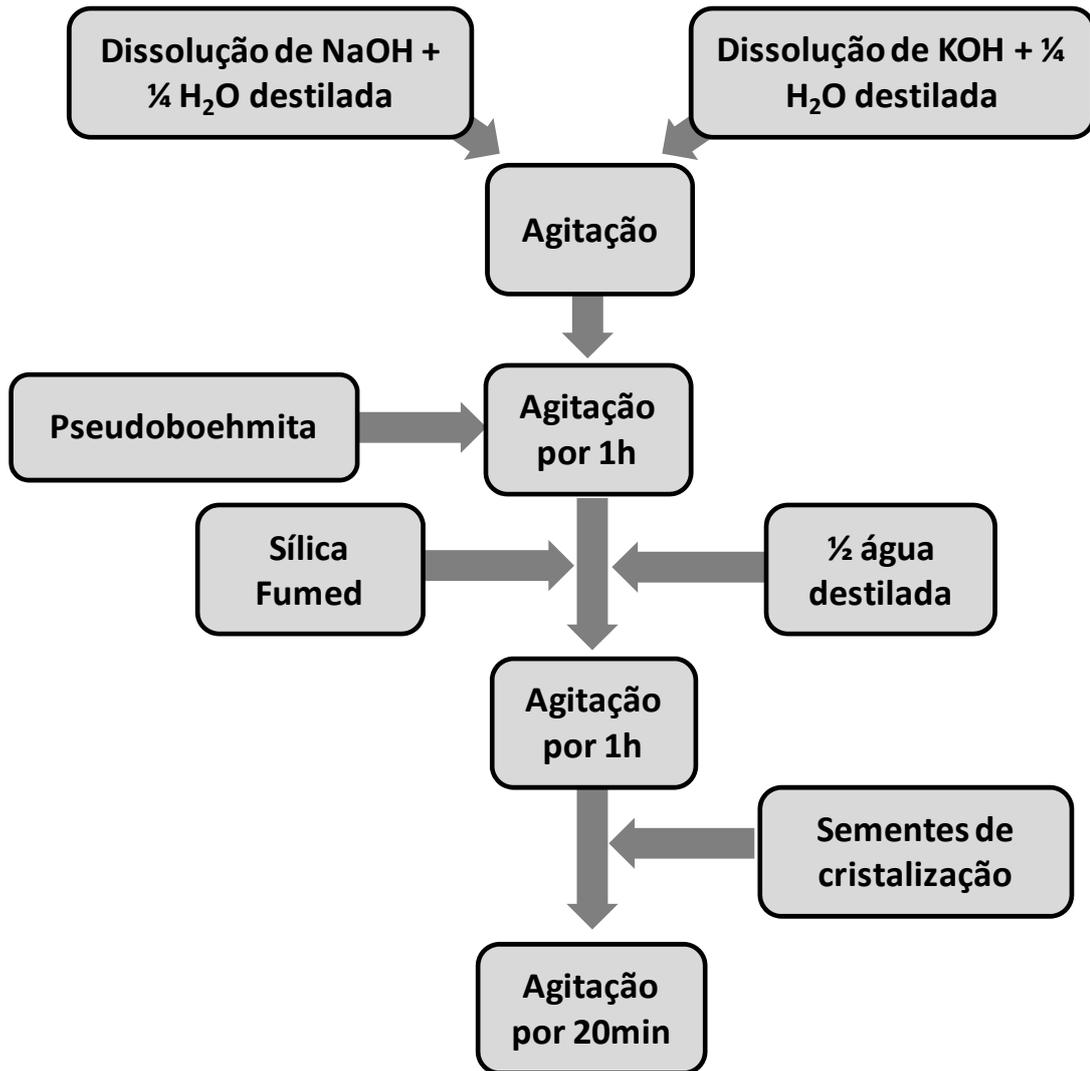
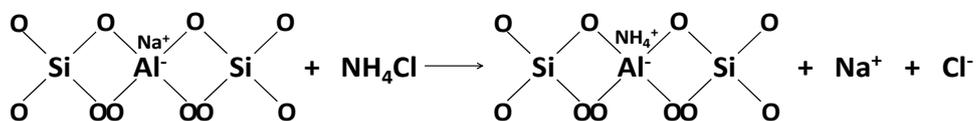


Figura 9 - Procedimento de síntese da zeólita ferrierita.

#### 4.3 TROCA IÔNICA

A zeólita é submetida a um processo de troca iônica, onde os cátions sódio compensado as cargas da estrutura são substituídos pelos íons amônio provenientes de uma solução de cloreto de amônio, conforme a Reação 1:



Reação 1

O procedimento utilizado no processo de troca iônica foi o seguinte. A amostra sintetizada selecionada para fazer a troca iônica foi transferida para um balão de fundo chato de 250 mL. Foi inserida no balão 250 mL de solução de um molar de cloreto de amônio a temperatura ambiente. O sistema foi mantido sob agitação por duas horas. Ao término do processo de agitação a amostra foi lavada com um litro de água destilada, a fim de remover os íons amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) não trocados e os íons cloretos ( $\text{Cl}^-$ ), e separada por filtração a vácuo. A cada lavagem foi feita a titulação da solução para garantir a eliminação dos íons cloretos da solução, com uma solução de nitrato de prata de 0,2 molar. A solução de nitrato de prata era adicionada ao efluente gerado, e ao gerar uma solução límpida, a amostra era considerada livre de íons cloretos ( $\text{Cl}^-$ ). Tal procedimento é repetido no total de três vezes, e apresenta-se esquematicamente na Figura 10.

As amostras trocadas com o íon amônio foram submetidas ao processo de secagem, em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 2h.

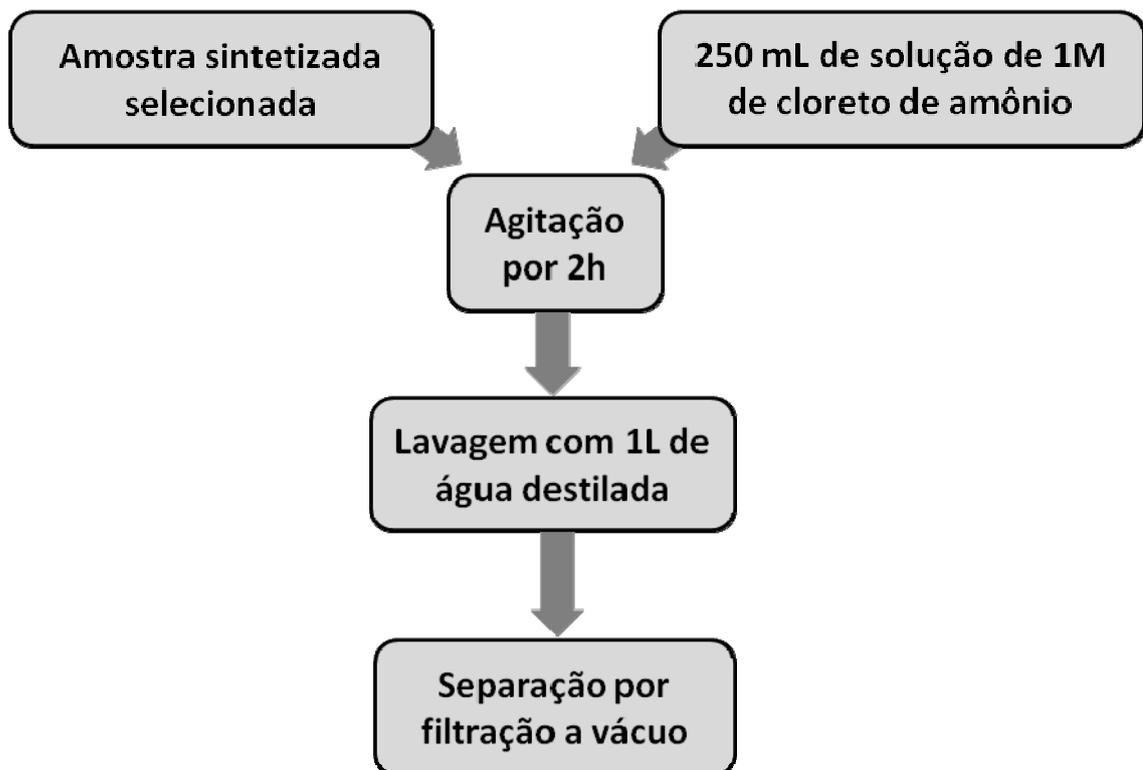
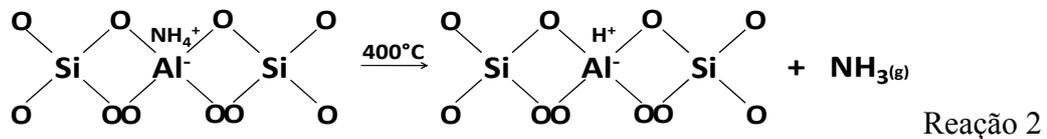


Figura 10 - Procedimento de processo de troca iônica.

#### 4.4 CALCINAÇÃO DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS AO PROCESSO DE TROCA IÔNICA

Após o processo de troca iônica, as amostras de ferrierita foram submetidas a um processo de calcinação para a obtenção da forma ácida.

As amostras foram calcinadas de acordo com o seguinte procedimento. As amostras foram depositadas num cadinho e inseridas numa mufla, onde foram submetidas a um aquecimento progressivo do material, iniciando á temperatura ambiente até 400°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. Após atingir uma temperatura de 400°C as amostras permaneceram nesta condição por 2 horas. Durante essa etapa de calcinação ocorre a decomposição dos íons  $\text{NH}_4^+$ , liberando  $\text{NH}_3$  e um  $\text{H}^+$ , conforme a Reação 2. O próton originado da decomposição do íon amônio associa-se aos oxigênios próximos ao alumínio estrutural gerando um sítio ácido de Brønsted.



#### 4.5 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS

As amostras foram caracterizadas por: difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e análises térmicas (TG/DTA).

##### 4.5.1 Difração de Raios X (DRX)

As análises de difração de raios X pelo método do pó das amostras sintetizadas (na forma não calcinada e calcinada) foram realizadas em um difratômetro de bancada (Miniflex II – RIGAKU), controlado por computador, no qual utiliza radiação  $\text{CuK}\alpha$ , que passa por um

filtro de níquel. Os dados foram coletados na faixa de  $2\theta$  entre 3 e 50 graus com uma velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ . Os difratogramas obtidos foram utilizados para a identificação dos materiais (tipo de estrutura cristalina) e para a determinação do percentual de cristalinidade.

#### **4.5.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)**

Os espectros na região do infravermelho médio foram obtidos num espectrofotômetro da marca VARIAN 660-IR, utilizando o método de transmissão com um porta amostra da PIKE e janela de KBr. Os espectros são resultado da média de 32 varreduras numa resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros foram obtidos na região de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , entretanto os resultados apresentados restringem-se a faixa de  $1400$  a  $520\text{ cm}^{-1}$ , região na qual aparecem as bandas de absorção associadas às estruturas dos materiais sintetizados.

#### **4.5.3 Análise Térmica (TG/DTA)**

As análises térmicas (TG) efetuadas neste trabalho foram realizadas numa termobalança da SHIMADZU modelo DTG 60, com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , na faixa de temperatura ambiente a  $600^\circ\text{C}$ . Utilizou-se atmosfera dinâmica de nitrogênio como gás de arraste com fluxo de  $20\text{ mL}/\text{min}$ . Em todas as corridas utilizaram-se cadinhos de platina e uma massa de amostra entre 8 e 12 mg. A partir das curvas termogravimétricas das zeólitas, na forma não calcinada, foram determinadas as quantidades de água intracristalina e intercristalina. As curvas de DTA foram obtidas em simultâneo com as curvas de TG durante a análise da amostra. Estes dados são fundamentais para a determinação da menor temperatura de calcinação para zeólita ferrierita sintetizada.

---

## *CAPÍTULO 5*

### *Resultados e Discussão*

---

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados experimentais obtidos através das sínteses realizadas com modificação da alcalinidade e variação na quantidade de sementes de cristalização. Foram realizadas análises de difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e análises térmicas (TG/DTA) para caracterização das amostras.

### 5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

#### 5.1.1 Estrutura Padrão

A ferrierita comercial (CP 914C, Zeolyst International) na forma amoniaca ( $\text{NH}_4\text{FER}$ ) foi selecionada como amostra padrão, dado que as amostras sintetizadas neste trabalho, não atingiram cristalinidade superior a dita amostra. Foi utilizado como referência para a identificação dos picos de difração característicos da estrutura da ferrierita o difratograma apresentado na *database* do *IZA-structure* (*International Zeolite Association*). O difratograma de raios X da ferrierita comercial apresenta-se na Figura 11. O ângulo de varredura utilizado em todas as amostras para a análises de DRX foi a região entre  $2\theta$  de 3 a 50 graus.

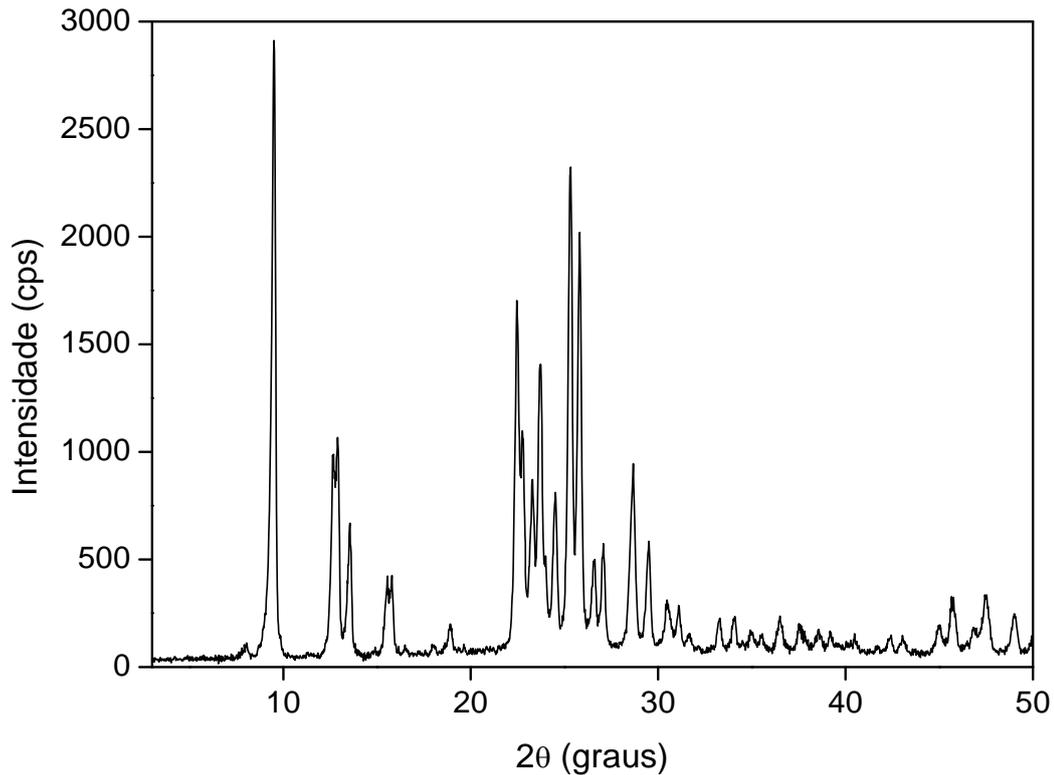


Figura 11 - Difração de raios X da amostra padrão (Ferrierita comercial - NH<sub>4</sub>FER).

### 5.1.2 Curva de Cristalização

De forma geral os sólidos obtidos na etapa de cristalização apresentaram nos difratogramas de raios X os picos de difração característicos da estrutura ferrierita (*International Zeolite Association*). Na Figura 12 estão apresentados os diagramas de difração de raios X das amostras sintetizadas utilizando a Equação da mistura reacional com 5% de sementes (5FER01), Equação 6:



No difratograma apresentado na Figura 12, observa-se que os picos representam a cristalização do material, na medida em que aumenta o tempo de cristalização. Observa-se que os picos aumentam progressivamente na medida em que aumenta a cristalização do material. Ao comparar este difratograma ao difratograma padrão (amostra comercial) da

estrutura  $\text{NH}_4\text{FER}$ , Figura 11, observa-se que, ambos, apresentam picos de difração característicos da ferrierita. Pode-se observar que, nessas condições, obtemos uma amostra cristalina com oito horas de síntese. Após quinze horas a amostra apresentou evidência do aparecimento de pequenos picos de difração que diferem da amostra padrão, indicando a formação de outras estruturas cristalina. Estes difratogramas indicam que o método de síntese utilizado foi eficaz para a formação da zeólita desejada num tempo reacional de até 12 horas.

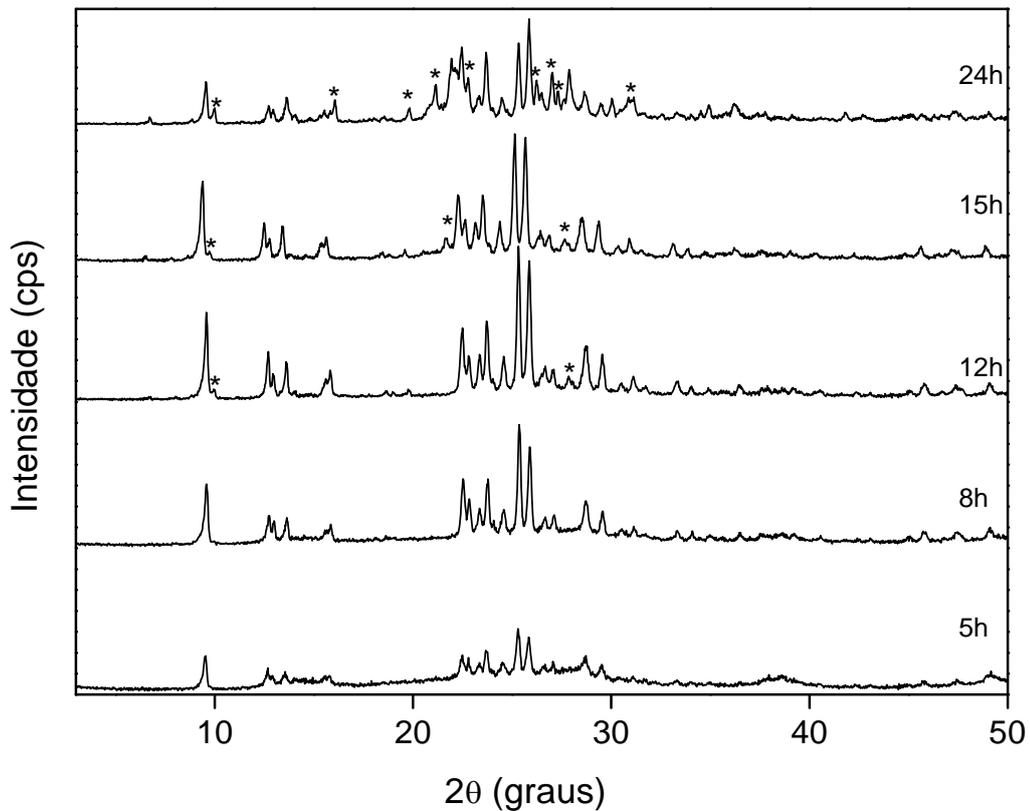


Figura 12 - Difratograma de raios X da amostra 5FER03.

### 5.1.3 Influência do Percentual de Sementes na Síntese da Zeólita Ferrierita

A técnica de introduzir sementes num sistema supersaturado com pequenas partículas do material a ser cristalizado, favorece uma nucleação secundária heterogênea, obtendo a fase cristalina desejada em menores tempos de reação. O crescimento dos cristais ocorrerá na superfície das sementes. Então, segue-se o princípio de que aumentando a quantidade de

sementes aumenta a cristalização, deslocando a curva de cristalização para tempos mais curtos de síntese (EARL, et al., 2008, p.172).

Pode-se dizer que a semente pode ter capacidade de acelerar o início da síntese ou a etapa de nucleação, contudo à medida que o tempo reacional aumenta, fatores como composição da mistura reacional, cinética da reação, entre outros, podem levar a redução de cristalinidade do material formado e formação de fases cristalinas não desejáveis.

O grau de cristalinidade das amostras sintetizadas foi estimado através da medição da área dos picos de difração característicos da ferrierita, localizados entre 22 e 26 graus (AHEDI e KOTASTHANE, 1997, p.172). Os cálculos foram realizados considerando a amostra de ferrierita comercial como amostra padrão e, portanto, considerado como 100% cristalina.

A Figura 13 exibe as curvas de cristalização da zeólita ferrierita, a temperatura de 200°C com diferentes tempos de cristalização e mistura reacional de  $0,75\text{K}_2\text{O}:1,75\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:20\text{SiO}_2:600\text{H}_2\text{O}$ , com diferentes teores de sementes adicionado ao sistema reacional, o mesmo foi modificado de: 5 até 25% em massa (gramas). Pode-se observar que à medida que aumentou a quantidade de sementes na síntese a porcentagem de cristalinidade das amostras apresentou um aumento progressivo para uma mesma síntese. É visto que, com teores mais elevados de sementes de cristalização, a formação de uma estrutura cristalina forma-se em menores tempos de reação. No entanto, maiores tempos de síntese provocam o aparecimento de uma nova fase, como quartzo e um feldspato, como a sanidina (CORMIER e SAND, 1976, p.1262), com posterior redução da cristalinidade do material como mostrado na Figura 12.

Com o aumento da alcalinidade do material para a síntese realizada a temperatura de 200°C e diferentes tempos reacionais, com composição do gel de síntese de  $1,35\text{K}_2\text{O}:3,15\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:20\text{SiO}_2:600\text{H}_2\text{O}$ , com diferentes teores de sementes, 5 até 25% em massa (gramas), adicionado ao sistema reacional. As curvas de cristalização apresentadas, Figura 14, apresentam igual comportamento. Um aumento progressivo da cristalinidade do material na medida em que aumenta a porcentagem de semente. Em geral, o desempenho da síntese com 25% de semente de cristalização foi melhor que as sínteses realizadas com os teores de 5 e 10% de sementes.

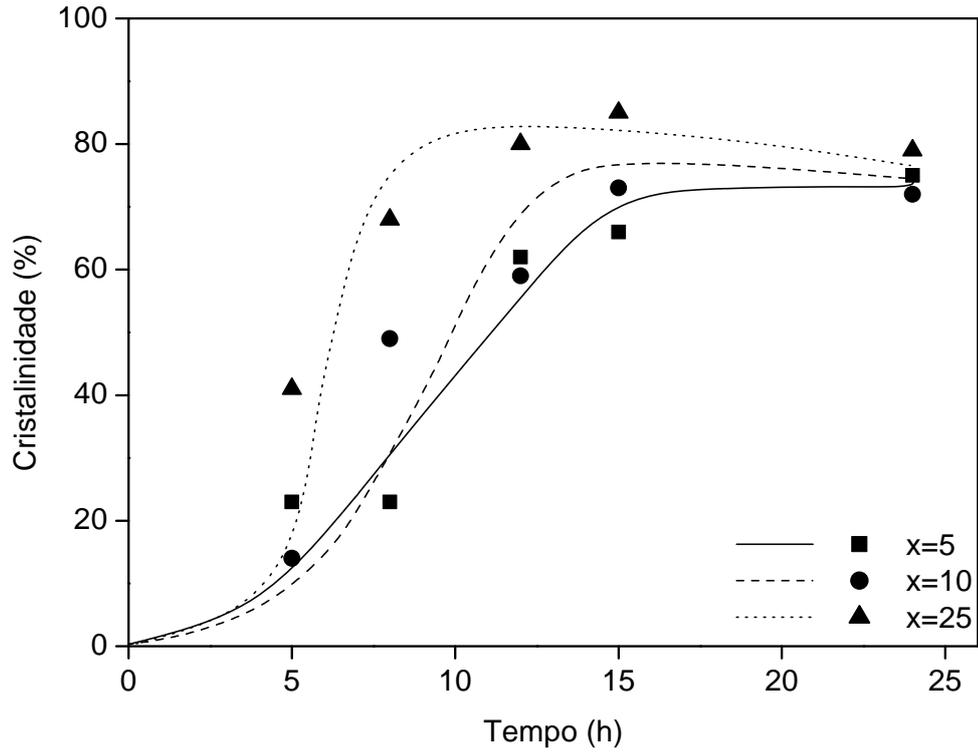


Figura 13 - Curva de cristalização das amostras xFER01.

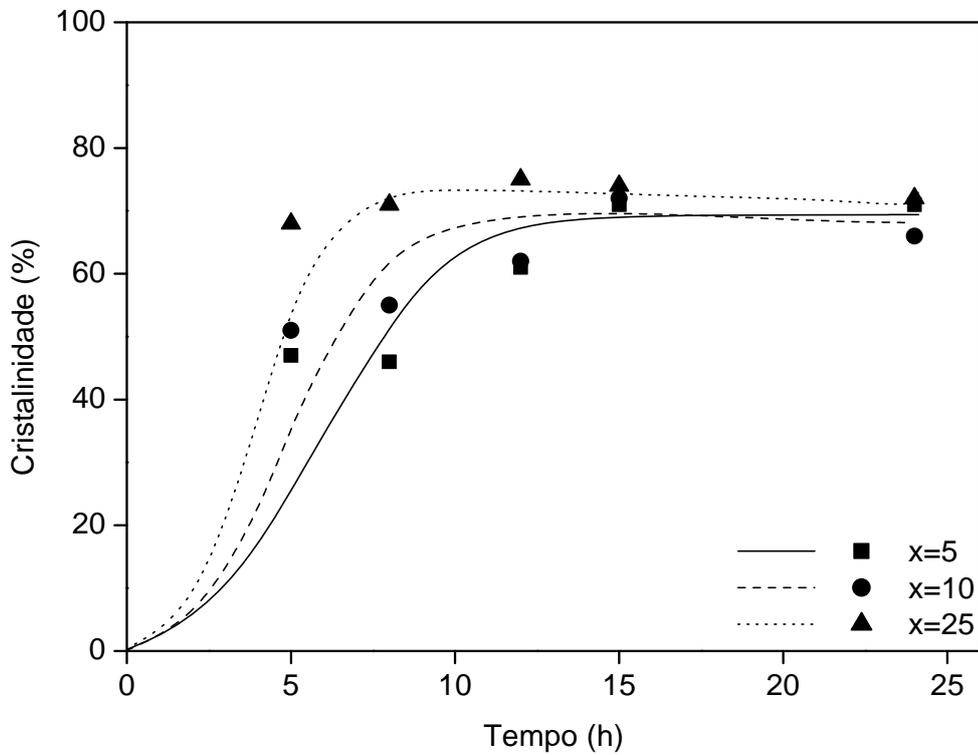


Figura 14 - Curva de cristalização das amostras xFER02.

A síntese realizada na condição reacional de  $1,69\text{K}_2\text{O}:3,94\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:20\text{SiO}_2:600\text{H}_2\text{O}$ , onde o teor de sementes varia de 5 a 25% em massa, a uma temperatura de  $200^\circ\text{C}$ , apresenta as curvas de cristalização mostradas na Figura 15, e a mesma representa uma condição extrema.

Em geral, quando adicionado 5% de sementes na síntese apresenta-se uma curva de cristalização com aumento gradativo de cristalinidade das amostras sintetizadas. O mesmo acontece com amostras sintetizadas com 10% de sementes, diferenciando-se em tempos superiores a quinze horas de síntese, onde tem uma redução da cristalinidade do material formado na faixa de estudo. As amostras com o teor de 25% de sementes, apresenta uma amostra com alta cristalinidade num tempo reacional de cinco horas. No entanto, à medida que o tempo de síntese aumenta, a cristalinidade das amostras é reduzida consideravelmente, com a possível formação de outras estruturas cristalinas na síntese. Como o sistema de formação da ferrierita é de natureza metaestável foi observado que a mesma sofreu transformações em função do tempo, formando produtos mais estáveis, como quartzo e feldspato (COMIER e SAND, 1976, p.1260).

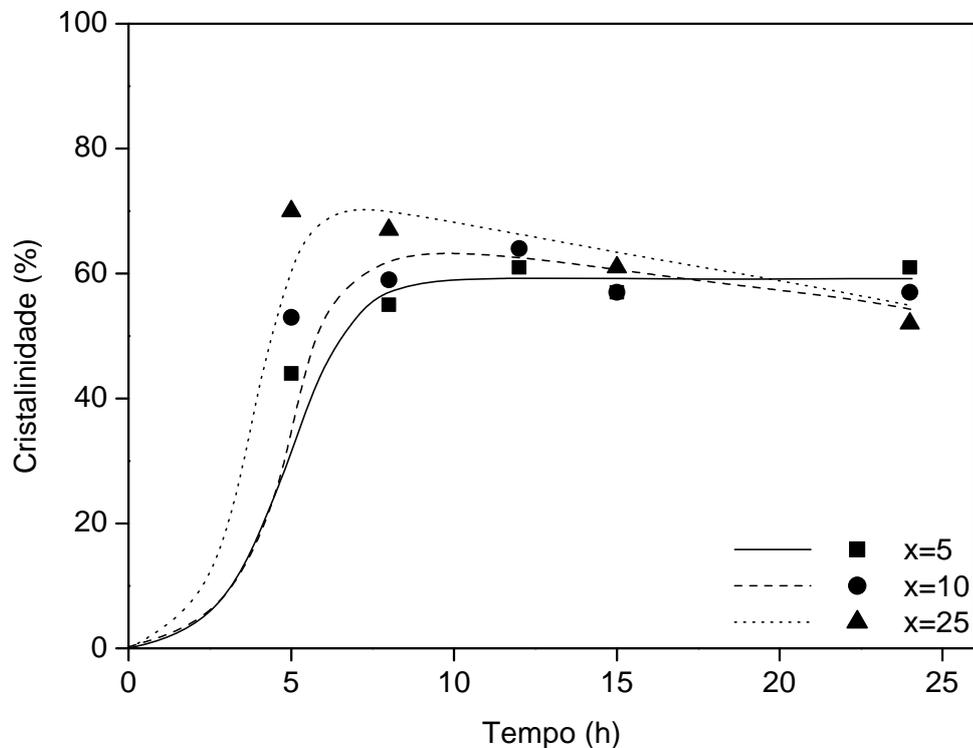


Figura 15 - Curva de cristalização das amostras xFER03.

Observando as Figuras 13, 14 e 15, é possível concluir que as amostras com 5% de sementes apresentam um perfil de aumento gradativo da cristalinidade com o passar do tempo reacional. Segundo as curvas de cristalização das amostras sintetizadas com teor de 10% de sementes foi observado que aumentando a alcalinidade da composição reacional, ela teve uma propensão a um declínio de sua cristalinidade com o passar do tempo de síntese. Em geral, foi observado que a cristalização de todas as amostras sintetizadas com 25% de sementes, apesar de obter amostras cristalinas com menores tempos de síntese, elas tiveram a tendência de reduzir a cristalinidade com o passar do tempo de reação.

Conclui-se que nas mesmas condições de alcalinidade, o aumento da quantidade das sementes de 5% a 25% em massa, contribuiu para a formação mais rápida de fase cristalina. Em todas as condições reacionais foi evidenciada a perda de cristalinidade nos maiores tempos de síntese, o que pode ser explicado pelo fato de que à medida que a reação ocorre, o pH da mistura aumenta, favorecendo dessa maneira a dissolução das fases cristalinas formadas no meio reacional. Além disso, houve a formação de outras fases mais rapidamente nas sínteses com 25% sementes, já que nessa condição forma-se uma fase cristalina em menores tempos reacionais.

#### **5.1.4 Influência da Alcalinidade da Mistura Reacional na Cristalização da Ferrierita**

A maior parte das sínteses de zeólita é realizada em condições alcalinas, sendo de fundamental importância. Os ânions  $\text{OH}^-$  desempenham função catalisadora essencial na cristalização inorgânica, definida como mineralização. A alcalinidade é conhecida por afetar diferentes fases do processo de formação de zeólitas, bem como características de produtos diferentes. O papel do agente mineralizante é despolimerizar e/ou hidrolisar as partículas amorfas de alumínio a uma taxa adequada. O agente mineralizante é indispensável para alcançar um estado supersaturado que torna possível a nucleação e o crescimento dos cristais (EARL, et al., 2008, p.162).

De acordo com os diversos estudos, a estrutura cristalina da zeólita é formada pela adição progressiva de unidades de construção secundária, em vez de simples tetraedros de  $(\text{Al, Si})\text{O}_4$  (ÇULFAZ e SAND, 1973, p.140). Segundo Dia et al., 1986, quanto maior o teor de álcalis na solução maior a quantidade de unidades de construção secundária na reação, ocorrendo uma rápida formação de núcleos, no qual a carga de  $(\text{AlO}_4)^-$  necessitaria ser

contrabalaneada por íons de  $\text{Na}^+$ , o que proporcionaria uma quantidade maior de unidades de construção secundária em solução. Aumentando a alcalinidade da mistura reacional o período de indução reduz, acelerando o crescimento dos cristais (EARL, et al., 2008, p.163).

As sínteses foram realizadas com a variação da alcalinidade no preparo do gel de síntese, onde à medida que aumenta o teor de hidróxido de sódio e de hidróxido de potássio, aumenta-se a alcalinidade da composição reacional.

Os difratogramas da Figura 16 possuem em sua composição 5% de sementes de cristalização, diferentes alcalinidades e tiveram um tempo de síntese de cinco horas. Os difratogramas exibem fase amorfa ou pouco cristalina. É visto que quanto mais alcalino o meio reacional, mais rapidamente a amostra é formada, apresentando picos característicos da ferrierita.

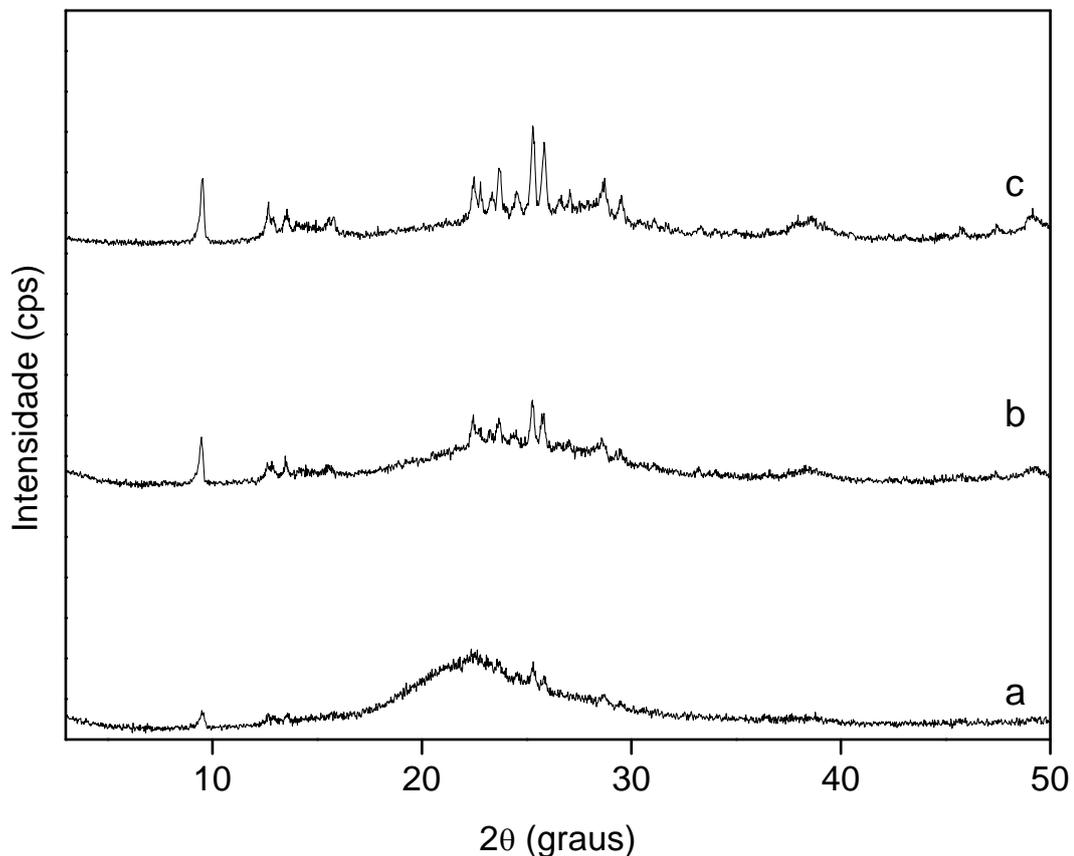


Figura 16 - Difratograma de raios X das amostras com 5h de síntese. Onde a=5FER01, b=5FER02 e c=5FER03.

Com um aumento no tempo de síntese, doze horas de cristalização, Figura 17, para as amostras com 5% de sementes e diferentes condições de alcalinidade, observa-se que num ambiente menos alcalino a zeólita desejada leva um tempo maior a ser formada (amostra a), enquanto com maiores alcalinidades obtêm uma estrutura com picos de difração de maior intensidade (amostra c), comprovando o que é dito na literatura, que a formação dos cristais é favorecida quanto maior a alcalinidade da reação (EARL, et al., 2008, p.163).

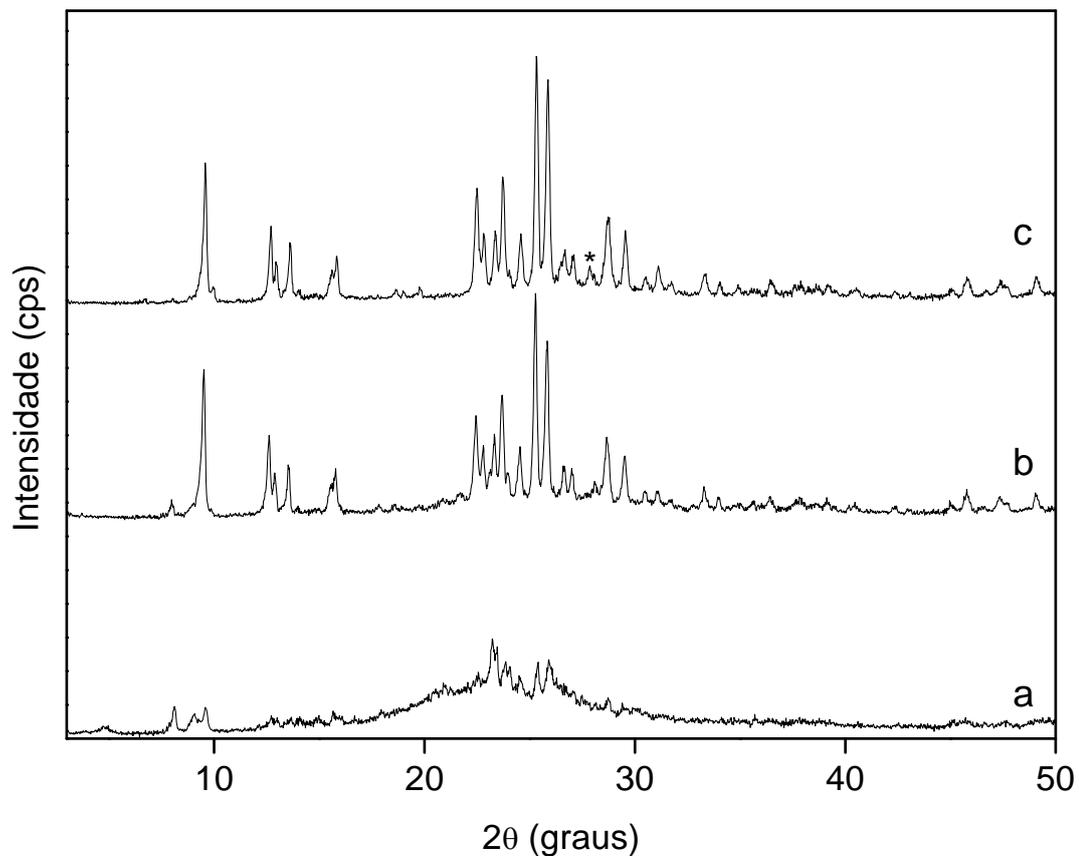


Figura 17 - Difratoograma de raios X das amostras com 12h de síntese. Onde a=5FER01, b=5FER02 e c=5FER03.

Na Figura 18, apresentam-se os difratogramas de difração de raios X para as amostras obtidas com 5% de sementes, com tempo de síntese de vinte e quatro horas e diferentes teores de alcalinidade. Na condição mais alcalina é possível notar uma redução nos picos de difração acompanhada de uma menor definição dos mesmos. Tal fato pode ser atribuído a dissolução das espécies precursoras, dado que a cristalinidade do material para tempos menores foi maior, prejudicando a formação da zeólita desejada. Observa-se que no tempo reacional de

vinte e quatro horas foi formado ferrierita associada com quartzo e feldspato. A que tudo indica é que com o passar do tempo reacional a ferrierita vai sendo transformada em produtos estáveis, como quartzo e feldspato.

Foi observado em todas as sínteses que em maiores tempos reacionais, independente da concentração alcalina e do teor de sementes, a formação de outras fases cristalinas, como quartzo e a sanidina, foram favorecidas, podendo ser visto nos difratogramas através de uma indicação com asterisco (\*) que representam picos não característicos da ferrierita.

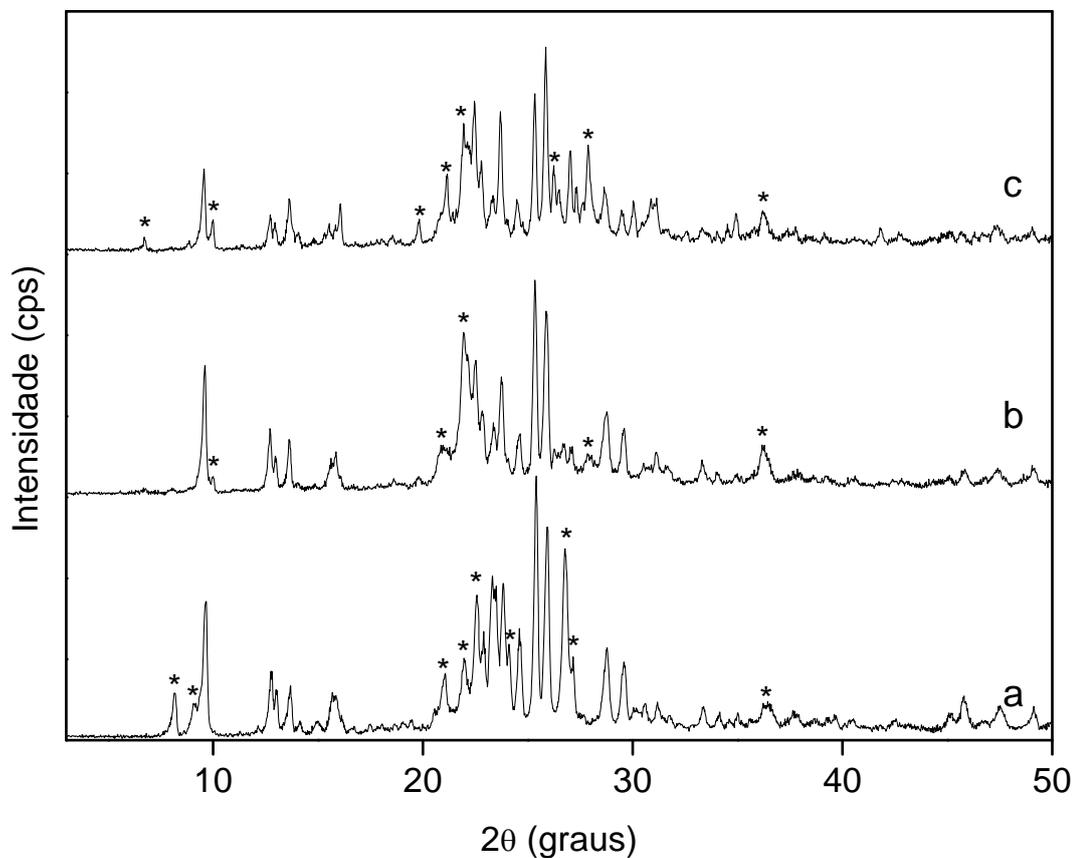


Figura 18 - Difratograma de raios X das amostras com 24h de síntese. Onde a=5FER01, b=5FER02 e c=5FER03.

Conforme os dados analisados, observou-se que em geral a ferrierita foi formada em tempos reacionais de doze horas, com elevada cristalinidade e pureza. Verificou-se que a formação da ferrierita ocorre mais lentamente nas sínteses com menor alcalinidade. Já em condições de alta concentração alcalina, apresentam picos característicos da ferrierita em tempos mais curtos de síntese.

Os sistemas de maior alcalinidade apresentam maior reatividade do que os de menor alcalinidade e é evidenciado menor tempo de nucleação, mas como a formação da ferrierita apresenta uma região metaestável, o sistema favorece a formação de outras fases cristalinas.

A cristalização da ferrierita, na forma pura, ocorre preferencialmente em menores tempos reacionais. Em tempos reacionais intermediários, há uma tendência da formação de quartzo, em pequenas quantidades, como uma fase coexistente. No entanto, ferrierita está presente apenas por um curto período de tempo e transforma-se em feldspato e quartzo conforme maiores tempos reacionais (CORMIER e SAND, 1976, p.1262).

### 5.1.5 Difração de raios X das amostras com troca iônica e calcinadas

A Figura 19a e 19b mostra os difratogramas da amostra 25FER01, com 15h de síntese, não calcinada e calcinada, respectivamente. A amostra da Figura 19b sofreu um processo de troca iônica, no qual foi empregada uma solução de cloreto de amônia de modo a convertê-la na forma amoniacal. Após o processo de troca iônica o material foi calcinado.

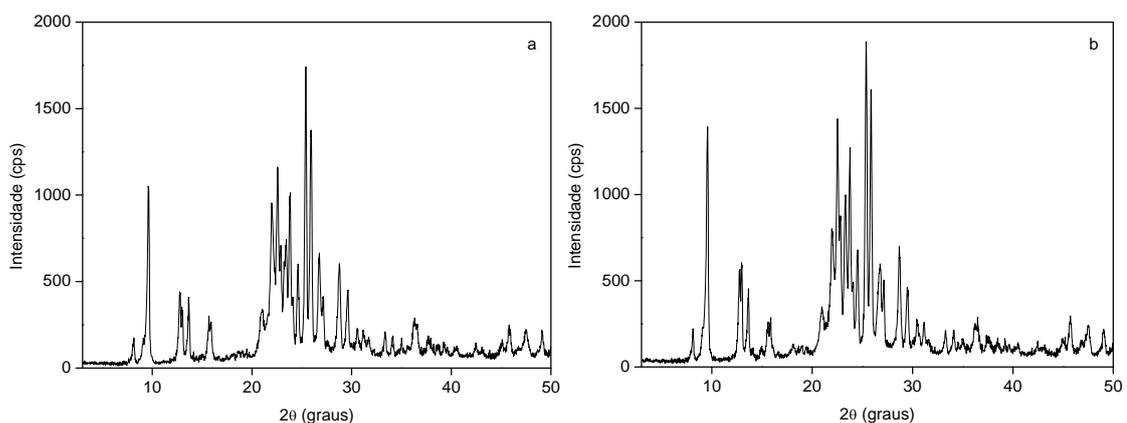


Figura 19 - Difratograma de raios X da amostra 25FER01 - 15h: a) não calcinada; b) calcinada.

Comparando os difratogramas verifica-se um aumento na intensidade entre os picos 8,5 a 10 graus e entre 21 a 27 graus, aumentando dessa forma a cristalinidade da amostra. Pode-se justificar esse pequeno aumento na cristalinidade do material, relacionando o

processo de troca iônica, no qual pode ter removido os amorfos da amostra analisada, mostrando dessa maneira mais cristais. Também pode estar associado a fatores experimentais, pois as análises de difração de raios X não foram realizadas no mesmo dia. Observou-se que após sofrer tais tratamentos a amostra manteve sua estrutura cristalina característica, indicando que o tratamento de troca iônica e calcinação não modificaram a estrutura.

## 5.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

O espectro de absorção de infravermelho da zeólita ferrierita apresenta duas bandas de absorção características em torno de  $1220\text{ cm}^{-1}$  e  $580\text{ cm}^{-1}$ . Estas duas bandas podem ser atribuídas às vibrações na estrutura da ferrierita. A banda em torno de  $580\text{ cm}^{-1}$  confirma a presença de anéis de cinco membros existentes em sua estrutura (AHEDI e KOTASTHANE, 1997, p.176). A resolução das vibrações nos espectros de infravermelho é maior para os monocristais de ferrierita silicosa. Algumas vibrações aparecem na faixa de  $1082\text{-}1235\text{ cm}^{-1}$  e  $500\text{-}830\text{ cm}^{-1}$ , indicando a perfeição da estrutura dos monocristais de ferrierita silicosa. Uma menor resolução num espectro pode indicar a ocorrência de defeitos na estrutura (LONG et al., 2000, p.112).

A ferrierita comercial foi utilizada como padrão para comparação entre os espectros das amostras sintetizadas. O espectro de absorção na região do infravermelho (IR) na faixa de  $1400\text{ a }540\text{ cm}^{-1}$  para a ferrierita comercial é mostrado na Figura 20. No espectro da ferrierita observa-se as bandas de absorção características da estrutura conforme relatado na literatura por Long et al., 2000. No espectro da Figura 20, o pico em  $1223\text{ cm}^{-1}$  é atribuído a uma vibração do estiramento assimétrico no tetraedro. Os picos em  $1055\text{ cm}^{-1}$  e  $806\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos, respectivamente, para a vibração assimétrica e simétrica das ligações externas. O pico a  $588\text{ cm}^{-1}$  é causado pela vibração do anel duplo da estrutura.

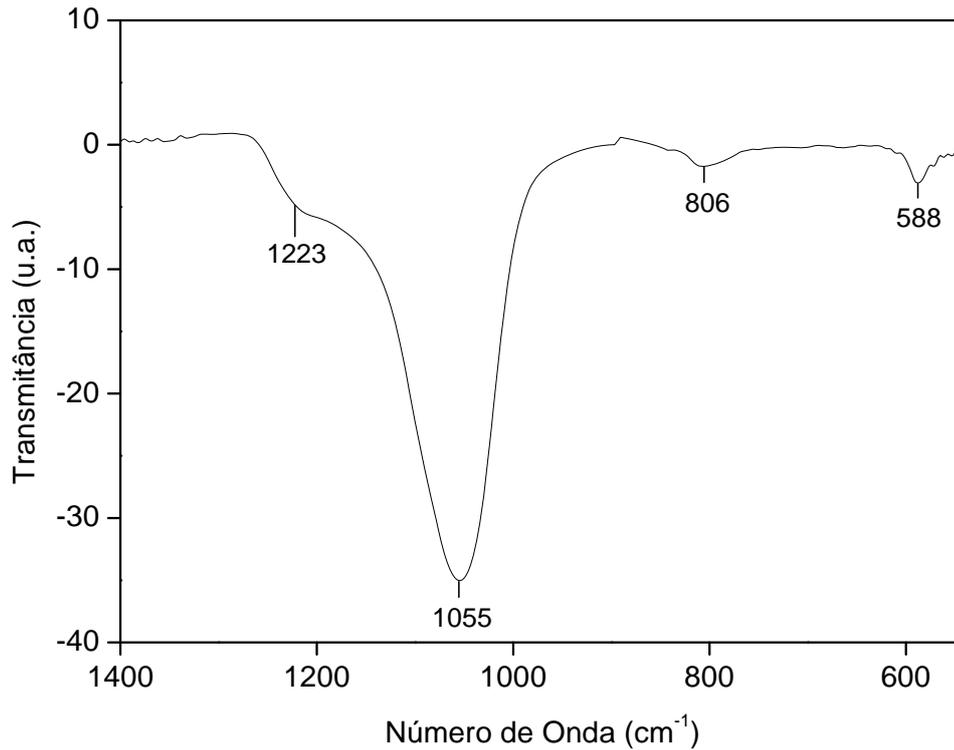


Figura 20 - Espectros de absorção de IR da amostra de ferrierita comercial.

As amostras selecionadas para análise foram escolhidas em relação ao material sintetizado mais cristalino. As Figuras de 21 a 29 mostram as análises de absorção no infravermelho, na mesma região da amostra comercial, para os materiais sintetizados nas condições onde houve variação de alcalinidade e quantidade de sementes de cristalização, num tempo de síntese de 15h. Pode-se observar que para as diferentes amostras analisadas as bandas características da estrutura da ferrierita é encontrada, indicado na Tabela 4. Exceto o espectro da amostra 25FER02 - 15h, mostrado na Figura 26, foi encontrado uma banda adicional em  $951 \text{ cm}^{-1}$  não identificada. Possivelmente ocorreu um erro experimental, relacionado a fatores externos a análise.

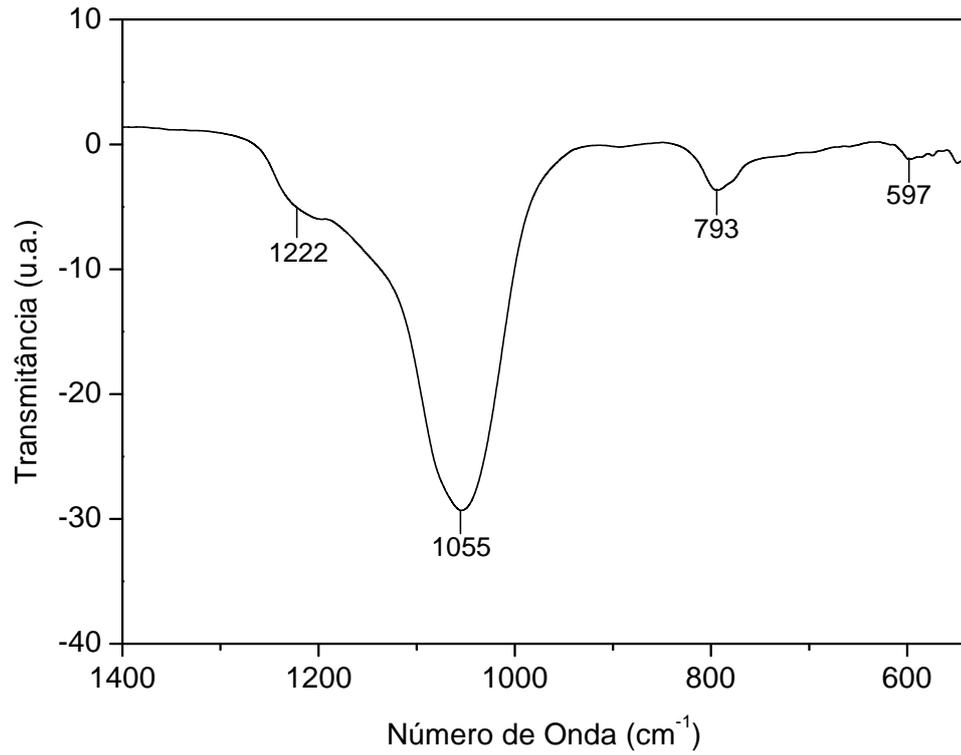


Figura 21 - Espectros de absorção de IR da amostra 5FER01 – 15h de síntese.

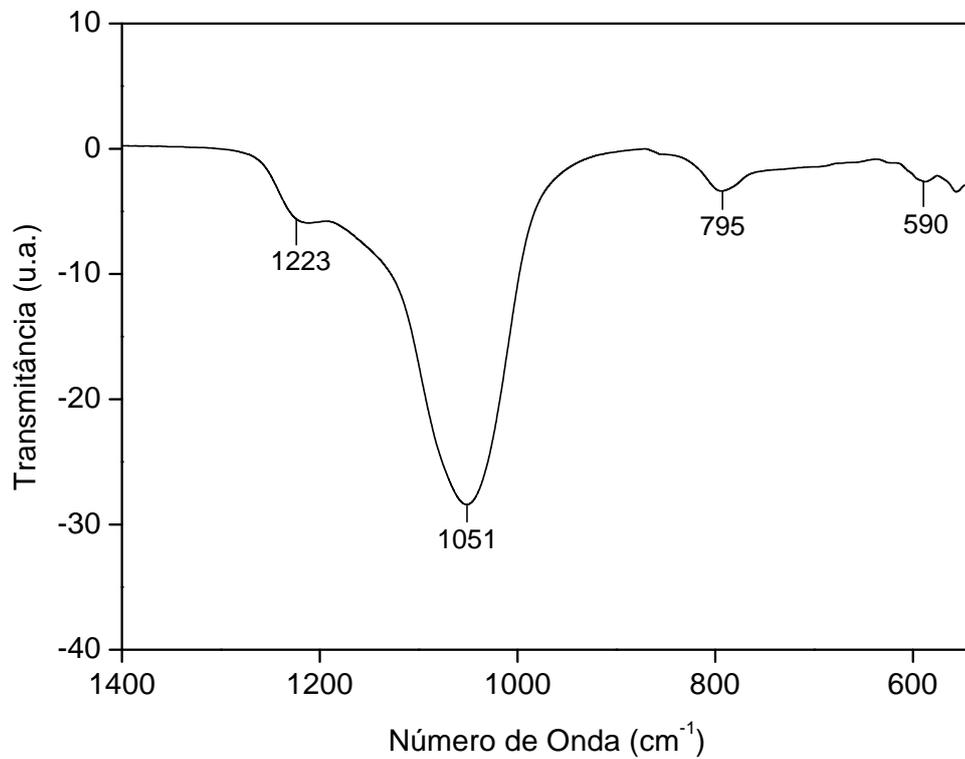


Figura 22 - Espectros de absorção de IR da amostra 10FER01 – 15h de síntese.

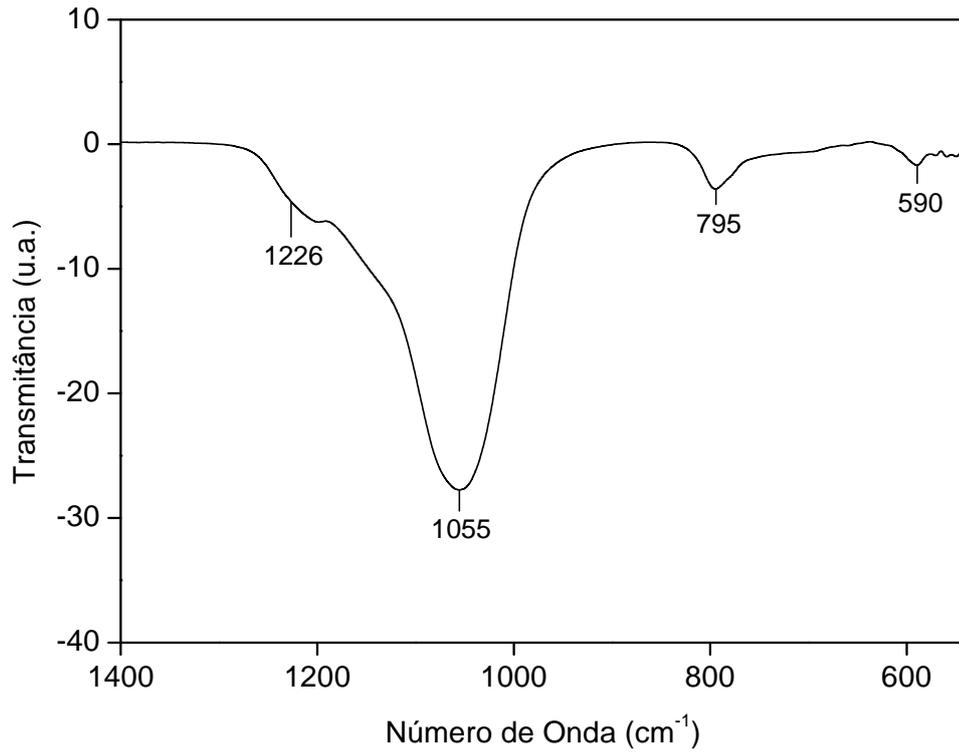


Figura 23 - Espectros de absorção de IR da amostra 25FER01 – 15h de síntese

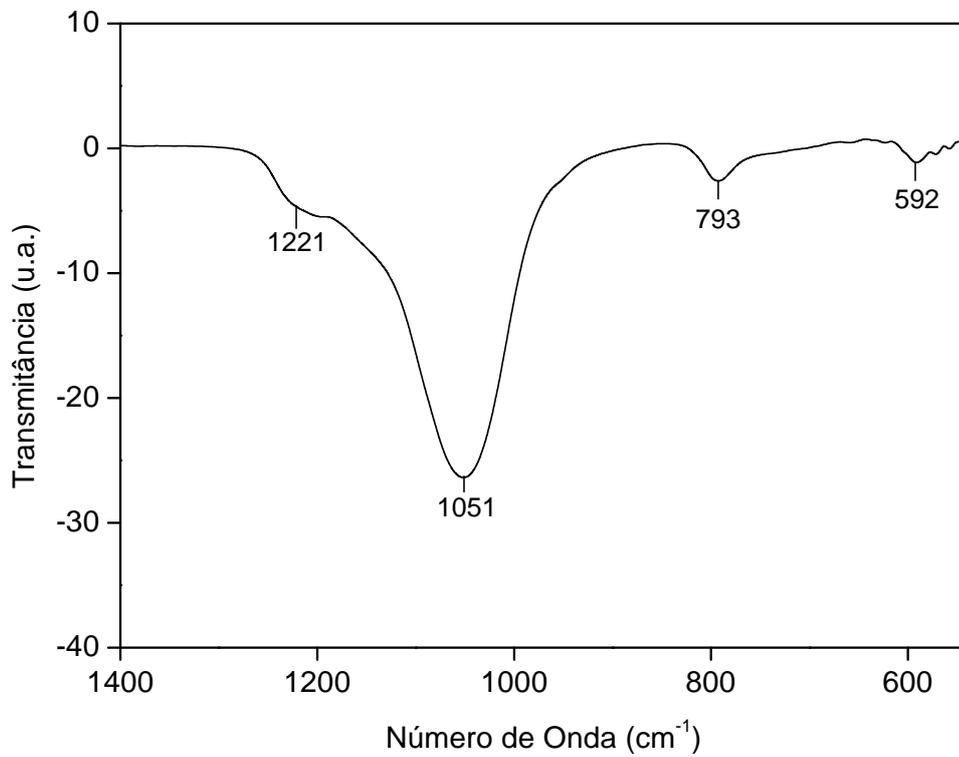


Figura 24 - Espectros de absorção de IR da amostra 5FER02 – 15h de síntese.

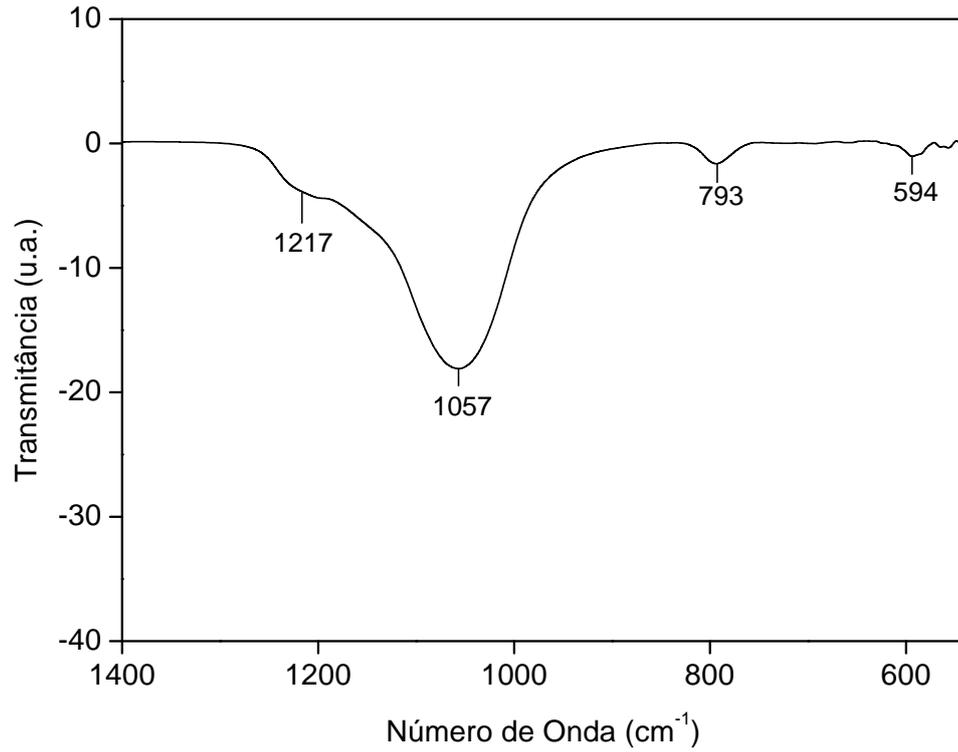


Figura 25 - Espectros de absorção de IR da amostra 10FER02 – 15h de síntese.

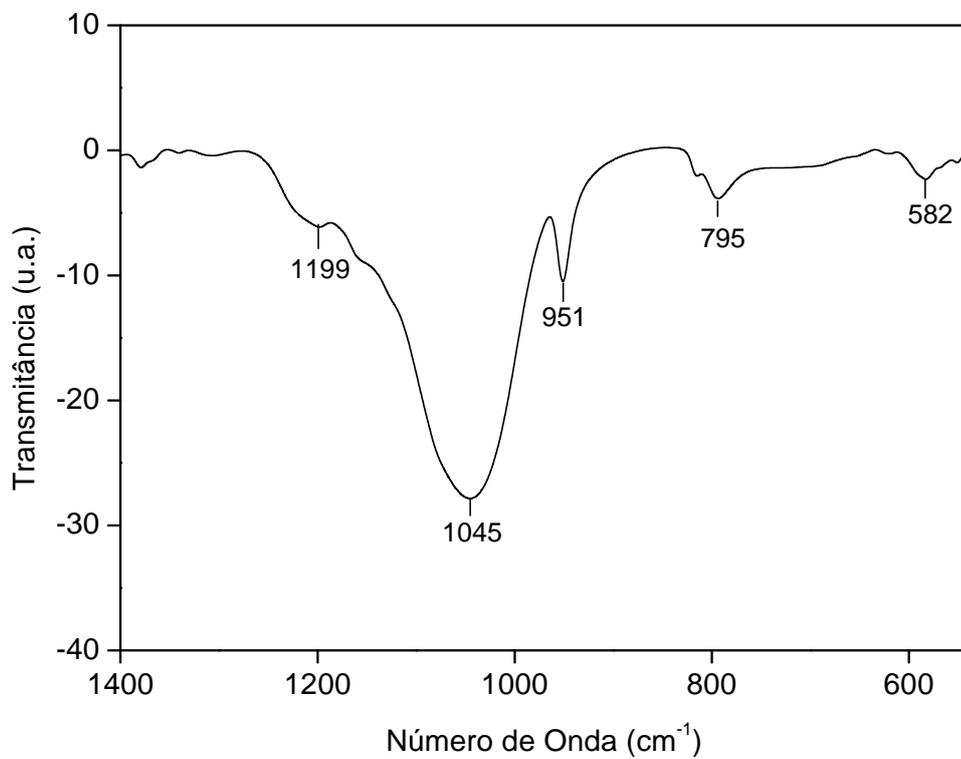


Figura 26 - Espectros de absorção de IR da amostra 25FER02 – 15h de síntese.

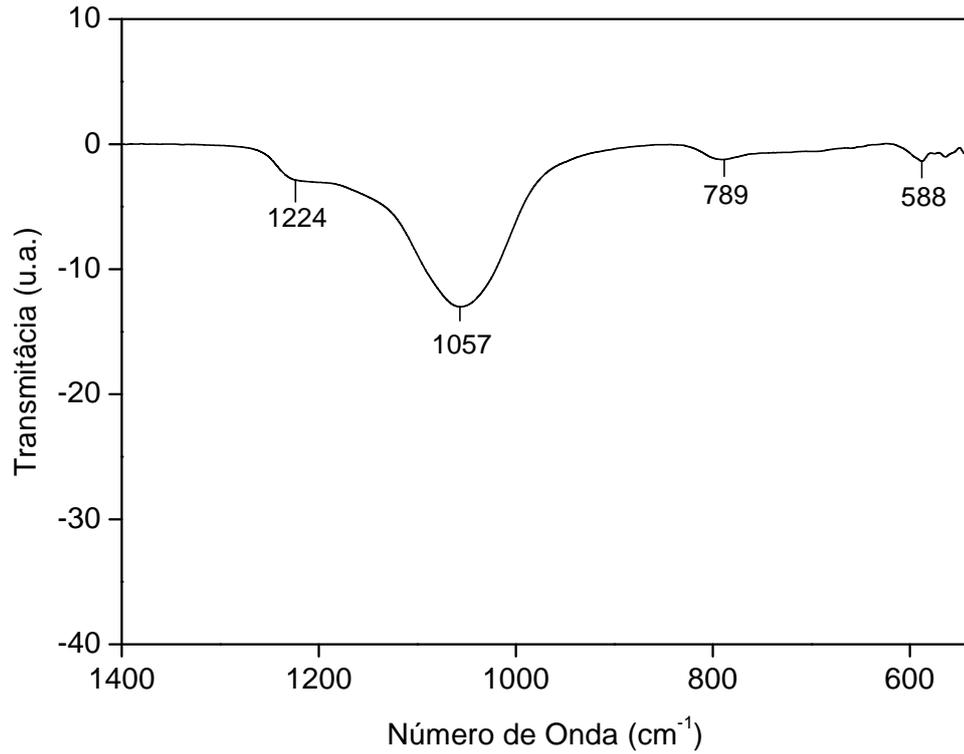


Figura 27 - Espectros de absorção de IR da amostra 5FER03 – 15h de síntese.

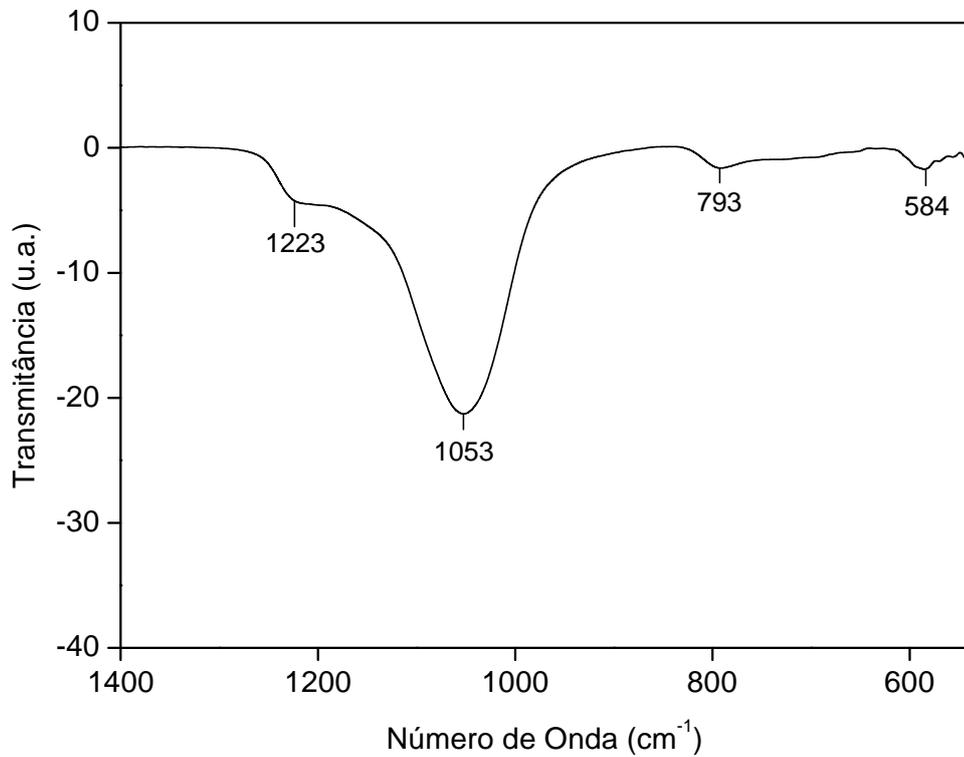


Figura 28 - Espectros de absorção de IR da amostra 10FER03 – 15h de síntese.

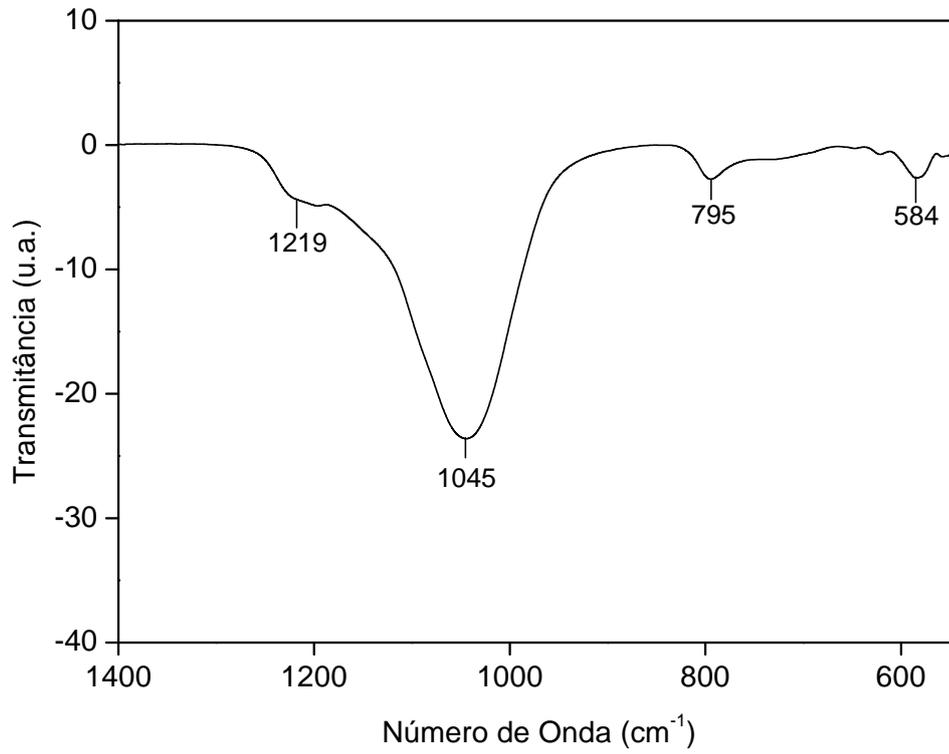


Figura 29 - Espectros de absorção de IR da amostra 25FER03 – 15h de síntese.

Tabela 4 - Atribuição para as principais bandas de absorção na região do infravermelho na faixa de 1400 a 540  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>0,75K<sub>2</sub>O:1,75Na<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:20SiO<sub>2</sub>:600H<sub>2</sub>O – 15h</b>				
<b>Atribuições</b>	<b>Amostras</b>			
	<b>FER com.</b>	<b>5FER</b>	<b>10FER</b>	<b>25FER</b>
<b>Tipo de Vibração:</b>	<b>Número de Onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>			
<b>Interna aos Tetraedros</b>				
Estiramento Assimétrico	1055	1055	1051	1055
Estiramento Simétrico	588	597	590	590
<b>Externas aos Tetraedros</b>				
Estiramento Assimétrico <sup>Sh</sup>	1223	1226	1223	1226
Estiramento Simétrico	806	795	795	795
<b>1,35K<sub>2</sub>O:3,15Na<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:20SiO<sub>2</sub>:600H<sub>2</sub>O – 15h</b>				
<b>Atribuições</b>	<b>Amostras</b>			
	<b>FER com.</b>	<b>5FER</b>	<b>10FER</b>	<b>25FER</b>
<b>Tipo de Vibração:</b>	<b>Número de Onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>			
<b>Interna aos Tetraedros</b>				
Estiramento Assimétrico	1055	1051	1057	1045
Estiramento Simétrico	588	592	594	582
<b>Externas aos Tetraedros</b>				
Estiramento Assimétrico <sup>Sh</sup>	1223	1221	1217	1199
Estiramento Simétrico	806	793	793	795
<b>1,69K<sub>2</sub>O:3,94Na<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:20SiO<sub>2</sub>:600H<sub>2</sub>O – 15h</b>				
<b>Atribuições</b>	<b>Amostras</b>			
	<b>FER com.</b>	<b>5FER</b>	<b>10FER</b>	<b>25FER</b>
<b>Tipo de Vibração:</b>	<b>Número de Onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>			
<b>Interna aos Tetraedros</b>				
Estiramento Assimétrico	1055	1057	1053	1045
Estiramento Simétrico	588	588	584	584
<b>Externas aos Tetraedros</b>				
Estiramento Assimétrico <sup>Sh</sup>	1223	1224	1223	1219
Estiramento Simétrico	806	789	793	795

### 5.3 ANÁLISE TÉRMICA

A Figura 30 mostra o perfil da curva de TG/DTA da amostra de ferrierita comercial, sob atmosfera de nitrogênio, que é utilizado como padrão para comparação. A curva TG mostra uma primeira etapa de perda de peso de 7%, na faixa de temperatura de 25-150°C. Segundo Khomane et al. (2001) a perda de peso no caso de temperaturas mais baixas foi principalmente devido à desidratação que ocorre nas cavidades da FER. Foi observado que a amostra não apresentou transformação relevante observado no intervalo de temperatura 600 - 1000 °C indicando a estabilidade das amostras sintetizadas (CANDAMANO et al., 2010, p.12). Essa estabilidade, tanto térmica como no tratamento com ácido, deve-se ao fato da estrutura da zeólita ferrierita ser rica em silício e possuir anéis de unidade secundária, semelhante ao da zeólita ZSM-5 (LONG et al., 2000, p.113).

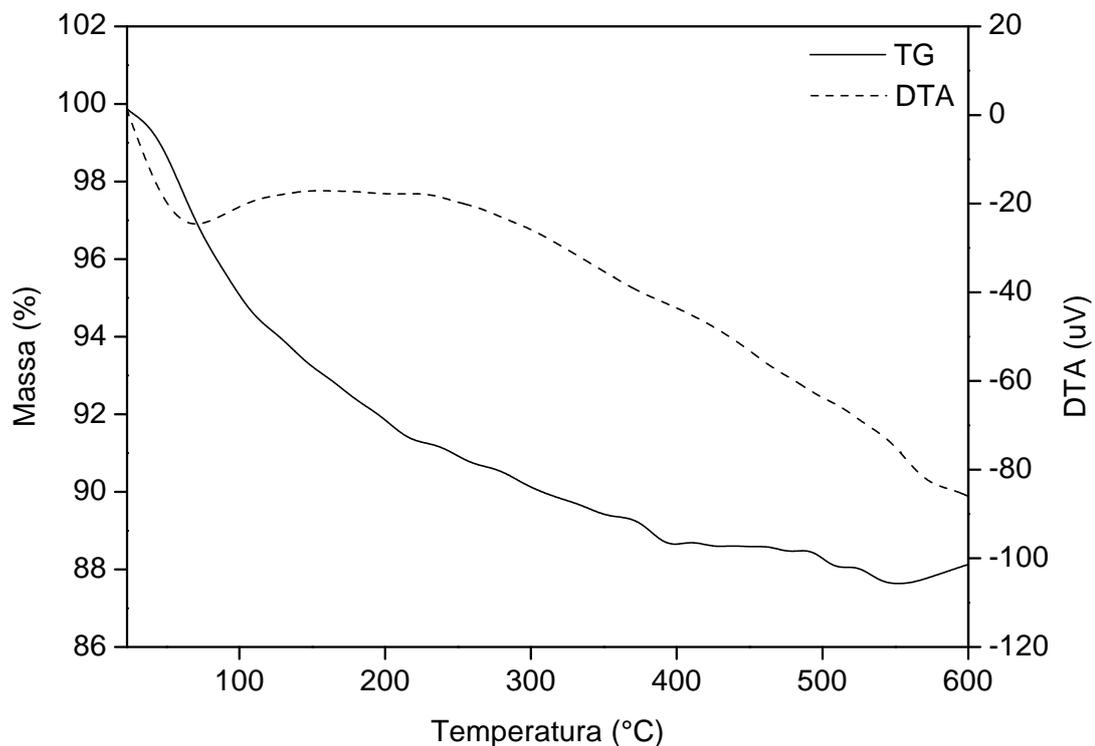


Figura 30 - Análise térmica (TGA) e térmica diferencial (DTA) da amostra Ferrierita Comercial na forma amoniacal.

As análises térmicas das amostras sintetizadas (Figuras de 31 a 39) apresentam um comportamento muito similar ao da amostra de ferrierita comercial. As curvas de perda de massa são essencialmente as mesmas na faixa de temperatura ambiente até 600°C, em atmosfera de nitrogênio, com a remoção de água de superfície e água interna. No caso da amostra de ferrierita comercial, como ela encontra-se na forma amoniacal, esta perda pode também estar relacionada à decomposição do íon amônio presente no material.

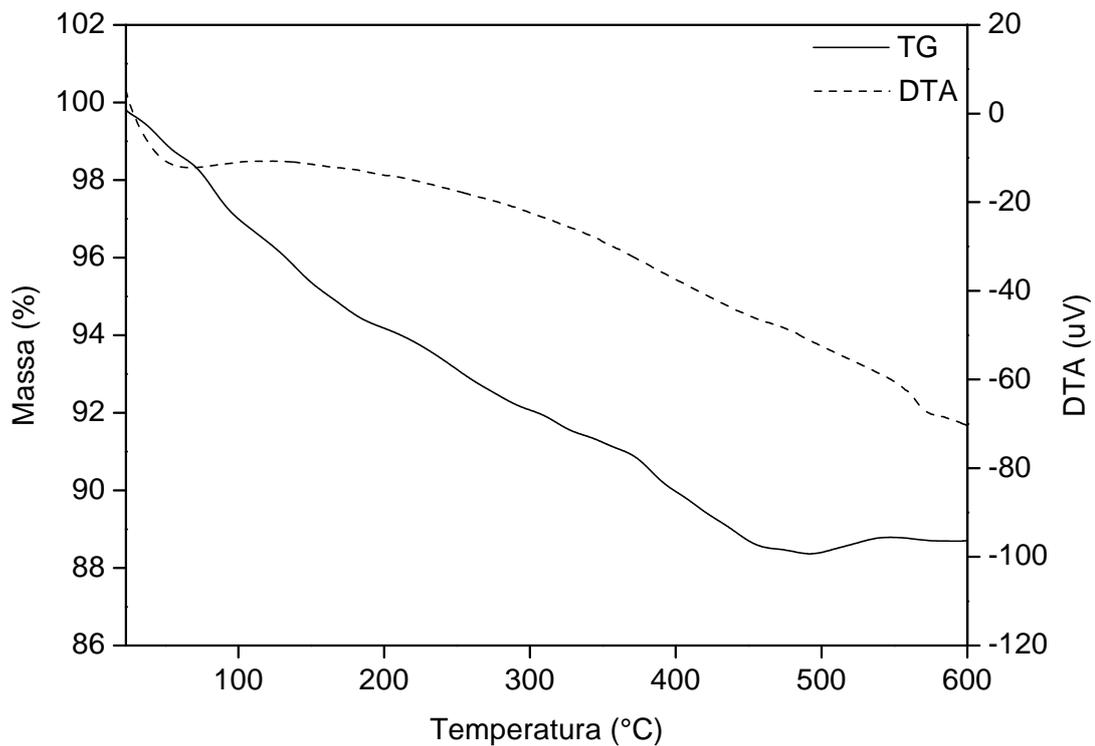


Figura 31 - Análise térmica (TG) e térmica diferencial (DTA) da amostra 5FER01-15h.

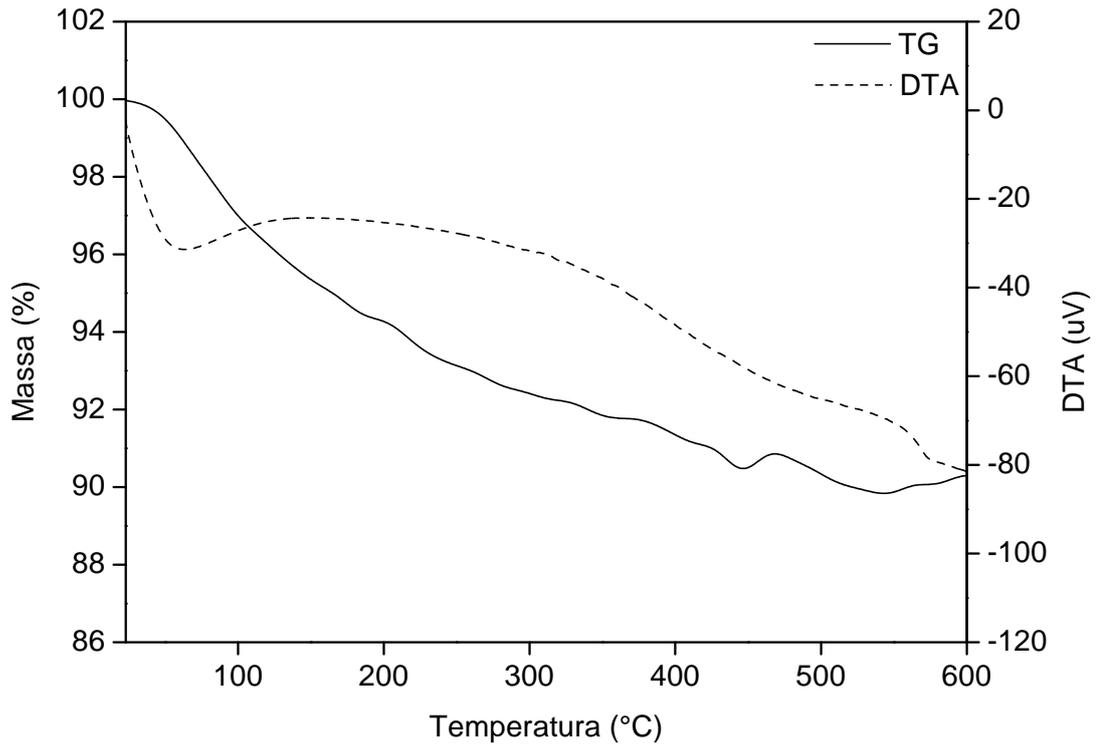


Figura 32 - Análise térmica (TG) e térmica diferencial (DTA) da amostra 10FER01-15h.

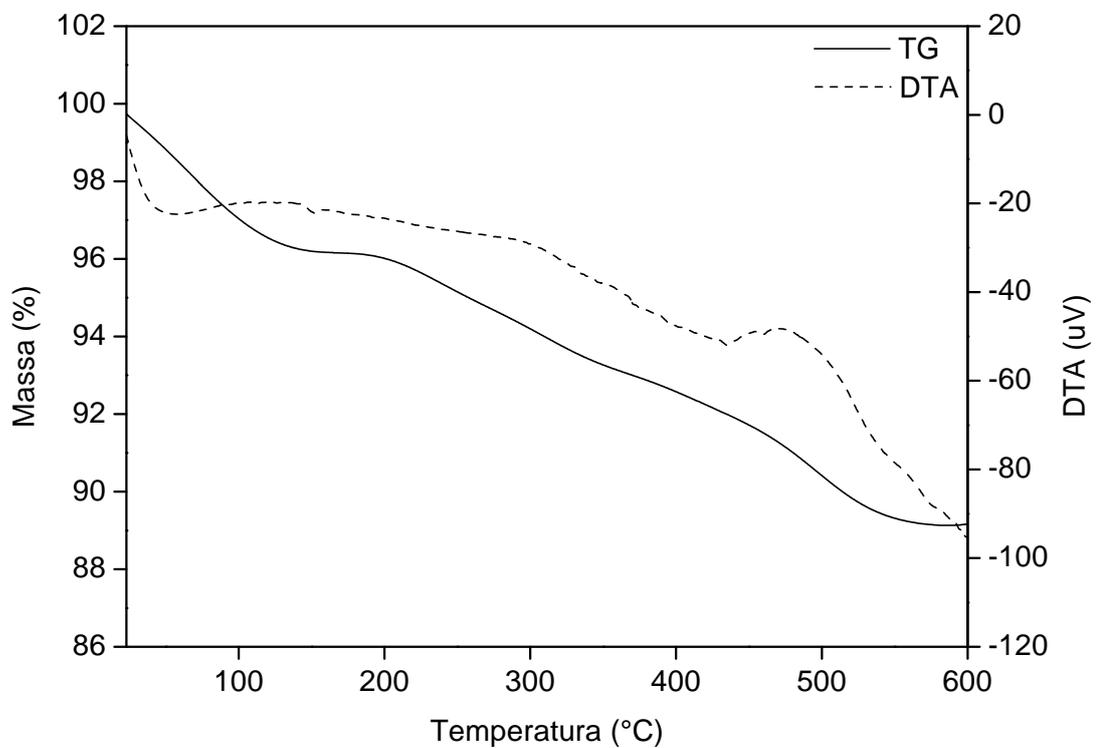


Figura 33 - Análise térmica (TG) e térmica diferencial (DTA) da amostra 25FER01-15h.

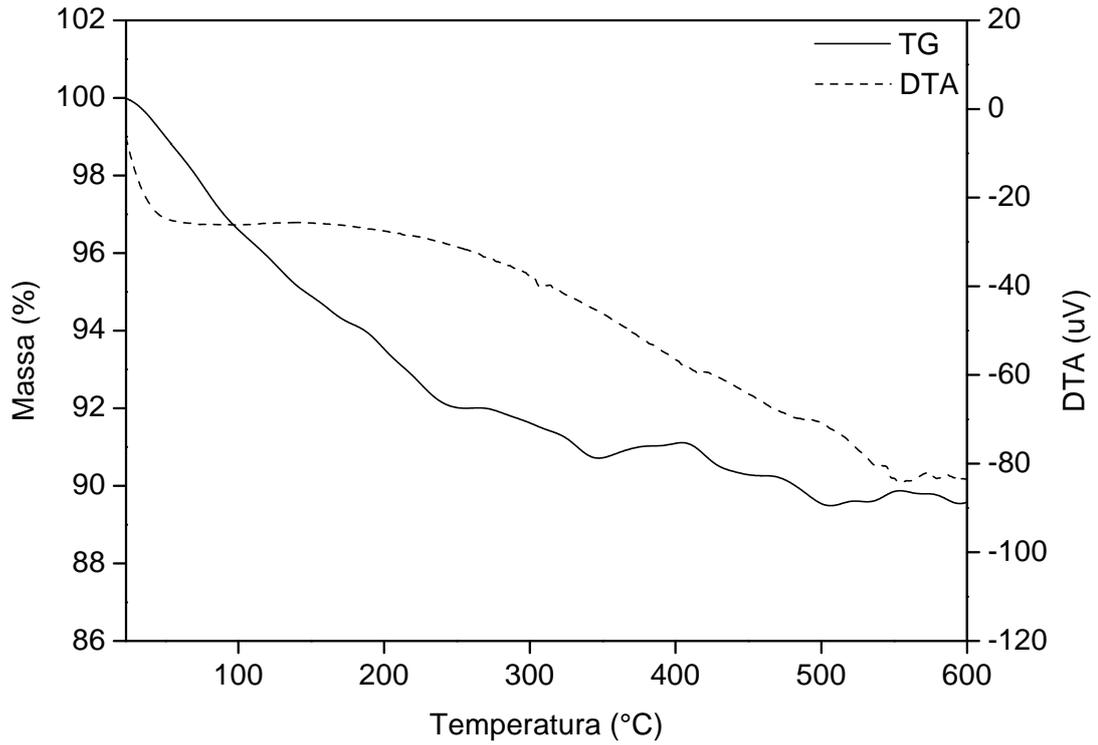


Figura 34 - Análise térmica (TG) e térmica diferencial (DTA) da amostra 5FER02-15h.

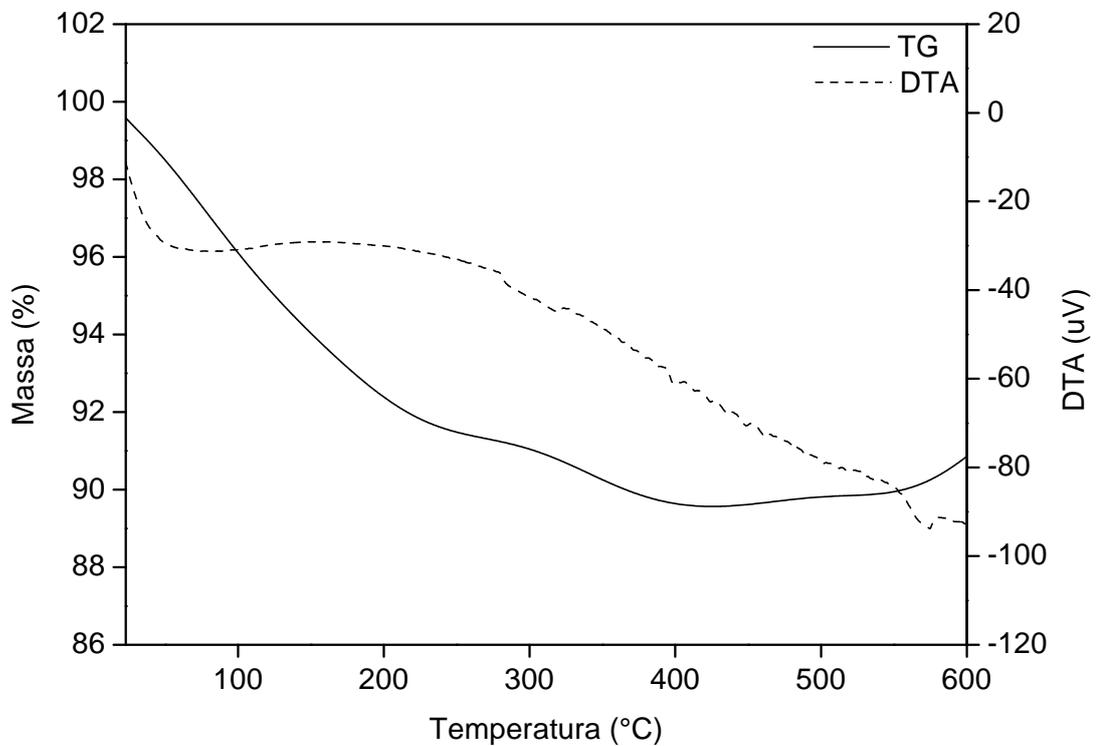


Figura 35 - Análise térmica (TG) e térmica diferencial (DTA) da amostra 10FER02-15h.

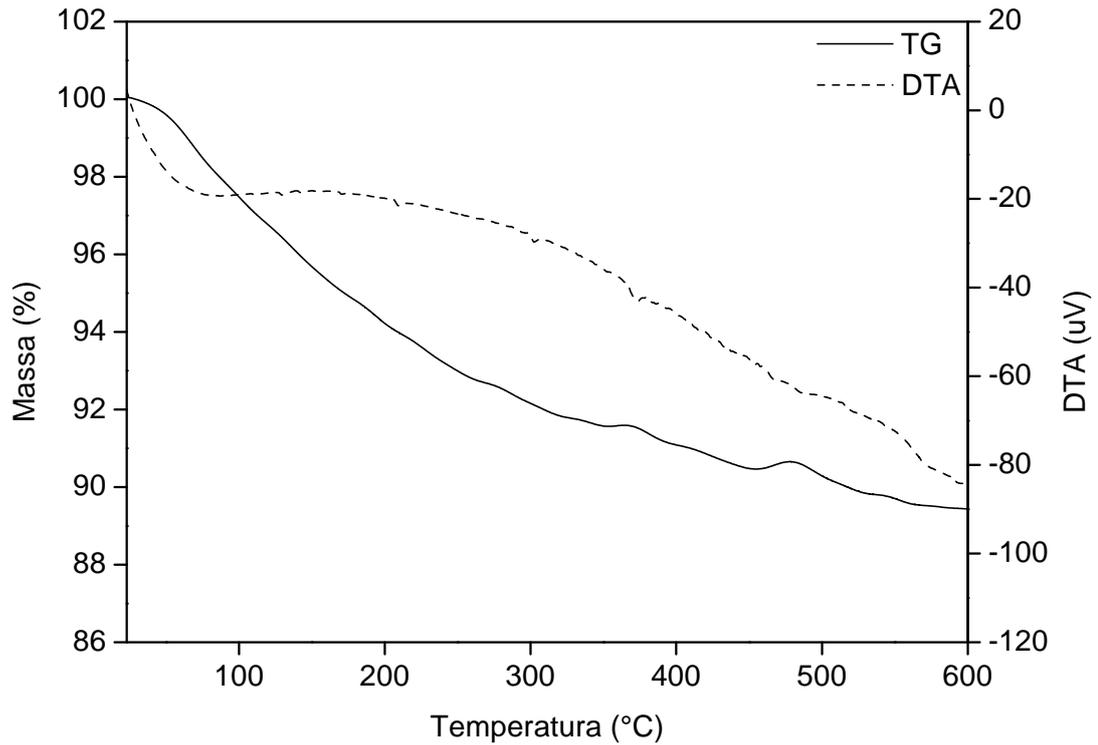


Figura 36 - Análise térmica (TG) e térmica diferencial (DTA) da amostra 25FER02-15h.

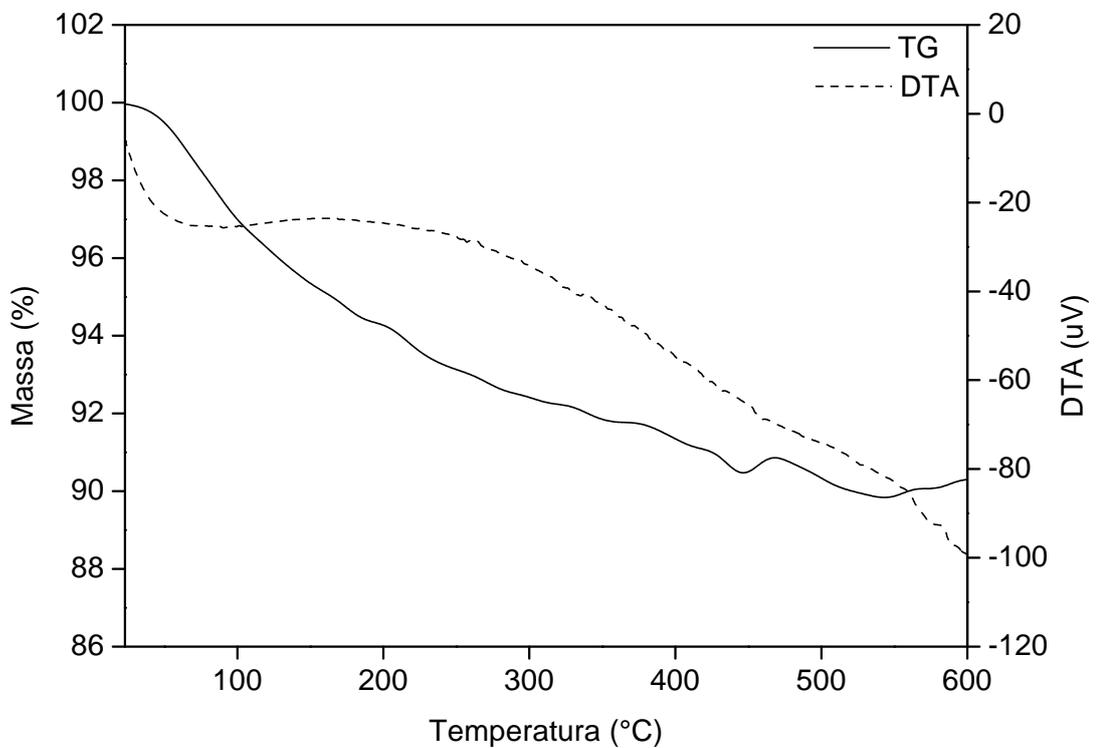


Figura 37 - Análise térmica (TG) e térmica diferencial (DTA) da amostra 5FER03-15h.

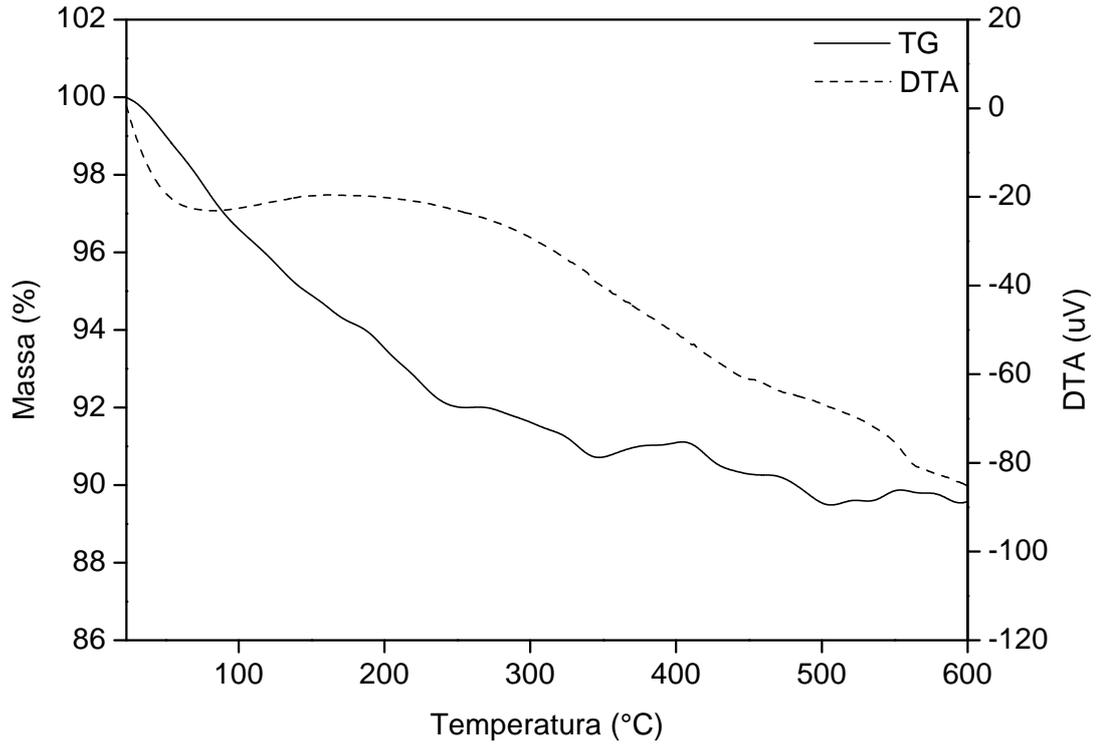


Figura 38 - Análise térmica (TG) e térmica diferencial (DTA) da amostra 10FER03-15h.

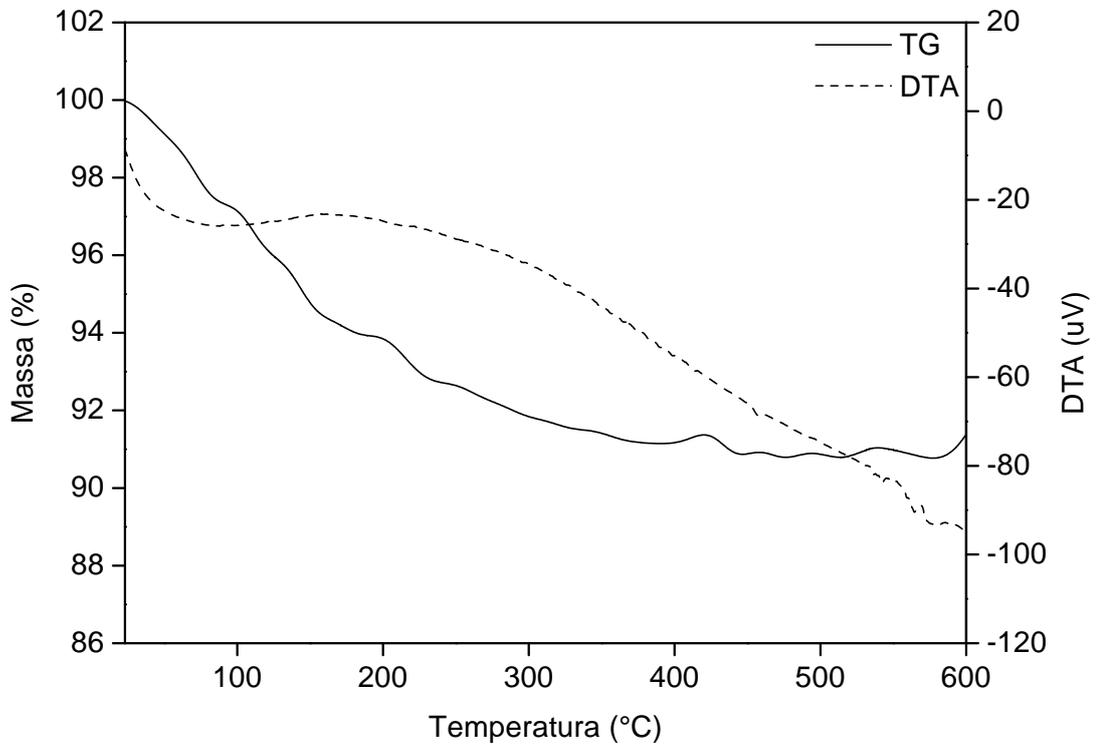


Figura 39 - Análise térmica (TG) e térmica diferencial (DTA) da 25FER03-15h.

Na Tabela 5 estão indicadas a faixa de temperatura e a quantificação da perda de massa de cada material estudado para cada evento ilustrado nas Figuras 31 a 39. É possível observar que a ferrierita comercial apresenta uma maior perda de massa comparada aos materiais sintetizados. Como a amostra comercial está na forma amoniacal, pode-se relacionar essa maior perda de massa com a liberação de amônia quando a amostra é aquecida, produzindo uma perda de massa maior em relação às sintetizadas que não sofreram processo de troca iônica e calcinação que apenas liberam umidade.

Tabela 5 - Quantificação da perda de massa obtida a partir das curvas TG/DTA, numa faixa de temperatura de 23 a 400°C.

<b>Amostras</b>	<b>Perda de Massa (%)</b>
FER Comercial	11,4
5FER01(15h)	10,0
10FER01(15h)	8,70
25FER01(15h)	7,40
5FER02(15h)	8,90
10FER02(15h)	10,4
25FER02(15h)	8,90
5FER03(15h)	8,70
10FER03(15h)	8,90
25FER03(15h)	8,80

Como pode ser visto nas curvas termogravimétricas dos materiais não calcinados, Figuras 31 a 39, observou-se que as amostras apresentam perda de massa a temperaturas inferiores a 400°C, determinando dessa maneira uma faixa de temperatura ideal para calcinação de 400°C.

---

## *CAPÍTULO 6*

### *Conclusões*

---

## 6 CONCLUSÕES

A síntese da ferrierita foi realizada pelo método hidrotérmico, a temperatura de 200°C, sem agitação e variação da alcalinidade e teor de sementes. Segundo os resultados apresentados, foi possível concluir:

- As análises de raios X mostraram que quanto maior o tempo de síntese maior a propensão a formação de outras fases cristalinas, como o quartzo e o feldspato, que são produtos mais estáveis, apresentando inicialmente picos na faixa de  $2\theta$  entre 20 e 22 graus;
- As curvas de cristalização indicam que houve um menor tempo de indução na formação da zeólita quanto maior o teor de sementes no sistema reacional;
- O teor de alcalinidade também influenciou na formação da zeólita. Nas sínteses com menor concentração alcalina tiveram um tempo de formação da zeólita maior do que nos sistemas reacionais mais concentrados. Comprovando a influência do agente mineralizante, nesse estudo foram os hidróxidos de Na e K, na reatividade do sistema. No extremo de alcalinidade, foi verificado que apesar da formação de fase cristalina ocorrer mais rapidamente, ocorre também à formação de fases contaminantes em tempo reacional menor;
- As análises de difração de raios X das amostras sintetizadas indicaram que estes materiais possuem elevado grau de cristalinidade, apresentando fases de contaminação à medida que aumentou o tempo reacional. Estes resultados permitem concluir que o método de síntese empregado neste trabalho foi eficaz para formação da zeólita ferrierita com alta pureza;
- Os difratogramas das amostras 25FER01 calcinada e não calcinada mostram que o material sintetizado possui alta resistência a processos de troca iônica e a tratamentos térmicos;

- Nos espectros de infravermelho foram observadas, nas amostras sintetizadas, as bandas de absorção características da ferrierita, conforme descrito na literatura. Esses espectros apresentam menor resolução quando comparados ao da amostra padrão indicando a ocorrência de defeitos na estrutura;
- As análises térmicas mostraram uma perda de massa, no material sintetizado, de 7,4 a 10,4%. Essa perda de massa foi relativa à umidade que fica retida nos poros durante a cristalização. A amostra comercial, na forma amoniacal, obteve uma perda de massa ligeiramente maior que as amostras sintetizadas no trabalho, o que pode estar associada à decomposição dos íons amônio presente no material. Essa análise também indicou que uma temperatura ideal para calcinação das amostras é de 400°C;
- Segundo os resultados apresentados, em todas as condições de síntese foi possível formar ferrierita com bom grau de cristalinidade. Obteve-se um produto com maior percentual de cristalinidade de até 80% com apenas 12 h de síntese, numa condição menos alcalina e maior teor de sementes na mistura reacional;
- Os resultados evidenciam que é possível sintetizar zeólitas ferrierita contendo sementes de cristalização com sensível diminuição no tempo reacional e de alta pureza, comprovando a eficácia da metodologia estudada;
- A variável chave para síntese da ferrierita quando adicionado sementes de cristalização foi o tempo reacional. Foi observado que a estrutura cristalina de ferrierita foi obtida para menores tempos de reação, obtendo as amostras mais cristalinas e ausentes de impurezas em tempos de reação de 12h.

---

## *CAPÍTULO 7*

### *Sugestões para Futuros Trabalhos*

---

## 7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para melhor compreensão e melhoria deste trabalho é necessário realizar alguns estudos, destacando-se:

- Testar sínteses com sementes de cristalização na presença somente de íons sódio, para verificar se haverá a formação de ferrierita;
- Utilizar somente íons potássio na reação de síntese e verificar a eficiência desse processo;
- Estudar o efeito de diferentes temperaturas no processo de cristalização da ferrierita;
- Experimentar diferentes fontes de alumínio, de menor custo, como por exemplo, o aluminato de sódio, sulfato de alumínio, e verificar a influência da mudança desses reagentes na síntese;
- Realizar síntese empregando baixas concentrações de direcionadores de estrutura como o etilenodiamina ou pirrolidina;
- Estudar a variação do diâmetro das sementes de cristalização e verificar o efeito desse parâmetro na formação da zeólita.

---

## *Referências*

---

## REFERÊNCIAS

AHEDI, Ranjeet Kaur; KOTASTHANE, A.N.. Studies in the Crystallization of Ferrierite (FER) Type Zeolites in Presence of Promoting Medium. *Journal of Porous Materials*, v.4, p.171–179, 1997.

BAHRUJI, Hasliza. Synthesis of zeolite ferrierite from rice husk ash, characterization and activity towards friedel-crafts acylation for the formation of p-methoxypropiofenone. 2005. 144 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Faculty of Science: Universiti Teknologi Malaysia.

BAYATI, B.; BABALUO, A.A.; KARIMI, R.. Hydrothermal synthesis of nanostructure NaA zeolite: The effect of synthesis parameters on zeolite seed size and crystallinity. *Journal of the European Ceramic Society*, v.28, p.2653–2657, 2008.

BELHEKAR, A.A.; AHEDI, R.K.; KURIYAVAR, S.; SHEVADE, S.S.; RAO, B.S.; ANAND, R.; TVARUZKOVA, Z.. Effect of acid sites of Al- and Fe-Ferrierite on m-xylene isomerization. *Catalysis Communications*, v.4, p.295–302, 2003.

BONILLA, Adriana; BAUDOUIN, David; PEREZ-RAMIREZ, Javier. Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis. *Journal of Catalysis*, v.265, p.170–180, 2009.

CANDAMANO, S.; FRONTERA, P.; KORÁNYI, T.I.; MACARIO, A.; CREA, F.; NAGY, J.B.. Characterization of (Fe,Al)FER synthesized in presence of ethylene glycol and ethylene diamine. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.127,p.9–16, 2010.

CAÑIZARES, P.; CARRERO, A.. Dealumination of ferrierite by ammonium hexafluorosilicate treatment: characterization and testing in the skeletal isomerization of n-butene. *Applied Catalysis A: General*, v.248, p.227–237, 2003.

CHEN, Banghao; HUANG, Yining. Examining the Self-Assembly of Microporous Material AlPO<sub>4</sub>-11 by Dry-Gel Conversion. *J. Phys. Chem.*, v.111, p.15236-15243, 2007.

CHENG, Xiao-wei; WANG, Jing; GUO, Juan; HE, He-yong; LONG, Ying-cai. FER zeolite crystallized in THF–Na<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O reactant system containing catalytic amount of organic additives. *Microporous and Mesoporous Materials*. v.119. p.60-67. 2009.

CHENG, Xiao-wei; WANG, Jing; XU, Hui; GUO, Juan; HE, He-yong; LONG, Ying-cai. Fine structure investigations on seeded dry gel and FER zeolite in a novel VPT process. *Microporous and Mesoporous Materials*. v.118. p.152-162. 2009.

CHENG, Xiao-wei; WANG, Jing; GUO, Juan; SUN, Jun; LONG, Yingcai. High-silica ferrierite zeolite self-transformed from aluminosilicate gel. *ChemPhysChem*, v.7, p.1198-1202, 2006.

CORMIER, William E.; SAND, Leonard B.. Synthesis and metastable phase transformations of Na-, Na,K- and K-ferrierites. *American Mineralogist*, v.61, p.1259-1266, 1976.

ÇULFAZ, A.; SAND, L.B.. Mechanism of Nucleation and Crystallization of Zeolites from Gels. *Molecular Sieves, Advances in Chemistry Series*, cap.11, p.140-151, 1973.

CUNDY, Colin S.; COX, Paul A.. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.82, p.1-78, 2005.

DAI, F.-Y.; SUZUKI, M.; TAKAHASHI, H.; SAITO, I.. Mechanism of Zeolite Crystallization without Using Template Reagents of Organic Bases. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.28, p.223-230, 1986.

DEGNAN JR, Thomas F. Applications of zeolites in petroleum refining. *Topics in Catalysis*. v.13. p.349-356. 2000.

DÍAZ, Urbano; FORNE'S, Vicente; CORMA, Avelino. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.90, p.73–80, 2006.

ERTL, Gerhard; KNÖZINGER, Helmuth; SCHÜTH, Ferdi; WEITKAMP, Jens. Handbook of heterogeneous catalysis. 2.ed. Volume 1. 2008.

FENG, Shouhua; XU, Ruren, New Materials in Hydrothermal Synthesis. *Accounts of Chemical Research*, v.34, p.239-247, 2001.

FERRETO, H. F. R.; LIMA, L. F. C. P.; PARRA, D. F.; LUGÃO, A. B.. Caracterização por FTIR e TG/DTG do copolímero politetrafluoroetileno-g-1,3 butadieno. In:17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu – PR, p.8243-8251.

FLANIGEN, E. M., in Zeolites Chemistry and Catalysis (Ed. J. A. Rabo), ACS Monograph Series, 171, Am. Chem. Soc., Washington DC, 1976, p. 80.

GÖĞEBAKAN, Zuhai; YÜCEL, Hayrettin; ÇULFAZ, Ali. Crystallization field and rate study for the synthesis of ferrierite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 2006-2012. 2007.

GUINSNET, Michel; RIBEIRO, Fernando Ramôa. Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise. Edição da Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. 2004.

GUO, Juan; CHENG, Xiao-wei; ZHOU, Wei-Zheng; LONG, Ying-cai. Studies on crystallography, stability, acidity and skeletal isomerization of C5 olefins of THF-FER zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.79, p. 319–328, 2005

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. Database of Zeolite Structures. <<http://www.iza-online.org>> Acesso em: 31 de Janeiro de 2011.

ISHII, Ryo; KIYOZUMI, Yoshimichi; MIZUKAMI, Fujio. Re-crystallization of silicalite-1 crystals from a crystalline layered silicate using nanosized seeds. *Materials Letters*, v.62, p.3465–3467, 2008.

KIBBY, C. L.; PERROTTA, A. J.; MASSOTH, F. E. Composition and catalytic properties of synthetic ferrierite. *J. Catal.* v.35, p.256-272, 1974.

KHOMANE, R. B.; KULKARNI, B. D.; AHEDIY, R. K.. Synthesis and Characterization of Ferrierite-Type Zeolite in the Presence of Nonionic Surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.236, p.208–213, 2001.

LLORENS, Francisco J.; GAYUBO, Ana G.; CEPEDA, Emilio; AGUAYO, Andres T.; BILBAO, Javier. The role of shape selectivity and intrinsic selectivity of acidic sites of the catalysts in the skeletal isomerization of n-butenes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v.71, p.6-14, 1998.

LONG, Yingcai; MA, Minghua; SUN, Yaojun; JIANG, Huiwen. Synthesis, Ion-exchange, Structural Characterization and Adsorption of K, Na-FER Type Zeolite. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, v.37, p.103-120, 2000.

LUNA, Fernando J.; SCHUCHARDT, Ulf. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*, v.24, p.885-892, 2001.

LUZ, Elaine Rocha da. Predição de propriedades de gasolinas usando espectroscopia FTIR e regressão por mínimos quadrados parciais. 2003. 109f. Dissertação (mestrado em química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química.

MARTINS, Leandro; CARDOSO, Dilson. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. *Química Nova*, v. 29, p.358-364, 2006.

MOTUZAS, J.; JULBE, A.; NOBLE, R.D.; GUIZARD, C.; BERESNEVICIUS, Z.J.; COT, D.. Rapid synthesis of silicalite-1 seeds by microwave assisted hydrothermal treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.80, p.73–83, 2005.

PÁL-BORBÉLY, Gabriella; BEYER, Hermann K.; KIYOZUMI, Yoshimichi; MIZUKAMI, Fujio. Synthesis and characterization of a ferrierite made by recrystallization of an aluminium-containing hydrated magadiite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.22, p.57-68, 1998.

PINAR, Ana B.; WRIGHT, Paul A.; GÓMEZ-HORTIGÜELA, Luis; PÉREZ-PARIENTE, Joaquín. Synthesis of ferrierite zeolite with pyrrolidine as structure directing agent: A

combined X-ray diffraction and computational study. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.129, p.164–172, 2010.

RACHWALIK, R.; OLEJNICZAK, Z.; SULIKOWSKI, B.. Catalytic properties of dealuminated ferrierite type zeólita studied in transformations of m-xylene Part 2. *Catalysis Today*, v.114, p.211–216, 2006.

RAKOCZY, Rainer Albert; BREUNINGER, Marcus; HUNGER, Michael; TRAA, Yvonne; WEITKAMP, Jens. Template-free synthesis of zeolite ferrierite and characterization of its acid sites. *Chemical Engineering & Technology*, v. 25, p. 273-275. 2002.

SERRANO, David P.; GRIEKEN, Rafael van. Heterogenous events in the crystallization of zeolites. *Journal of Materials Chemistry*, v.11,p. 2391–2407, 2001.

SILVA, Antonio Osimar Sousa. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE ALUMINOFOSFATOS CONTENDO NIÓBIO. 1999. 137f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; NIEMAN, Timothy A.. Princípios de Análise Instrumental, 5ª edição, Bookman: São Paulo, 2002. 836 p.

SOUZA, Marcelo José Barros de. Beneficiamento da Fração C5+ do Pólo de Guamaré A partir de reações de Craqueamento Catalítico Sobre Zeólitas Ácidas. 2001. 164f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química.

SUZUKI, Yasuhiro; WAKIHARA, Toru; ITABASHI, Keiji; OGURA, Masaru; OKUBO, Tatsuya. Cooperative effect of sodium and potassium cations on synthesis of ferrierite. *Topics in Catalysis*, v. 52, p. 67-74. 2009.

VINJE, Kristin; INGRAM, Conrad; SZOSTAK, Rosemarie; LILLERUD, Karl Petter. Ferrierite: as synthesized and dealuminated with a Si/Al ratio from 10 to infinity. In: OCCELLI, Mario L.; KESSLER, Henri. **Synthesis of Porous Materials: Zeolites, Clays, and**

Nanostructures. New York Marcel Dekker. Chemical industries; v. 69, 1997. Cap. 19, p.315-324.

WEITKAMP, Jens. Zeolites and catalyses. *Solid State Ionics*, v.131, p.175-188. 2000

YAMAMOTO, Naohide; OKUBO, Tatsuya. Ionic conductivity of single-crystal ferrierite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.40, p.283-288, 2000.