

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

SÍNTESE *IN SITU* DE ZEÓLITA ZSM-5 SOBRE SUBSTRATOS
BIOMÓRFICOS

JANAÍNA ACCORDI JUNKES

FLORIANÓPOLIS, FEVEREIRO DE 2007.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

JANAÍNA ACCORDI JUNKES

SÍNTESE *IN SITU* DE ZEÓLITA ZSM-5 SOBRE SUBSTRATOS
BIOMÓRFICOS

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza

Coorientador: Prof. Dr. Carlos Renato Rambo

JANAÍNA ACCORDI JUNKES

**SÍNTESE *IN SITU* DE ZEÓLITA ZSM-5 SOBRE SUBSTRATO
BIOMÓRFICO**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais especialidade em Ciência e Engenharia de Materiais, aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Dr. Dachamir Hotza
Orientador, EQA/UFSC

Prof.^a Dr.^a Ana Maria Maliska
Coordenadora, PGMAT/UFSC

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, UFRGS

Prof. Dr. Fernando dos Santos Ortega, UNIVAP

Prof. Dr. Carlos Renato Rambo, EQA/UFSC

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, EMC/UFSC

Ficha Catalográfica

JUNKES, Janaína Accordi.

Síntese *in situ* de zeólita ZSM-5 sobre substratos biomórficos, 2007,
xi, 63 p.

Dissertação: Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais (Área: Materiais Particulados)

Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza

Coorientador: Prof. Dr. Carlos Renato Rambo

1. Zeólita ZSM-5 2. Síntese hidrotérmica 3. Substratos Biomórficos.

I. Universidade Federal de Santa Catarina

II. Título

*Quem escreve, constrói um castelo e quem lê,
passa a habitá-lo.*

(Autor Desconhecido)

"Dai-me um ponto de apoio e levantarei o mundo."

(Arquimedes)

**Com carinho e admiração ao
meu namorado Marcelo.**

AGRADECIMENTOS

Em lugar de honra agradeço a minha mãe Janete, e aos meus irmãos Cristine, Scherman e Daiane por se fazerem presentes em todos os momentos da minha vida.

Ao professor e orientador Dachamir Hotza, pela dedicação e incentivo demonstrado durante a realização deste trabalho.

Ao professor e coorientador Carlos Renato Rambo, pela sugestão do tema e pela valiosa contribuição durante o estudo.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela oportunidade de ingressar no curso.

Ao CNPq e a Capes pelo indispensável apoio financeiro.

Ao meu namorado Marcelo Duzzioni, que acima de tudo sempre se mostrou muito amigo e companheiro nos momentos mais difíceis, incentivando-me sempre a olhar os problemas com calma e coragem.

À amiga Viviana Possamai Della pela ajuda, carinho e amizade em todos os momentos.

Às minhas grandes amigas e companheiras de laboratório, Biana Faraco, Daliana Müller, Eliandra de Sousa, Elisângela Moraes, Karina Donadel pela amizade, paciência e companheirismo nos momentos difíceis.

A Fábrica Carioca de Catalisadores pelo fornecimento da amostra de zeólita ZSM-5 que foi utilizada como padrão neste trabalho.

Ao secretário do curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Sr. Rogério Antônio Campos por todo auxílio prestado.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE TABELAS	xii
ABREVIATURAS	xiii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVO GERAL	2
1.1.1. Objetivos Específicos	2
1.2. ESTRUTURA DO TRABALHO	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. ZEÓLITAS	3
2.1.1. Definição e Características Gerais das Zeólitas	3
2.1.2. Estrutura das Zeólitas	9
2.1.3. Zeólitas Naturais	11
2.1.4. Zeólitas Sintéticas	13
2.1.5. Zeólita ZSM-5	14
2.1.6. Aplicação Industrial das Zeólitas	16
2.1.6.1. Adsorventes	17
2.1.6.2. Trocadores iônicos	17
2.1.6.3. Catalisadores e suportes de catalisadores	18
2.1.7. Principais Fatores que Interferem na Síntese de Zeólitas	18
2.1.7.1. Natureza dos reagentes	18
2.1.7.2. Composição da mistura reacional	19
2.1.7.3. Modo de preparação da mistura reacional	19
2.1.7.4. Envelhecimento	19
2.1.7.5. Natureza do recipiente	20
2.1.7.6. Adição de sementes	20
2.1.7.7. Temperatura de cristalização	20
2.1.7.8. Pressão	20
2.1.7.9. Agitação	20
2.1.7.10. Tempo de reação	21

2.1.8. Parâmetros de Processamento da Síntese <i>In Situ</i> de Zeólita ZSM-5.....	21
2.2. MATÉRIAS PRIMAS/ PRECURSORES.....	22
2.2.1. Fonte de Sílica: Casca de Arroz	22
2.2.2. Sílica Obtida a Partir da Casca de Arroz.....	24
2.3. SUBSTRATOS BIOMÓRFICOS	25
2.3.1. Ratam.....	26
2.3.2. Papelão Ondulado.....	28
2.3.3. Esponja Vegetal (Luffa)	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1. MATERIAIS	32
3.2. MÉTODOS.....	33
3.2.1. Etapas Envolvidas na Síntese	34
3.2.1.1. Preparação da mistura reacional.....	34
3.2.1.2. Cristalização da mistura reacional.....	35
3.3. CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA E DO SUBSTRATO BIOMÓRFICO	37
3.3.1. Análise das Fases Presentes.....	37
3.3.2. Caracterização Microestrutural.....	37
3.3.3. Área de Superfície Específica	37
3.3.4. Choque Térmico	39
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	40
4.1. FASES PRESENTES	40
4.2. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	43
4.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	48
4.4. ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA	52
4.5. CHOQUE TÉRMICO	53
5. CONCLUSÕES.....	55
5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	55
REFERÊNCIAS	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Modelos de estruturas de peneiras moleculares [Monteiro, 1995].	5
Figura 2 - Tipos de seletividade de forma com peneiras moleculares [Giannetto, 1990].	7
Figura 3 - (a) tetraedro com átomo de silício (circulo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices. (b) tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. (c) Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro [Clifton, 1987].	8
Figura 4 - Unidades secundárias de construção (SBU). [Monteiro, 1995]	10
Figura 5 - Unidades Poliédricas das estruturas zeolíticas. [Monteiro, 1995]	11
Figura 6 - (a), (b) e (c): Unidades de construção da zeólita ZSM-5. [Pastore, 1991]	15
Figura 7 - Sistemas de canais da ZSM-5. [Carvalho, 1993]	16
Figura 8 - Grão de arroz [Nitzke, 2004].	23
Figura 9 - (a) planta do ratam [Inbar, 2006] (b) bambu do ratam [Ratam, 2006] e (c) ratam cortado para conversão em cerâmica.	26
Figura 10 - (a) ratam in natura, (b) ratam pirolisado, (c) ratam convertido em alumina.	27
Figura 11 - Fluxograma da conversão do ratam em Al_2O_3 .	27
Figura 12 - (a) papelão ondulado [Klabin, 2006] e (b) papelão ondulado convertido em SiAlON.	28
Figura 13 - Fluxograma das etapas para a conversão do papelão ondulado em SiAlON.	29
Figura 14 - Esponja Vegetal: (a) com a casca [Esponja vegetal, 2006], (b) vista lateral sem casca [Luffa, 2006] e (c) detalhe da estrutura interna da esponja [Luffa, 2006].	30
Figura 15 - Fluxograma das etapas realizadas para a conversão da esponja vegetal em TiO_2 .	31
Figura 16 - Fluxograma representativo do procedimento experimental seguido para síntese da Zeólita ZSM-5.	33
Figura 17 - Esquema de preparação da mistura reacional.	34
Figura 18 - (a) Bomba de vácuo ligada ao dessecador e (b) cadinho dentro do dessecador, sob vácuo.	35
Figura 19 - (a) cadinho e autoclave e (b) autoclave dentro da estufa para a síntese hidrotérmica.	36
Figura 20 - Isotermas de adsorção [Gregg e Sing, 1982].	38
Figura 21 - Difractogramas de raios X das zeólitas ZSM-5 obtidas com diferentes tempos de síntese hidrotérmica <i>in situ</i> .	40

Figura 22 - Difractogramas das amostras com variação da concentração molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$..	42
Figura 23 - Alumina biomórfica obtida a partir do ratam: (a) corte axial sem recobrimento, (b) corte longitudinal sem recobrimento, (c) detalhe do corte axial com recobrimento e (d) corte longitudinal com recobrimento.....	43
Figura 24 - Alumina biomórfica obtida a partir do ratam: (a) aspecto morfológico do recobrimento com zeólita ZSM-5 e (b) análise química pontual por EED.	44
Figura 25 - SiAlON biomórfico a partir de papelão ondulado: (a) e (b) SiAlON sem recobrimento e, (c) e (d) após o recobrimento com ZSM-5.	45
Figura 26 - SiAlON biomórfico a partir de papelão ondulado: (a) amostra recoberta e (b) respectiva análise química pontual	46
Figura 27 - TiO_2 biomórfico a partir de Luffa: (a) amostra sem recobrimento (b) detalhe do aspecto superficial da TiO_2 -Luffa sem recobrimento (c) amostra recoberta (d) detalhe mostrando o recobrimento.	47
Figura 28 - TiO_2 biomórfico a partir de Luffa: (a) detalhe do recobrimento e (b) respectiva análise química pontual.	48
Figura 29 - Isotermas de adsorção: (a) alumina biomórfica antes do recobrimento e (b) alumina biomórfica após o recobrimento.	49
Figura 30 - Isotermas de adsorção: (a) SiAlON biomórfico antes do recobrimento e (b) SiAlON biomórfico após o recobrimento.	50
Figura 31 - Isotermas de adsorção: (a) TiO_2 biomórfico antes do recobrimento e (b) TiO_2 biomórfico após o recobrimento.	51
Figura 32 - (a), (b), (c) e (d) amostras de alumina biomórfica recobertas com zeólita ZSM-5, após sofrerem choque térmico.	54

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Peneiras moleculares [Monteiro, 1995].....	4
Tabela 2 - Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros [Monteiro, 1995].....	9
Tabela 3 - Principais zeólitas naturais [Fleischer e Mandarino, 1991].....	12
Tabela 4 - Características do papelão ondulado utilizado.	29
Tabela 5 - Áreas de superfícies específicas determinadas por BET de zeólitas sobre substratos biomórficos.....	52
Tabela 6 - Áreas de superfícies específicas das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	53

ABREVIATURAS

AIPO4-8	Aluminophosphate-eight
ASE	Área de Superfície Específica
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CA	Casca de Arroz
DRX	Difração de Raios X
EED	Espectrometria de Energia Dispersiva
FAU	Faujasita
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
IZA	International Zeolite Association
LABMAT	Laboratório de Materiais da UFSC
LTA	Linde Type A
MCM	Mobil Composition of Materials
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFI	Mobil Five
MOR	Mordenita
MTG	Methanol To Gasoline
SBU	Secondary Building Units
TPABr	Brometo de Tetrapropilamônio
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
VPI	Virginia Polytechnic Institute
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil – 5

RESUMO

Biomodelagem é uma tecnologia desenvolvida recentemente para produzir materiais microcelulares, esta tecnologia permite a reprodução das morfologias de materiais orgânicos, como por exemplo a madeira, onde as características estruturais da madeira nativa são mantidas no produto cerâmico. O objetivo deste trabalho é o recobrimento *in situ* de diferentes substratos biomórficos (Al_2O_3 , TiO_2 e SiAlON) com a zeólita ZSM-5. Para se obter o revestimento *in situ*, uma síntese hidrotérmica foi usada. A síntese hidrotérmica foi realizada a 150°C em uma autoclave, variando os tempos de síntese em 72, 96, 120, 144 e 168h. Subseqüentemente a cerâmica foi calcinada a 550°C durante 5h. Adicionalmente, diversas razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (17, 27, 37, 47 e 57) foram testadas para verificar sua influência na cristalização da zeólita. A composição das fases dos produtos cerâmicos foi determinada por difração de raios X. A microestrutura foi caracterizada pelo microscópio eletrônico de varredura, e a área de superfície específica foi determinada por isotermas de adsorção de N_2 usando o método de B.E.T. A área de superfície específica aumentou significativamente, até 30 vezes, para todas as amostras, que faz os compósitos de cerâmica-zeólita candidatos potenciais para aplicações catalíticas e tecnologias de adsorção/separação devido a sua porosidade específica e hierárquica, capacidade de peneira molecular e força termomecânica relativamente elevada.

ABSTRACT

A recent approach for processing microcellular, biomorphic ceramic materials is the reproduction of wood morphologies by biotemplating, where the structural features of the native wood are maintained in the ceramic product. The aim of this work is the *in situ* coating of different biomorphic ceramic substrates (Al_2O_3 , TiO_2 and SiAlON) with the zeolite ZSM-5. To achieve *in situ* coating, a hydrothermal synthesis was used. The hydrothermal synthesis was carried at 150°C in an autoclave, during soaking times varying from 72, 96, 120, 144 and 168 h. The ceramics were subsequently calcinated at 550°C during 5 h. Additionally, several $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios (17, 27, 37, 47 and 57) were tested to verify their influence on the crystallization of the zeolite. The phase composition of the ceramic products was determined by X-ray diffractometry. The microstructure was characterized by scanning electron microscopy, specific surface area was determined by N_2 adsorption isotherms using the B.E.T. method. The specific surface area increased significantly, up to 30 times, for all samples, which makes ceramic-zeolite composites potential candidates for catalytic applications and adsorption/separation technologies due to their specific and hierarchical porosity, molecular sieving capabilities and relatively high thermo-mechanical strength.

1. INTRODUÇÃO

Zeólitas são basicamente compostos de sílica e alumina, com estrutura cristalina e um sistema de poros bem definidos [Ackley et al., 2003]. A origem da palavra zeólita deriva do grego *zeo* (ebulir) e *lithos* (pedra) [Segovia, 1993]. O termo zeólita foi primeiramente utilizado pelo mineralogista sueco Axel Fredrick Crönstedt em 1756 quando, ao fazer experimentos com um mineral natural, observou que este apresentava o fenômeno de intumescência, ou seja, parecia ebulir e fundir simultaneamente sob aquecimento [Guisnet e Ribeiro, 2004]. Hoje em dia, esse termo engloba um grande número de minerais naturais ou sintéticos que apresentam características estruturais comuns [Giannetto, 1990].

A combinação das propriedades de absorção das zeólitas com as propriedades das cerâmicas biomórficas, ou seja, estrutura de poros unidirecionais, geometria e distribuição de tamanho de poros bem definidas, resultam em um material com propriedades distintas e com alta área de superfície específica [Zampieri et al., 2006].

Os materiais biomórficos (bio: vida e morfos: forma) são produzidos a partir de um modelo orgânico de estruturas naturais. As plantas frequentemente possuem estruturas naturais compostas e exibem elevada resistência mecânica, baixa densidade, rigidez elevada, elasticidade e tolerância a danos [Chakrabarti et al., 2004]. Estes modelos orgânicos são convertidos em cerâmicas pelo processo de biomodelagem.

Biomodelagem é uma tecnologia recentemente desenvolvida para a fabricação de cerâmicas biomórficas a partir de estruturas naturais [Sieber et al., 2000]. Esta técnica consiste basicamente na conversão, em escala micrométrica, das bioestruturas em materiais cerâmicos. Após o processamento, a cerâmica biomórfica exibe uma morfologia de fibras ou de poros unidirecionais (estrutura celular) similares a do material de partida. Essa técnica oferece a possibilidade de se produzir uma ampla variedade de materiais cerâmicos avançados, como carbetos, nitretos, óxidos, entre outros, com diferentes propriedades, e, conseqüentemente, viáveis para diferentes aplicações [Rambo, 2001].

A biomodelagem representa uma tecnologia inovadora para processar materiais microestruturalmente projetados para aplicações técnicas e médicas [Cao et al., 2004^b]. Os substratos biomórficos recobertos com uma camada de zeólita podem tornar o produto final potencialmente viável para aplicações em catalisadores e como nanofiltros/ nanosseparadores [Rambo, 2001].

1.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho apresenta como principal objetivo a síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 e o seu uso como recobrimento de substratos biomórficos visando aplicações na tecnologia atual. As cerâmicas celulares, com diferentes estruturas de poros, servirão de suporte para o recobrimento com zeólita ZSM-5.

1.1.1. Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo principal proposto, é necessário que as seguintes etapas sejam consideradas:

- caracterização da zeólita sintetizada, verificando a possibilidade de sua utilização na impregnação e recobrimentos de substratos biomórficos;
- caracterização dos substratos biomórficos já recobertos, verificando a homogeneidade do recobrimento e a variação na área de superfície específica.

1.2. ESTRUTURA DO TRABALHO

Esta dissertação encontra-se dividida em cinco tópicos organizados da seguinte forma:

No tópico 1, apresenta-se uma breve contextualização do tema, o objetivo e a descrição da organização da dissertação.

No tópico 2, faz-se uma abordagem sobre os temas de interesse envolvidos neste trabalho, abrangendo dados sobre a zeólita ZSM-5 e os substratos biomórficos. Traz informações sobre as zeólitas naturais e sintéticas e também as aplicações das zeólitas comerciais. Relaciona ainda os principais fatores que interferem na síntese das zeólitas dentre outros aspectos de interesse para o melhor entendimento do tema proposto.

No tópico 3, descreve-se a metodologia seguida na realização deste trabalho, abordando todas as etapas de processamento e síntese.

No tópico 4, são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos diversos ensaios quanto à síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 e do recobrimento de substratos biomórficos com esta zeólita.

Finalizando, no tópico 5, apresentam-se as conclusões a respeito de todo o processamento abordado. Neste tópico, são também sugeridos alguns temas para estudos posteriores que podem complementar este trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ZEÓLITAS

2.1.1. Definição e Características Gerais das Zeólitas

O termo zeólita foi primeiramente utilizado pelo mineralogista sueco Axel Frederick Cronsted em 1756 quando, ao fazer experimentos com um mineral natural, a estilbita ($\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{16}\cdot\text{H}_2\text{O}$), observou que este apresentava o fenômeno de intumescência, ou seja, parecia ebulir e fundir simultaneamente sob aquecimento [Guisnet e Ribeiro, 2004]. A esta nova família de minerais (aluminossilicatos hidratados), Cronsted deu o nome de zeólitas, designação derivada das palavras gregas *zeo* e *lithos* (zeólita: a pedra que “ferve”) [Segovia, 1993]. Hoje em dia, esse termo engloba um grande número de minerais naturais ou sintéticos que apresentam características estruturais comuns [Giannetto, 1990].

Durante cerca de 200 anos, as zeólitas foram essencialmente usadas pela beleza dos seus cristais (joalheria). O advento das zeólitas sintéticas e a descoberta de grandes bacias sedimentares vieram, todavia, alterar esta situação, permitindo a sua utilização em numerosas outras aplicações. Hoje, mais de 200 zeólitas já foram sintetizadas, enquanto que na natureza só foram encontradas cerca de quatro dezenas [Guisnet e Ribeiro, 2004]. No entanto, o campo da síntese permanece largamente em aberto, uma vez que considerações teóricas sugerem a possibilidade de um número bem mais elevado de estruturas zeolíticas [Dyer, 1988].

Em 1862, a síntese hidrotérmica da primeira zeólita foi relatada por Deville, que produziu a zeólita levinita através do aquecimento em tubo de vidro, a 170°C, de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio [Luz, 1994]. Em 1925, Weigel e Steinhoff observaram pela primeira vez o efeito de peneira molecular usando a chabazita, enquanto Taylor e Pauling determinaram as primeiras estruturas zeolíticas, em 1930 [Monteiro, 1995].

Em 1932, com a descoberta da propriedade da adsorção seletiva, MacBain introduziu a expressão “peneira molecular” para designar as zeólitas. A expressão se aplica a sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada nos canais. A partir de meados dos anos 30, Barrer começou um trabalho pioneiro e sistemático sobre a adsorção e a síntese de zeólitas em laboratório, e em 1948 foi reportada a primeira síntese definitiva de uma zeólita análoga à mordenita. No início dos anos 50, pesquisadores da Union Carbide Corporation sintetizaram algumas zeólitas de maior importância comercial: A, X e Y. Em 1954, a Union Carbide começou a comercializar zeólitas sintéticas para secagem de gases refrigerantes e gás natural. Em 1959, a Union Carbide passou a comercializar um processo

(“Isosiv”) para separação de parafinas normais das ramificadas, baseado na seletividade de forma das zeólitas e também um catalisador de isomerização baseado na zeólita Y. [Monteiro, 1995]

A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de peneiras moleculares, com a dimensão cristalográfica principal aproximada dos poros e o número de átomos de oxigênio que formam o anel de acesso aos poros.

Tabela 1 - Peneiras moleculares [Monteiro, 1995].

Peneira	Dimensão do poro (Å)	Átomos do Anel
NaA (LTA)	4,1	8
ZSM-5 (MFI)	5,5	10
Mordenita (MOR)	7,0	12
Faujasitas X e Y	7,4	12
AlPO ₄ -8	8,7	14
VPI-5	12,1	18
Cloverita	13,2	20
MCM-41	16-200	Variável

Alguns modelos das estruturas de peneiras moleculares encontram-se na Figura 1. Uma das principais diferenças entre uma zeólita e qualquer outra peneira molecular é o fato de que a estrutura de uma zeólita tem que ser obrigatoriamente cristalina, enquanto que a estrutura de outras peneiras moleculares não necessariamente. A outra grande diferença entre uma zeólita e uma peneira molecular é que as zeólitas são constituídas apenas por átomos de Si, Al, O e um cátion qualquer, e as peneiras moleculares podem possuir outros elementos em sua constituição, como o fósforo. [Alkimia, 2006]

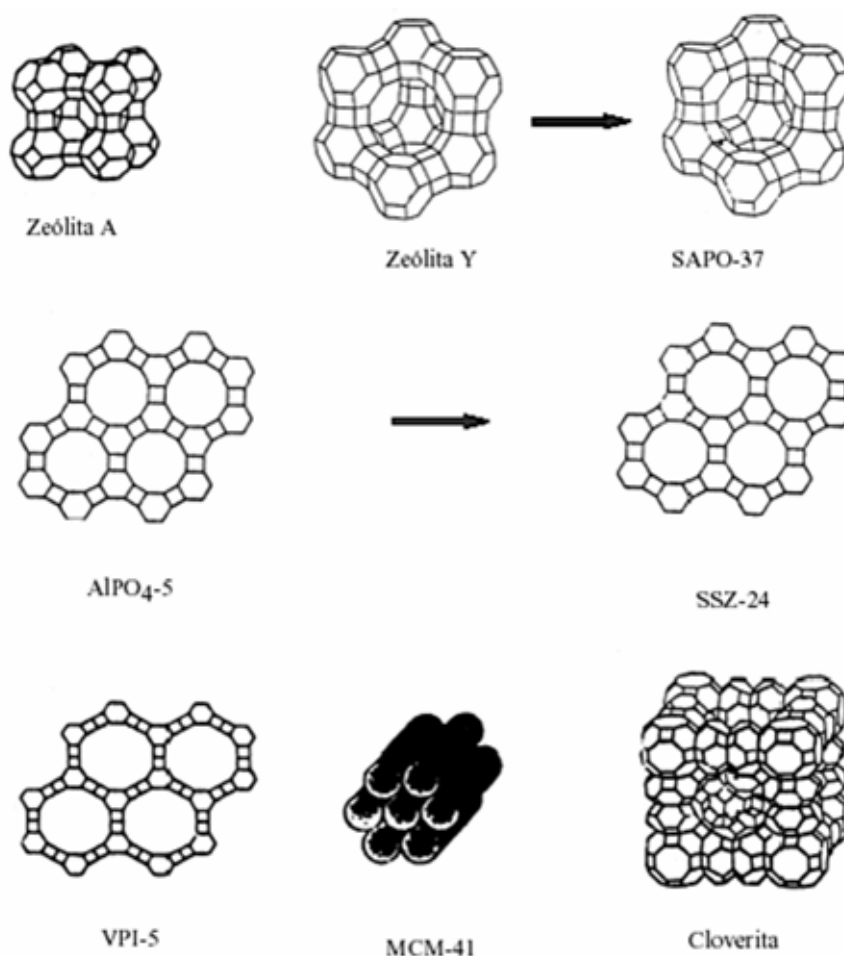


Figura 1 - Modelos de estruturas de peneiras moleculares [Monteiro, 1995].

Para os três grandes domínios de aplicação (adsorção, catálise e troca iônica), a dimensão dos cristalitos da zeólita deve ser reduzida: geralmente inferior a 1 μm para adsorção e 3-4 μm para troca iônica em detergentes. Uma das vantagens essenciais das zeólitas sintéticas relativamente às zeólitas naturais é precisamente a de permitir um ajuste exato das suas propriedades: dimensão dos cristalitos, mas também composição e polaridade [Guisnet e Ribeiro, 2004].

Em 1962, a Mobil Oil introduziu o uso da zeólita sintética X, contendo cátions de terras raras, como componente do catalisador de craqueamento (chamado Durabed-5) e dois anos depois lançou catalisadores a base de zeólita Y. Na segunda metade da década de 60, registrou a síntese de zeólitas ricas em Si, como Beta e a ZSM-5 (MFI – Mobil Five), usando cátions orgânicos volumosos como direcionador de estruturas (*templates*). [Monteiro, 1995]

As zeólitas, devido à sua propriedade de peneiras moleculares, são usadas em processos de purificação de gases e importantes processos de separação, tais como: n-parafinas de parafinas ramificadas, para-xileno de seus isômeros, dentre outros. As zeólitas são amplamente utilizadas em processo de refino de petróleo, como por exemplo, no craqueamento catalítico (Y, Mordenita), em processos de isomeração e desparafinização (Mordenita e ZSM-5) e no processo MTG (*Methanol-To-Gasoline*) para a produção de combustível sintético (*synfuel*) (ZSM-5). São também utilizadas em processos petroquímicos, tais como: alquilação do benzeno para produção do etilbenzeno, a isomeração de xilenos e o desproporcionamento do tolueno (ZSM-5). O uso de zeólitas na formulação de detergentes é aconselhável dada sua propriedade de agente sequestrante na substituição dos fosfatos para o “amolecimento” da água dura (zeólita A). Outras zeólitas sintéticas ou naturais são usadas para tratamento de águas residuais, tratamento de efluentes nucleares, suplemento na alimentação animal e melhoria do solo. [Bekkeum, 1991]

Segundo Luna [2001], a eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais, como:

- Alta área superficial e capacidade de adsorção;
- Propriedades de adsorção que variam amplamente, desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
- Estrutura que permite a criação de sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;
- Tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria e
- 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, como esquematizado na Figura 2.

A seletividade de forma por peneiras molecular é uma etapa-chave na aplicação das zeólitas que conduziu ao desenvolvimento de novas zeólitas sintéticas com importantes aplicações industriais.

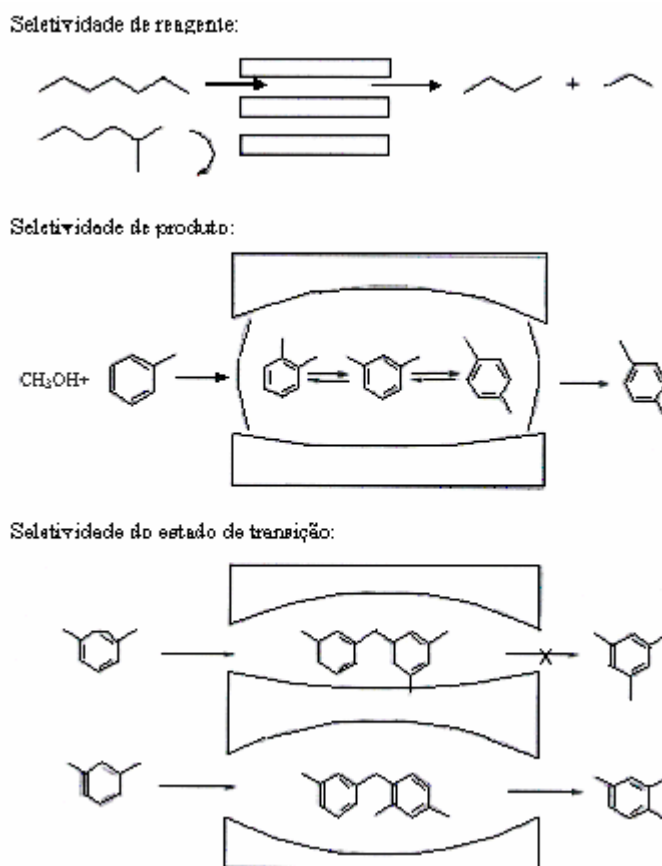


Figura 2 - Tipos de seletividade de forma com peneiras moleculares [Giannetto, 1990].

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), cuja estrutura é formada pela combinação tridimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , unidos entre si por átomos de oxigênio comuns. [Giannetto, 1990]

Os átomos de Al e Si (átomos T) situam-se no centro do tetraedro e os átomos de oxigênio nos vértices (Figura 3). Tal arranjo, como consequência da diferença entre as valências dos Si (+4) e Al (+3), gera uma carga negativa em excesso em cada átomo de Al na rede. Este excesso de carga deve ser compensado por cátions para manter a eletronegatividade da estrutura. [Segovia, 1993]

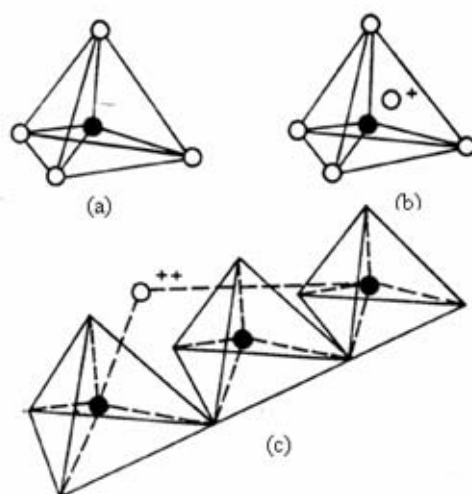
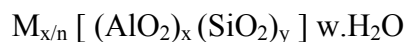


Figura 3 - (a) tetraedro com átomo de silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices. (b) tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. (c) Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro [Clifton, 1987].

Assim, a estrutura das zeólitas pode ser representada por:



onde **M** é o cátion de valência **n**; **w** é o número de moléculas de água e **(x + y)** representa o número total de tetraedros na célula unitária característica da zeólita. Célula unitária é a menor estrutura capaz de representar a zeólita em questão, isto é, é a estrutura básica que se repete ao longo do cristal. [Monteiro, 1995]

A relação y/x (SiO_2/Al_2O_3) exerce uma grande influência sobre as propriedades físico-químicas, principalmente sobre as propriedades catalíticas [Segovia, 1993].

Nas zeólitas naturais; o cátion **M** freqüentemente é sódio, potássio, magnésio ou bário. Nas sintéticas, uma grande variedade de cátions pode ser encontrada, cátions esses provenientes diretamente da síntese ou por troca iônica posterior (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , La^{+3} , cátions orgânicos diversos, geralmente usados como direcionadores de estrutura ou *templates* tais como o cátion tetrapropilamônio). [Monteiro, 1995]

Uma característica muito importante das zeólitas é a sua porosidade. Possuem canais e cavidades regulares e uniformes, cujas dimensões variam de uma zeólita para outra. Diz-se que

estas aberturas são de dimensões moleculares, pois suas medidas (3-13Å) são muito similares aos diâmetros cinéticos de uma grande quantidade de moléculas. Dentro destes canais e cavidades encontram-se os cátions de compensação, moléculas de água, sais e outros adsorbatos. Este tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma superfície interna extremamente grande em relação à sua superfície externa. A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos. No entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra. [Giannetto, 1990]

2.1.2. Estrutura das Zeólitas

A estrutura de uma dada zeólita define a possibilidade de sua aplicação industrial tanto em processos físicos de separação e de purificação como em processos químicos de refino e petroquímica. Portanto, pode-se dizer que uma compreensão dos processos industriais que envolvem a zeólita leva obrigatoriamente ao conhecimento das estruturas porosas destes sólidos. [Giannetto, 1990]

De acordo com Monteiro [1995], os canais e cavidades conferem às zeólitas uma estrutura microporosa, a qual permite que estes materiais tenham uma superfície interna muito grande, quando comparada à superfície externa.

De acordo com o diâmetro dos poros da peneira molecular, ela pode ser classificada como extra-grande, grande, média ou pequena, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros [Monteiro, 1995].

Poros da Peneira	Átomos de O na abertura do poro	Dimensão do poro d (Å)	Exemplos
Extra-grande	≥ 12	$d > 8$	AlPO ₄ -8, Cloverita
Grande	12	$6 < d < 9$	Y, β , Mordenita
Médio	10	$4,5 < d < 6$	ZSM-5
Pequeno	8	$3 < d < 4,5$	A, Erionita

A unidade primária de construção da zeólita é a configuração tetraédrica de quatro átomos de oxigênio ao redor de um átomo central, geralmente de silício e alumínio, como mostrado na

Figura 3. É difícil conceber a construção de uma estrutura espacial contínua e completa através de uma simples combinação de tetraedros de SiO_4 e AlO_4^- . A fim de visualizar mais facilmente a estrutura espacial das zeólitas, Barrer sugeriu a existência de unidades secundárias de construção (*secondary building units - SBU*), formadas por polígonos e poliedros de tetraedros TO_4 . Este conceito foi ampliado por Meier [1968], e, atualmente, considera-se a existência de 16 dessas unidades, como mostrado na Figura 4. Embora o conceito de SBUs seja muito conveniente para o entendimento da estrutura das zeólitas, atualmente sabe-se que as espécies silicato na solução alcalina de síntese não correspondem exatamente às SBUs, embora algumas se assemelhem. As condições de síntese das zeólitas parecem favorecer a existência de espécies simples de silicato, tais como monômeros e dímeros, ao invés de anéis mais complexos. [Monteiro, 1995]

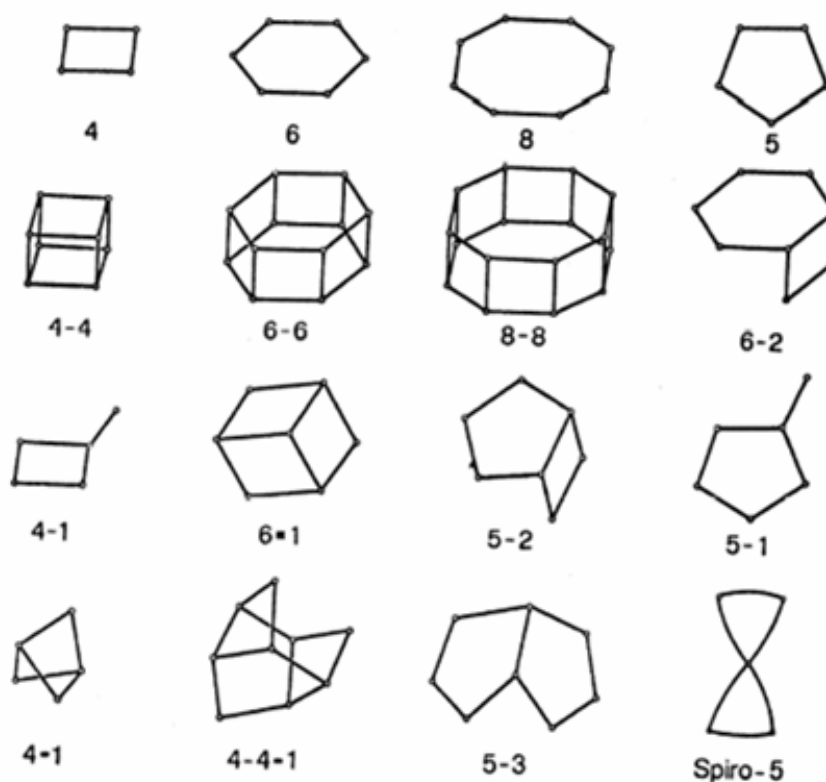


Figura 4 - Unidades secundárias de construção (SBU). [Monteiro, 1995]

Muitas vezes, as estruturas zeolíticas são descritas também através de unidades poliédricas, como apresentado na Figura 5. Atualmente são conhecidas mais de uma centena de estruturas zeolíticas, embora milhares tenham sido propostas. Apenas cerca de uma dezena tem aplicação industrial comercial [Monteiro, 1995].

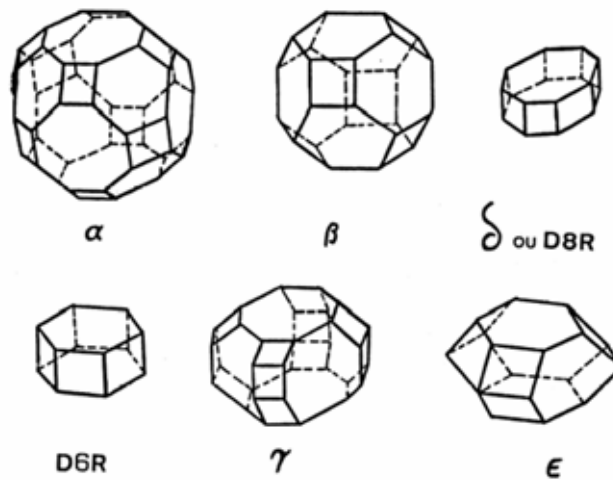


Figura 5 - Unidades Poliédricas das estruturas zeolíticas. [Monteiro, 1995]

2.1.3. Zeólitas Naturais

As zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial da água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas. [What is a zeolite, 2006]

Durante muitos anos, as zeólitas naturais foram consideradas tipicamente como impurezas em rochas vulcânicas e basálticas, o que inviabiliza o seu uso comercial. A partir dos anos 50 foram feitas grandes descobertas de zeólitas naturais em depósitos sedimentares, adequados para mineração. Do ponto de vista comercial, entretanto, são as zeólitas sintéticas que dominam o mercado. [Monteiro, 1995]

As zeólitas naturais são materiais acessíveis, de baixo custo e excelentes trocadores iônicos, razão pela qual são empregadas para a adsorção de contaminantes metálicos [Pergher et al., 2005]. Hoje são conhecidas cerca de 40 espécies de zeólitas naturais e mais de 200 sintéticas. Entretanto, somente algumas têm importância comercial. Muitas zeólitas, depois de desidratadas, apresentam um sistema poroso formado por canais e cavidades muito pequenos, não interligados e com obstruções. Outras têm as suas estruturas cristalinas irreversivelmente danificadas, com o colapso parcial ou total. [Monteiro, 1995]

Segundo Luz [1994], as zeólitas naturais amplamente utilizadas incluem: mordenita, clinoptilolita, heulandita, phillipsita, erionita e chabazita. Na Tabela 3 são apresentadas as fórmulas químicas das zeólitas naturais mais comuns.

Tabela 3 - Principais zeólitas naturais [Fleischer e Mandarino, 1991].

Zeólitas	Fórmula Química
Laumontita	$\text{Ca Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$(\text{Na, K, Ca})_{2-3} \text{Al}_3(\text{Al, Si})_2\text{Si}_{13} \cdot \text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Stilbita	$\text{NaCa}_2 \text{Al}_5\text{Si}_{13} \cdot \text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Phillipsita	$(\text{K, Na, Ca})_{1-2} (\text{Si, Al})_8 \cdot \text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Erionita	$(\text{K}_2, \text{Na, Ca})_2 \text{Al}_4 \text{Si}_{14} \text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Offretita	$(\text{K}_2, \text{Ca})_5 \text{Al}_{10} \text{Si}_{26} \text{O}_{72} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$
Fauzazita	$(\text{Na}_2, \text{Ca}) \text{Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Chabasita	$\text{Ca Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Natrolita	$\text{Na}_2, \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Thomsonita	$\text{Na, Ca}_2 \text{Al}_5 \text{Si}_5 \text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Mordenita	$(\text{Ca, Na}_2, \text{K}_2) \text{Al}_2 \text{Si}_{10} \text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Epistilbita	$\text{Ca Al}_2 \text{Si}_6 \text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Analcima	$\text{Na, Al Si}_2 \text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Heulandita	$(\text{Na, Ca})_{2-3} \text{Al}_3(\text{Al, Si})_2\text{Si}_{13} \cdot \text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Desde a época dos romanos, as cinzas vulcânicas devitrificadas e rochas tufosas alteradas têm sido usadas na fabricação de cimento pozolânico e concreto e, no decorrer da história, em diversas partes do mundo, como agregados leves na construção civil. No entanto, só nos últimos 50 anos, as zeólitas passaram a ser identificadas na maioria desses materiais. A partir da década de 50, ocorreram as descobertas de centenas de depósitos sedimentares de zeólitas, motivadas pelos baixos custos de lavra desses depósitos e pela potencialidade de uso industrial da zeólita natural, a partir das propriedades físicas e químicas da sua estrutura cristalina. [Luz, 1994]

Os principais usos das zeólitas naturais são apresentados a seguir [Giannetto, 1990 e Luz, 1994].

- Uso em construção (bloco de rocha; cimento pozolânico, concreto e agregados leves);
- Carga na indústria de papel;

- Uso em troca catiônica (agricultura; detergentes, tratamento de água e efluentes, e tratamento de licores radioativos);
- Uso em adsorção (dessecação/aquecimento solar/refrigeração, purificação e separação industrial de gases, controle de odor, catálise e nutrição animal).

2.1.4. Zeólitas Sintéticas

A procura por métodos de síntese que gerassem estruturas com funcionalidades diversas dos materiais naturais impôs novos enfoques à síntese em laboratório. Logo no início da pesquisa percebeu-se que não somente os cátions alcalinos e alcalino-terrosos eram espécies direcionadoras de estrutura, como ocorre nas zeólitas naturais, mas também aminas e cátions alquilamônio quaternários podem apresentar esta propriedade de direcionamento. Isso possibilitou a diminuição no teor de alumínio nas peneiras moleculares e favoreceu o aparecimento de diversas composições diferentes daquela de aluminossilicatos. [Mascarenhas et al., 2001]

Segundo Giannetto [1990] as zeólitas são sintetizadas a partir de soluções aquosas saturadas, de composição definida, sob condições de temperatura (25 a 300°C) e pressão pré-determinadas. Dessa forma, a variação da composição da solução (ou gel de síntese) e das condições operacionais, torna possível a síntese de zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes.

Nas zeólitas sintéticas, além da variedade de cátions, também pode ocorrer substituição isomórfica do Si ou do Al por outros átomos como Ge, P, B, Ga [Monteiro, 1995].

As zeólitas sintéticas tiveram o seu primeiro uso comercial nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo, em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina. Como catalisador e suporte de catalisadores, são citadas as seguintes aplicações industriais das zeólitas. [Luz, 1994]:

- a) craqueamento;
- b) hidrocraqueamento;
- c) hidroisomerização;
- d) transformação de metanol em gasolina;
- e) alquilação;
- f) isomerização de aromáticos;
- g) polimerização;
- h) síntese orgânica e

i) química inorgânica.

2.1.5. Zeólita ZSM-5

ZSM-5 é uma zeólita sintética, sintetizada pela primeira vez em 1972, pelos cientistas da corporação Mobil Oil, com a intenção de produzir um novo material catalítico. A zeólita ZSM-5 é muito conhecida por transformar metanol em gasolina, em uma planta da Mobil na Nova Zelândia.

Segundo Giannetto [1990], o nome genérico da zeólita pentasil se atribuíu a uma família de zeólitas caracterizada por um alto percentual de silício (relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compreendido entre 15 e infinito). Estas zeólitas apresentam a seguinte fórmula empírica por célula unitária:



A sigla ZSM-5 vem do inglês *Zeolite Socony Mobil - five* [IZA, 2006]. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica as zeólitas utilizando um código de 3 letras, lembrando o nome dado pelo descobridor, como por exemplo MFI = Mobil Five (ZSM-5). A zeólita ZSM-5 cristaliza normalmente a temperaturas superiores a 100°C na presença de um precursor de base orgânica especialmente cátions de tetrapropilamônio [Barrer, 1982]. O modelo orgânico funciona como um agente direcionador de estrutura (*template*) e também como cátion balanceador de carga [Ramli e Bahruji, 2003].

A construção da zeólita ZSM-5 ocorre a partir de unidades de oito anéis de cinco tetraedros (Figura 6a), que se associam para formar as cadeias (Figura 6b), as quais ao combinarem-se produzem lâminas características de zeólitas pentasil (Figura 6c). A combinação dessas lâminas dá origem à estrutura tridimensional da zeólita ZSM-5. Para a zeólita ZSM-5, a combinação das lâminas se forma de tal modo que existe uma relação de inversão por centro de simetria entre todas as lâminas vizinhas. A estrutura resultante é tridimensional, de simetria ortorrômbica. A zeólita, dependendo da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, apresentará os seguintes parâmetros de célula unitária. [Giannetto, 1990]:

$$a = 20,10\text{-}20,07 \text{ \AA}, b = 19,90\text{-}19,86 \text{ \AA}, c = 13,40\text{-}13,36 \text{ \AA}.$$

ZSM-5 é categorizado como uma zeólita pertencente à classe de poros médios, tendo sistemas de canais de tamanho de poros entre 4,5 Å a 6,5 Å, formado por dois tipos de anéis de oxigênio de 10 membros [Ramli e Bahruji, 2003].

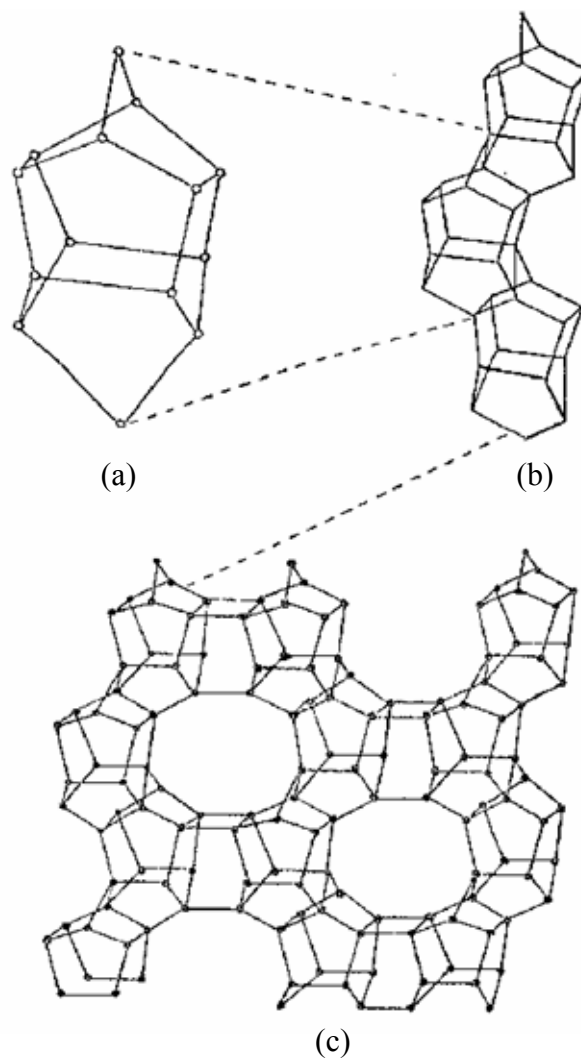


Figura 6 - (a), (b) e (c): Unidades de construção da zeólita ZSM-5. [Pastore, 1991]

A Figura 7 apresenta os sistemas de canais de poros da zeólita ZSM-5. O primeiro tipo é um canal forte e elíptico, com seção livre de $5,5 \times 5,1 \text{ \AA}$; já o segundo tipo, perpendicular ao primeiro canal é um canal sinusoidal com $5,6 \times 5,4 \text{ \AA}$. [Bekkum et al., 1991]

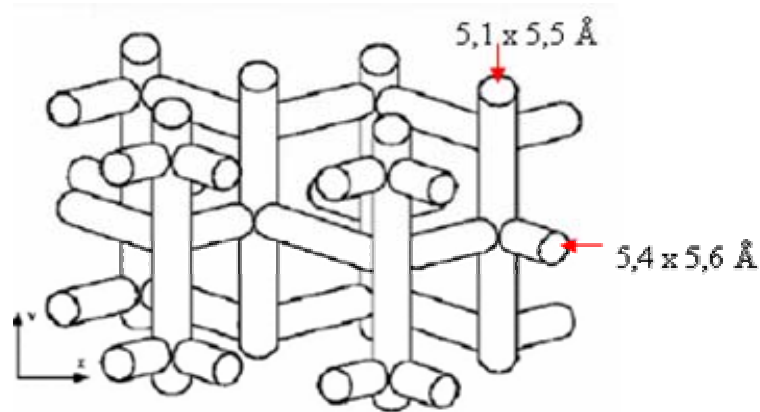


Figura 7 - Sistemas de canais da ZSM-5. [Carvalho, 1993].

Segundo Giannetto [1990], o tamanho de poro, bem como a resistência térmica e hidrotérmica da zeólita ZSM-5 e a sua forte acidez, fornecem à zeólita pentasil grandes possibilidades de aplicação na indústria petrolífera como também na petroquímica e na química fina. A zeólita ZSM-5 apresenta excelentes desempenhos em catálise ácida que podem ser atribuídos não só ao alto grau de uniformidade da estrutura microporosa como também à grande acidez intrínseca do material [Frenhani, 2002].

2.1.6. Aplicação Industrial das Zeólitas

A aplicação das zeólitas em processos industriais é determinada por sua grande área de superfície específica (até $1200 \text{ m}^2/\text{g}$), seletividade geométrica, seletividade eletrostática e capacidade de troca iônica, além da alta estabilidade térmica. As zeólitas são utilizadas como adsorventes (zeólita A), trocadores iônicos (zeólitas A, X) e catalisadores e/ou suportes de catalisadores (ZSM-5, Y, MOR). [Giannetto, 1990]

Segundo Clifton [1987], a estrutura das zeólitas confere às mesmas propriedades de grande importância para os processos industriais, tais como:

- a) alto grau de hidratação;
- b) baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada;
- c) estabilidade da estrutura cristalina, quando desidratada;
- d) propriedades de troca catiônica;
- e) canais uniformes nos cristais desidratados;
- f) condutividade elétrica;
- g) adsorção de gases e vapores e

h) propriedades catalíticas.

2.1.6.1. Adsorventes

As zeólitas são empregadas como adsorventes em processos de purificação tais como: purificação de gás natural (remoção de enxofre), purificação de gases industriais (adsorção de CO₂ e água), anticontaminantes ambientais (adsorção de NO_x e SO_x proveniente da combustão da gasolina). São empregadas também em processos de separação, por exemplo: separação de parafinas lineares de parafinas ramificadas, separação de isômeros de xilenos, de olefinas, entre outros. [Giannetto, 1990]

A alta eficiência de adsorção das zeólitas está relacionada com a grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina ser caracterizada por cavidades espaçosas. A mordenita tem uma área de superfície específica de 400 m²/g, e a clinoptilolita de 300 m²/g. Para o caso da mordenita, a quantidade de SO₂ adsorvido é 47-120 ml/g. [Clifton, 1987]

2.1.6.2. Trocadores iônicos

Uma característica marcante das zeólitas é que os tetraedros se ligam de modo a formar uma estrutura contendo canais e cavidades regulares e uniformes, com dimensões da ordem de alguns angstroms e no interior dos quais se situam os cátions de compensação e moléculas de água, os quais possuem grande liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação (reversível, em alguns casos). Essa rede porosa também é responsável pela elevada superfície específica interna das zeólitas. [Monteiro, 1995]

Exercendo sua capacidade de troca iônica, as zeólitas são utilizadas em processos de tratamento de efluentes industriais e domésticos, tratamento de efluentes nucleares, suprimentos para ração animal [Frenhani, 2002].

A grande capacidade de troca catiônica das zeólitas deve-se ao desequilíbrio de cargas que atrairão o cátion mais próximo, de maneira a manter a neutralidade. A propriedade de troca catiônica da zeólita é uma função da relação Si e Al. A capacidade é expressa em número de cátions por unidade de massa ou volume, disponível para troca. [Clifton, 1987]

2.1.6.3. Catalisadores e suportes de catalisadores

As zeólitas são usadas em processos de craqueamento catalítico, hidrocrackeamento, hidroisomerização, transformação de metanol em gasolina, alquilação, isomerização de aromáticos C₈, polimerização, síntese orgânica (química fina), química inorgânica [Giannetto, 1990].

Segundo Van Grieken et al. [2000], a eficiência das zeólitas como catalisadores está ligada a sua morfologia e propriedades particulares (estrutura cristalina bem definida, alta área de superfície específica, poros uniformes, boa estabilidade térmica), o que leva a uma seletividade de forma catalítica para reações ocorrendo juntamente com o sistema microporoso.

A propriedade catalítica está relacionada principalmente com as superfícies ativas da estrutura das zeólitas, com o sistema interno de passagens e vazios, o tamanho das cavidades internas e a propriedade de troca catiônica [Clifton, 1987].

2.1.7. Principais Fatores que Interferem na Síntese de Zeólitas

De acordo com Giannetto [1990], existe um grande número de variáveis que podem influenciar a síntese de uma dada zeólita. Esses fatores vão desde a natureza das espécies reacionais até o tipo de reator utilizado. Os principais fatores são:

2.1.7.1. Natureza dos reagentes

a) água:

A água é o constituinte essencial da reação, pois todas as sínteses de zeólitas são realizadas na presença de água. É o meio que contem as espécies que vão cristalizar e que permite a transformação da fase amorfa na fase cristalina (zeólita).

b) pH:

A síntese hidrotérmica de tectossilicato requer um meio alcalino, geralmente se realiza a síntese com pH superior a 11. Os íons OH⁻ incrementam fortemente os efeitos mineralizadores da água, dissolvendo a alumina e a sílica formando ânions aluminatos e silicatos.

c) natureza e fonte de cátions de compensação:

Os cátions geralmente utilizados são os cátions alcalinos, alcalino-terrosos ou cátions derivados de aminas e íons amônios. São introduzidos na forma de bases (o que permite ajustar ao mesmo tempo o pH) ou na forma de sais. A natureza dos cátions presentes é um dos principais fatores que determinará o tipo de zeólita que irá formar.

d) fontes de silício e alumina:

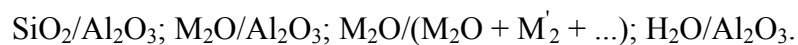
Freqüentemente se utilizam soluções de silicatos e aluminatos alcalinos que ao mesmo tempo são fontes de cátions de compensação. Também podem ser utilizados silício e alumina sólida ou em suspensão coloidal ou podem agregar-se ambos os elementos em combinação como é o caso das argilas. As zeólitas mais metaestáveis são preparadas com fontes de Si e Al mais reativa como é o caso de géis.

e) aditivos diversos:

Em certas sínteses, são adicionados à mistura reacional sais minerais ou moléculas orgânicas (álcoois, cetonas, aminas) que complementam e em alguns casos recolocam os cátions de compensação no rol de direcionadores de estrutura ou agentes *template*. Estes aditivos são, sobretudo, empregados na síntese de zeólitas muito ricas em silício.

2.1.7.2. Composição da mistura reacional

A composição global da mistura reacional geralmente se expressa definindo as seguintes relações:



Uma vez fixada a natureza dos constituintes da mistura reacional, o fator seguinte em importância que determinará a natureza da zeólita a sintetizar é a proporção dos reagentes. Geralmente uma zeólita não se forma a partir de um único conjunto de valores. Pode-se encontrar um domínio de formação no qual as variações destas proporções modificam a composição química sem alterar a estrutura. Nessas condições, um aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se traduzirá em um aumento dessa relação na zeólita.

2.1.7.3. Modo de preparação da mistura reacional

As condições de preparação da mistura reacional influenciam sua reatividade e consequentemente o resultado da síntese. Dentro destas condições se inclui o estado físico dos reagentes, a ordem de introdução, a homogeneização da mistura. A falta de controle destes tipos de fatores é o que origina a irreprodutibilidade ou as dificuldades que se encontram quando se passa a escala de um grama a sínteses de um quilograma ou mais.

2.1.7.4. Envelhecimento

Em alguns casos é necessário envelhecer a mistura reacional antes de levar a temperatura de cristalização. Este envelhecimento consiste em deixar repousar a mistura reacional durante

certo tempo a uma temperatura próxima a ambiente. Durante este período de tempo procede-se uma reorganização química e estrutural que envolve ao mesmo tempo a parte sólida e a parte líquida da mistura reacional.

2.1.7.5. Natureza do recipiente

Para as sínteses realizadas em recipientes de aço inoxidável ou em recipientes de vidro, a contaminação será maior quanto maior for a temperatura de síntese e a basicidade do meio reacional. Para evitar contaminação, recomenda-se utilizar recipientes de politetrafluoreto (teflon) para sínteses abaixo de 270°C.

2.1.7.6. Adição de sementes

Consiste em adicionar cristais (sementes) da zeólita a sintetizar, na mistura reacional. A adição destas sementes permite reduzir e, em alguns casos, eliminar o período de indução, quando existem outras condições apropriadas para a formação da zeólita. A semeadura, além de aumentar a velocidade de cristalização, conduz a um produto mais puro.

2.1.7.7. Temperatura de cristalização

A faixa de temperatura de cristalização das zeólitas está compreendida entre a temperatura ambiente e 300°C. A temperatura a ser utilizada dependerá da zeólita que se quer sintetizar. O valor escolhido estará ligado à obtenção de uma cinética de cristalização razoável. Por exemplo, as zeólitas A, X e Y são sintetizadas em tempos relativamente curtos (algumas h) a 100°C.

2.1.7.8. Pressão

Quando a temperatura de síntese é superior a 100°C, se trabalha geralmente a pressão autógena. Este parâmetro não é muito estudado, salvo no caso de zeólitas naturais, onde foi encontrado que um aumento favorece as estruturas mais densas (os de menor volume poroso).

2.1.7.9. Agitação

A agitação é necessária para manter uma temperatura homogênea no sistema reacional. Em alguns casos esta agitação não é aconselhável. Zeólitas como X e Y só se formam em géis estáticos. Uma agitação desse gel conduzirá a outros tipos de produtos (zeólita A).

2.1.7.10. Tempo de reação

Dependendo do tipo de zeólita que se deseja sintetizar e as condições operacionais escolhidas, em particular a temperatura de síntese, o tempo de cristalização passa de alguns minutos a vários meses.

2.1.8. Parâmetros de Processamento da Síntese *In Situ* de Zeólita ZSM-5

Os parâmetros de processo adotados nesta pesquisa, como tempo e temperatura de síntese, foram baseados na bibliografia pesquisada descrita a seguir.

Triantafyllidis et al. [2004] realizaram experimentos para a síntese da zeólita ZSM-5, no qual foram testadas as temperaturas de 25, 50, 90 e 150°C na síntese hidrotérmica por 72 h, utilizando uma razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 35. Estes autores constataram que utilizando temperaturas de 25 e 50°C o material obtido encontrava-se no estado amorfo, e que o percentual de cristalinidade da zeólita aumenta progressivamente com o aumento da temperatura de síntese hidrotérmica, de 2% de cristalinidade para síntese hidrotérmica realizada a 90°C, para 77% de cristalinidade para síntese hidrotérmica realizada a temperatura de 150°C.

Em seus experimentos, Foletto et al. [2000] obtiveram zeólita ZSM-5 através de síntese hidrotérmica realizada com temperatura de 170°C por 50 h, utilizando uma concentração de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 38, no qual obteve zeólita com 100% de cristalinidade.

Dentre os tempos pesquisados (72, 96, 120, 144 e 168 h), adotou-se o tempo de 96 horas para a síntese, pois, segundo Zampieri et al. [2006], que realizou testes com temperaturas de 125, 150 e 175°C e tempos de 6 a 192 h na síntese hidrotérmica *in situ* de zeólita do tipo MFI, as intensidades dos picos de reflexão aumentam até 96h. Para longos tempos de síntese, as intensidades dos picos de reflexão diminuem, provavelmente devido ao processo de recristalização.

Van Grieken et al. [2000] sintetizaram zeólita ZSM-5 nanocristalina (10 a 100 nm) utilizando uma temperatura de 170°C e tempos de síntese hidrotérmica de 6 a 120 h. Analisando os resultados de DRX notou que a primeira evidência de cristalinidade é detectada após 18h de síntese, e os picos vão ficando mais intensos conforme a cristalização passa das 24 h, onde materiais com cristalinidade de 100% são obtidos com um padrão típico de DRX correspondendo a estrutura MFI pura. Após 50 h de síntese, um importante aumento no rendimento da zeólita ZSM-5 é observado, o que sugere um mecanismo adicional de formação de ZSM-5, mais lento que o primeiro e com um tempo maior de indução ocorrendo seqüencialmente com a formação de nanocristalitos de ZSM-5.

Redind et al. [2003], compararam diferentes métodos para a síntese de ZSM-5 nanométrica, concluindo que o procedimento de Van Grieken et al. [2000] é completamente reprodutível e rende um material com boas propriedades cristalinas e um tamanho médio de cristal de 90nm.

Aguado et al. [2004] utilizaram para a síntese de zeólita ZSM-5 nanocristalina a mesma mistura inicial do método de Van Grieken et al. [2000], porém mudando as condições de síntese, com o objetivo de obter matérias com tamanho de cristais extremamente pequenos e uma alta acidez e superfície externa. Em seus experimentos, Aguado et al. [2004] utilizaram temperaturas mais baixas (70 e 90°C) e tempos mais longos (480 e 190h respectivamente) para a síntese. Estes autores observaram que o uso de baixas temperaturas e pressão atmosférica durante a cristalização parece favorecer o passo de nucleação contra o crescimento dos cristais por agregação/densificação, o qual resulta na formação de um produto com nanocristais extremamente pequenos e parcialmente agregados. No caso do uso de temperaturas mais altas e pressão autógena, o passo de agregação/densificação provavelmente não age mais como um controlador da taxa, o qual leva a formação de um reduzido número de monocristais maiores. Estes fatores explicam o resultado que Aguado et al. [2004] obtiveram como uma área de superfície específica calculado por BET de 474 m²/g para a síntese realizada a 70°C por 480 h e 504 m²/g para a síntese realizada a 90°C por 190 h.

A síntese em meio básico é apropriada para a preparação de todas as zeólitas conhecidas. Dado ao grande desenvolvimento nesta área, já é possível controlar, entender e ajustar os parâmetros de síntese de modo a obter-se fases puras, cristais não geminados cujas dimensões podem também ser controladas, naturalmente dentro de limites característicos de cada estrutura. [Pastore, 1991]

Zampieri et al. [2006] em seus estudos observaram que, quanto maior o tempo de síntese hidrotérmica, maior será o crescimento da zeólita sobre o substrato biomórfico.

2.2. MATÉRIAS PRIMAS/ PRECURSORES

2.2.1. Fonte de Sílica: Casca de Arroz

Pesquisas sobre o potencial de utilização da casca de arroz como fonte de sílica têm sido reportadas há vários anos. A casca de arroz é considerada como um resíduo de produção. Esta casca é abundantemente disponível em todos os países produtores de arroz. Em certas regiões, este resíduo é usado como combustível e é queimado nas fornalhas dos secadores da própria

beneficiadora para a parboilização dos grãos. Esta casca parcialmente queimada gera problemas de poluição ambiental em seu descarte [Chandrasekhar et al., 2003].

A casca de arroz despertou interesse pela sua composição, disponibilidade e pelo seu custo, podendo desta forma, agregar valor a este refugo e utilizá-lo como fonte secundária de materiais.

Basicamente, a casca de arroz (CA) é constituída de 50% em peso de celulose, 30% em peso de lignina e 20% em peso de resíduo inorgânico. O resíduo inorgânico contém, em média, 95 a 98% em peso de sílica amorfa hidratada, dependendo da espécie e local de plantio. Quando a CA é queimada, a lignina e a celulose podem ser removidas resultando numa estrutura celular porosa. [Houston, 1972]

O interesse na sílica contida na casca de arroz provém da potencialidade de ser obtida com elevada área específica e pureza [Souza, 1999].

Em seus estudos, Chareonpanich et al. [2004] utilizaram sílica extraída da cinza da casca de arroz (99,6% em peso de sílica) para sintetizar zeólita ZSM-5.

O processo de extração da sílica da casca de arroz pode ser dividido em duas etapas. Primeiramente, realiza-se a remoção das impurezas metálicas através de ataques ácidos, seguidos de calcinação para retirada do carbono e outros compostos eventualmente indesejáveis, como compostos de metais alcalinos e alcalino-terrosos.

A casca representa o maior volume entre os subprodutos derivados do grão de arroz no beneficiamento, atingindo em média, 20%. O grão de arroz pode ser dividido em casca, farelo e grão, como indicado na Figura 8.

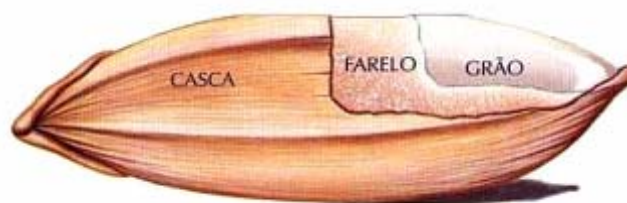


Figura 8 - Grão de arroz [Nitzke, 2004].

A CA é um revestimento ou capa protetora formada durante o crescimento dos grãos de arroz. Removidas durante o refino do arroz, estas cascas possuem baixo valor comercial, pois a SiO_2 e as fibras contidas não possuem valor nutritivo e por essa razão não são usados na alimentação humana ou animal. [Real, 1996]

2.2.2. Sílica Obtida a Partir da Casca de Arroz

De acordo com Houston [1972], a casca de arroz é constituída de quatro camadas fibrosas, esponjosas ou celulares, que são altamente silicosas. Acredita-se que a sílica da casca de arroz exista na forma opalina (a opala é uma fase hidro-amorfa da sílica). Aparentemente, a sílica é transportada a partir do solo pela planta como ácido monossilícico, o qual concentra-se na casca e no caule da planta por evaporação da água e, finalmente, se polimeriza para formar a membrana sílico-celulósica. A proporção de impurezas, bem como o conteúdo de sílica na casca varia com o cultivar, o solo e o clima.

Cascas de arroz podem ser uma excelente fonte de sílica amorfa. Esta sílica tem sido mostrada como sendo um bom material para sínteses de sílica pura, nitreto e carbetto de silício e silicato de magnésio [Yalçın e Sevinç, 2001]. Esta utilização é baseada na remoção das impurezas e na obtenção de pós com alta área de superfície específica.

Real et al. [1996] obtiveram sílica amorfa através de lixiviação ácida da casca utilizando HCl fervente, e calcinando posteriormente a 600°C. A sílica obtida apresentou pureza de ~99,5% e área de superfície específica de ~260 m²/g. Segundo os mesmos, quando a calcinação da casca de arroz é realizada direta, ou seja, sem a lixívia ácida, se obtém um baixo valor de área de superfície específica (<1 m²/g) devido à presença de impurezas como K⁺.

A sílica extraída da casca de arroz foi utilizada por Della [2005] como matriz encapsuladora para pigmentos vermelhos utilizados em cerâmicas de revestimento, obtendo resultados satisfatórios.

Wang et al. [1998], sintetizou zeólita ZSM-48 com alta cristalinidade, a partir de uma mistura reacional, contendo como fonte de sílica, a cinza da casca de arroz.

Segundo Liou [2004] e Junkes et al. [2006] a obtenção da sílica a partir da casca de arroz pode ser dividida em duas etapas. Primeiro a casca de arroz passa por um processo de lixívia, com ácido clorídrico. A segunda etapa consiste, em um tratamento térmico realizado a temperatura de 600°C em um forno ao ar, com 3 h de patamar.

Este mesmo tipo de sílica foi utilizado na síntese de zeólita ZSM-5 por se tratar de um material de alta qualidade, estar disponível e caracterizada.

As propriedades obtidas desta sílica foram: distribuição de tamanho de partículas: 10% abaixo de 1,51 µm, 50% abaixo de 4,13 µm, 90% abaixo de 7,43 µm, 100% abaixo de 12 µm. Possui área de superfície específica medida por BET de 278,4 m²/g. O percentual de sílica encontrado no resíduo é de 98,3%, medido por fluorescência de raios X e por análise de difratometria de raios X, verificou-se que o material apresenta-se no estado amorfo.

2.3. SUBSTRATOS BIOMÓRFICOS

Segundo Vincent e Currey [1980], na natureza encontram-se vários materiais com propriedades funcionais distintas, que evoluíram no decorrer do tempo e merecem ser observados também do ponto de vista tecnológico. Dentre uma vasta diversidade de propriedades, destacam-se as propriedades mecânicas, como: resistência à flexão, dureza e resistência à compressão. A otimização de tais propriedades, durante o processo evolutivo natural, ocorreu de forma que os sistemas vivos utilizassem a combinação de dois ou mais componentes, na forma de compósitos, para fins estruturais, em detrimento da utilização de um único componente.

Os materiais carbonáceos, por exemplo, são estáveis em altas temperaturas numa atmosfera não-oxidante, podendo ser obtidos em diferentes formas (fibras, panos, discos, monólitos, etc.) e sua porosidade e química de superfície podem facilmente ser modificados [Martínez et al., 2001].

A conversão das estruturas naturais em materiais cerâmicos pode resultar em um material com propriedades distintas, aplicável na tecnologia atual. Estes materiais apresentam características tais como: estrutura de poros unidirecionais, geometria e distribuição de tamanho de poros bem definidas em estruturas cerâmicas.

Como uma alternativa para tecnologias convencionais de extrusão, método da réplica, entre outros, foi desenvolvido o método de biomodelagem (*biotemplating*) para reproduzir as estruturas porosas de materiais biológicos para o desenvolvimento de materiais cerâmicos [Greil, 2001].

Materiais celulares cerâmicos com porosidade anisotrópica na faixa nanométrica a milimétrica são interessantes para aplicações em filtros, catálises ou suporte para catalisadores, membranas, e adsorventes [Cao et al., 2004^a].

A conversão das estruturas naturais em substratos biomórficos foi realizada anteriormente por Rambo [2001]. E nesse trabalho, foram convertidas as microestruturas do ratam, do papelão ondulado e da esponja vegetal luffa em Al_2O_3 , SiAlON e TiO_2 , respectivamente. A escolha desses materiais como bioestruturas originais está relacionada à diversidade de estruturas presentes na natureza e a possibilidade de produzir materiais com diferentes propriedades, que possam ser utilizados em aplicações específicas [Rambo, 2001].

O processo de produção dos substratos biomórficos será abordado superficialmente a seguir, pois, o intuito deste trabalho não é a preparação do substrato biomórfico e sim sua utilização como suporte. A conversão das estruturas naturais em cerâmicas está descrita,

conforme Rambo, [2001]; Cao et al. [2004^a]; Cao et al. [2004^b]; Rambo e Sieber [2005] e Rambo e Sieber [2006].

Três biomodelos diferentes foram usados como materiais de partida e três rotas de processamento diferentes foram usados para a fabricação de cerâmica porosa.

A rota de processamento foi aplicada de acordo com a macroporosidade inicial das bioestruturas, bem como o tamanho e morfologia de poros.

2.3.1. Ratam

O ratam é bastante utilizado na confecção de mobílias e utensílios domésticos, como cestas e vasos. A maior parte do ratam comercializado provém de florestas tropicais e o centro de sua distribuição natural encontra-se na Ásia [Uhl e Dransfield, 1987].

O ratam, de nome científico *Calamus spp.* ou *Daemonorops spp.* é uma planta nativa do Sudeste Asiático, Figura 9, originária de países como Myanmar, Laos, Tailândia, Malásia, China, Nova Guiné, Indonésia. [Lupion, 2004]

Em contraste com as madeiras, o ratam (*Calamus*) é um tipo de palmeira tropical pertencente à subfamília *Calamioedae* da família *Palmae*, que não exibe ramificações ou anéis sazonais. Existem cerca de 658 espécies, pertencentes a 13 diferentes gêneros. A microestrutura do ratam é caracterizada por uma distribuição multimodal e homogênea de vasos com diâmetros de até 300 μm . [Uhl e Dransfield, 1987]

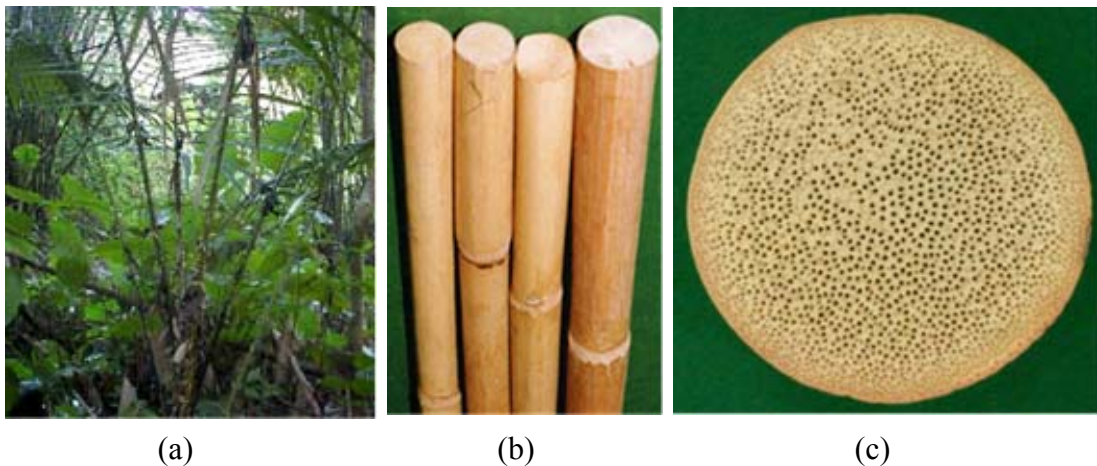


Figura 9 - (a) planta do ratam [Inbar, 2006] (b) bambu do ratam [Ratam, 2006] e (c) ratam cortado para conversão em cerâmica.

A alumina com bioestrutura do ratam foi produzida a partir da infiltração de vapor de Al em preformados pirolisados de ratam, formando Al_3C_4 , e subsequente oxidação para Al_2O_3 , Figura 10.

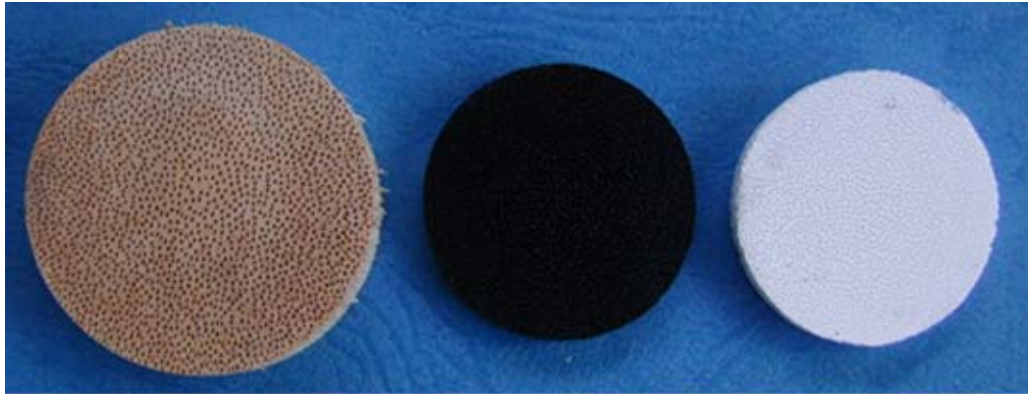


Figura 10 - (a) ratam in natura, (b) ratam pirolisado, (c) ratam convertido em alumina.

As amostras in natura foram pirolisadas a 800°C durante 1 h em atmosfera de nitrogênio para a decomposição dos biopolímeros presentes nos materiais de partida (celulose, hemicelulose e lignina), originando carbono, como mostra o fluxograma da Figura 11.

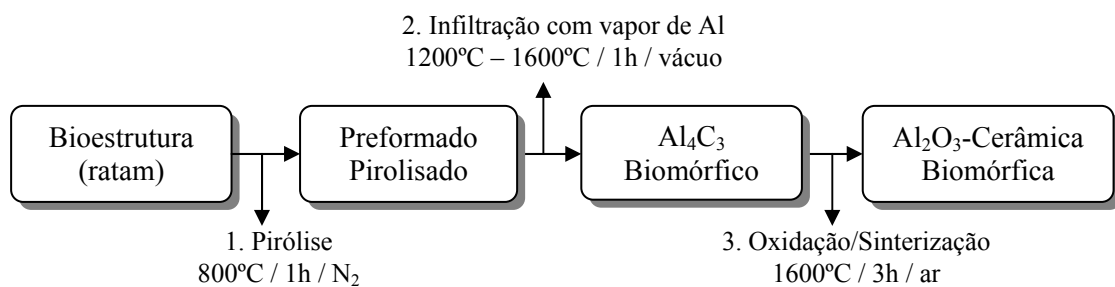


Figura 11 - Fluxograma da conversão do ratam em Al_2O_3 .

Após a etapa de pirólise, as amostras foram submetidas ao processo de infiltração com Al. Durante a infiltração em vácuo a 1600°C , o biocarbono (C_B) reage com o vapor de Al, formando Al_4C_3 . Após um processo de oxidação/sinterização a 1600°C por 3 h, os preformados de Al_4C_3 foram totalmente convertidos em Al_2O_3 . Essa metodologia é descrita em detalhes em publicação recente por Rambo e Sieber, [2005].

2.3.2. Papelão Ondulado

O papelão ondulado é uma estrutura formada por um ou mais elementos ondulados (também chamados de miolos), fixados a um ou mais elementos planos (capas), por meio de adesivo no topo das ondas como mostra a Figura 12a. Já a Figura 12b apresenta o papelão em sua forma final após transformação em SiAlON.

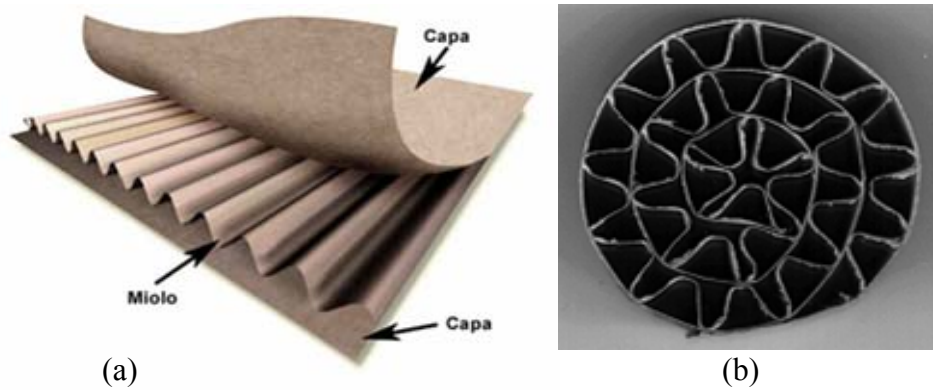


Figura 12 - (a) papelão ondulado [Klabin, 2006] e (b) papelão ondulado convertido em SiAlON.

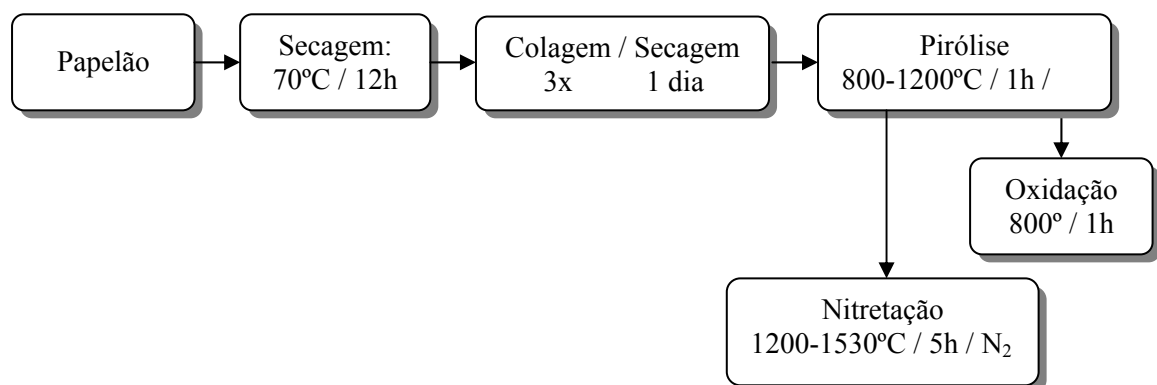
O papelão ondulado (PO) é produzido a partir das chapas de papelão ondulado que, por sua vez, utilizam como principais matérias-primas papéis de embalagem das categorias miolo e capa (capa de 1^a ou *Kraftliner* e capa de 2^a). Os papéis miolo e capa de 2^a são produzidos com alta participação de fibras recicladas, enquanto no *kraftliner* utiliza-se fibra virgem de Pinus (fibra longa). O papel miolo é usado para ser ondulado e os papéis capas para servirem de cobertura e forro das chapas de PO [Papelão Ondulado, 2006].

Para a conversão do papelão ondulado em SiAlON, preformados de papelão ondulado composto de fibras celulósicas secundárias foram utilizados como moldes. O papelão utilizado (190TL, Wellpappenwerk, Bruchsal, Alemanha) possui as seguintes características, Tabela 4:

Tabela 4 - Características do papelão ondulado utilizado.

Parâmetros Considerados	Valores
Densidade específica do miolo	125 g/m ²
Densidade específica da camada plana	165 g/m ²
Diâmetro de célula	2 - 6 mm
Espessura de parede celular	100 µm

Os moldes de papelão foram secos a 70°C e imersos em suspensão metal/polímero pré-cerâmico. A suspensão foi preparada com álcool isopropílico contendo 40% em volume de pó de Si (> 98% de pureza e tamanho médio de partícula de aproximadamente 10 µm), 40% de pó de Al (> 99% de pureza e tamanho médio de partícula de aproximadamente 20 µm) e 20% em volume de um polímero pré-cerâmico (Polimetilsilsesquioxano – PMS, MK, Wacker AG, Burghausen, Alemanha). O PMS possui uma composição molecular média correspondente a $[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_n$ ($n \approx 130-150$) e é caracterizado por um alto rendimento cerâmico (Si-O-C), correspondente a valores superiores que 75% de SiO₂, SiC e C do resíduo inorgânico resultante após pirólise em atmosfera de argônio [Scheffler et al., 2001]. A Figura 13 apresenta um fluxograma resumido das etapas seguidas.

**Figura 13** - Fluxograma das etapas para a conversão do papelão ondulado em SiAlON.

Após a imersão, as amostras foram pirrolisadas em atmosfera de argônio a 1200°C por 1 h. Durante a pirólise as fibras celulósicas que compõem o papelão foram degradadas em carbono

e o polímero pré-cerâmico em um resíduo composto de Si-O-C. A temperatura superior a 1012°C, a mistura SiO₂/Al₂O₃ funde-se (ponto eutético) e infiltra-se no carbono poroso.

Subsequentemente, as amostras foram submetidas à nitretação em atmosfera de nitrogênio a 1530°C. O processo de conversão de preformados corrugados de papelão em SiAlON é descrito em detalhes por Rambo e Sieber [2006].

2.3.3. Esponja Vegetal (Luffa)

A esponja é um vegetal que pertence ao grupo das chamadas “plantas industriais” e a família das cucurbitáceas. Conhecida como “esponja vegetal”, originária da Ásia, os frutos são cilíndricos, compridos e grossos [Esponja vegetal/bucha, 2006]. Esta planta é uma trepadeira de até 5 metros, de folhas grandes, ásperas e verde escuras, que lembram a forma de uma mão aberta, Figura 14. Apresenta fruto de até 50 cm de comprimento, cilíndrico, amarelo quando maduro e castanho escuro quando seco. Cresce em clima tropical, mas em regiões com 900 a 1200 metros de altitude, verões suaves (22 a 25°C) e boa ventilação, e tem mostrado boa produção. Esta planta prefere solo argilo-arenoso, fértil, bem drenado e com acidez fraca. [Bucha, 2006]

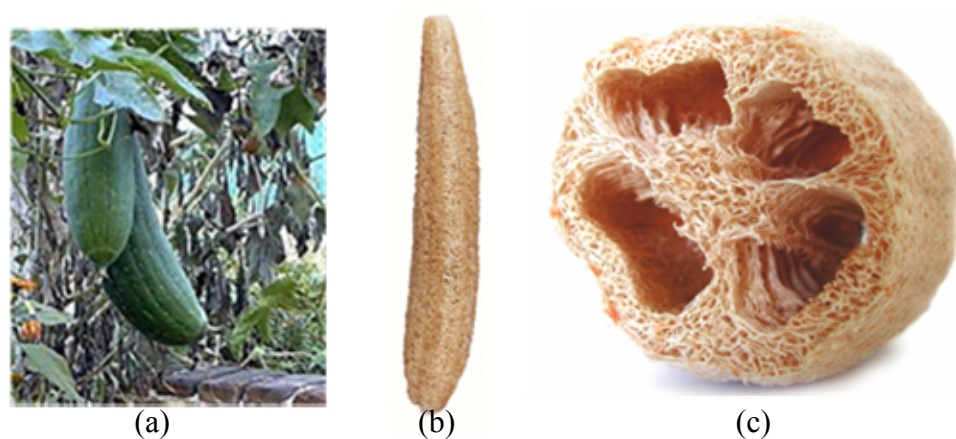


Figura 14 - Esponja Vegetal: (a) com a casca [Esponja vegetal, 2006], (b) vista lateral sem casca [Luffa, 2006] e (c) detalhe da estrutura interna da esponja [Luffa, 2006].

O processo sol-gel foi utilizado para a conversão de esponja vegetal em TiO₂. A esponja vegetal foi imersa em uma suspensão coloidal (sol) de TiO₂. A esponja utilizada (*Luffa aegyptiaca*) apresenta uma estrutura filamentosa, que forma uma rede porosa tridimensional interconectada e de fácil acesso para infiltração de suspensões de baixa viscosidade. O sol de

titânia foi preparado através da modificação ácida de isopropóxido de titânio com subsequente hidrólise em H₂O destilada. Na Figura 15, está apresentado o um fluxograma das etapas executadas para a conversão da esponja vegetal em TiO₂. Esse procedimento foi repetido até 3 vezes, de modo a aumentar a quantidade de precursor na esponja. Finalmente, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico ao ar para remoção da parte orgânica da esponja, através da oxidação dos biopolímeros e para aumentar a densidade dos filamentos de TiO₂ resultante, através da sinterização. Esse processo é descrito em detalhes por Cao e co-autores [Cao et al.; 2004^a].

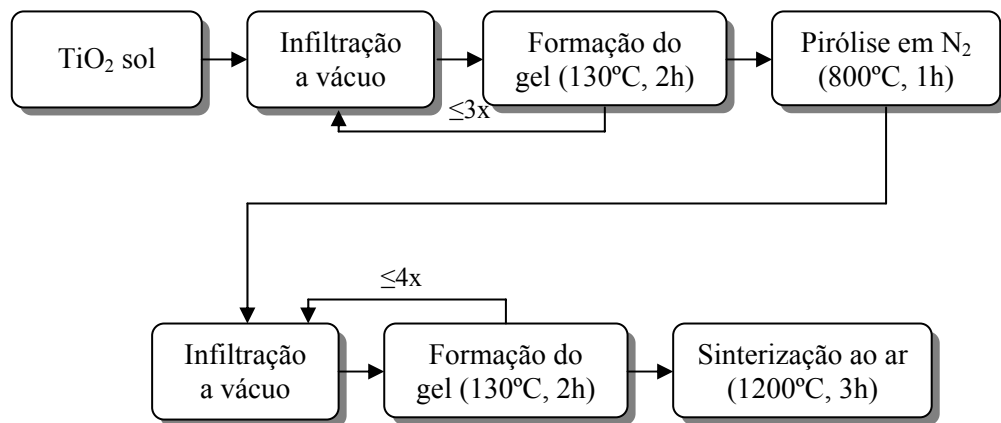


Figura 15 - Fluxograma das etapas realizadas para a conversão da esponja vegetal em TiO₂.

Segundo Cao et al. [2004^b], as cerâmicas-TiO₂ porosas são interessantes devido às propriedades fotocatalíticas e bioativas da TiO₂.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Optou-se por recobrir três diferentes estruturas (ratam, papelão ondulado e esponja vegetal ou Luffa) que, por sua vez, foram convertidas em três diferentes cerâmicas (Al_2O_3 , SiAlON e TiO_2) para se ter uma visão mais ampla da homogeneidade do recobrimento e de sua adesão em substratos biomórficos.

A conversão das estruturas naturais em cerâmicas biomórficas foi realizada anteriormente a esta pesquisa [Rambo, 2001]. Estas estruturas cerâmicas foram recobertas com a zeólita ZSM-5 num processo de síntese hidrotérmica *in situ*.

Os reagentes utilizados na preparação da zeólita ZSM-5 foram:

- Brometo de tetrapropilamônio – TPABr ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{BrN}$), Fluka, 98% de pureza;
- Aluminato de sódio – $\text{Na}\cdot\text{AlO}_2$, Riedel;
- Hidróxido de sódio P.A.- NaOH, Vetec, 97% de pureza;
- Sílica (da casca de arroz) com 98,3% de pureza;
- Água destilada.

Os equipamentos e acessórios utilizados foram:

- Balança analítica (Marte - A1600);
- Bomba de vácuo (Veb Labortechink - VE3);
- Autoclave (feito sob medida);
- Estufa (DeLeo - A1C);
- Forno (Schaly - Lab.18SR);
- Béquer;
- Cadinho de teflon;
- Dessecador;
- Bastão de vidro;
- Espátula.

3.2. MÉTODOS

Estão descritos a seguir os procedimentos experimentais que foram adotados para a síntese da zeólita ZSM-5, que foi utilizada para o recobrimento dos substratos biomórficos. A síntese foi realizada de acordo com a literatura [Ramli e Bahruji, 2003; Zampieri et al., 2006].

O fluxograma apresentado na Figura 16 descreve a metodologia envolvida na síntese *in situ* da zeólita ZSM-5, sobre os substratos biomórficos. Este procedimento foi realizado no Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, utilizando o método de síntese por crescimento hidrotérmico.

O termo “hidrotérmico” se refere às cristalizações a partir de sistemas aquosos em temperaturas superiores a 100°C, realizadas em sistemas fechados para manter a pressão de vapor da água.

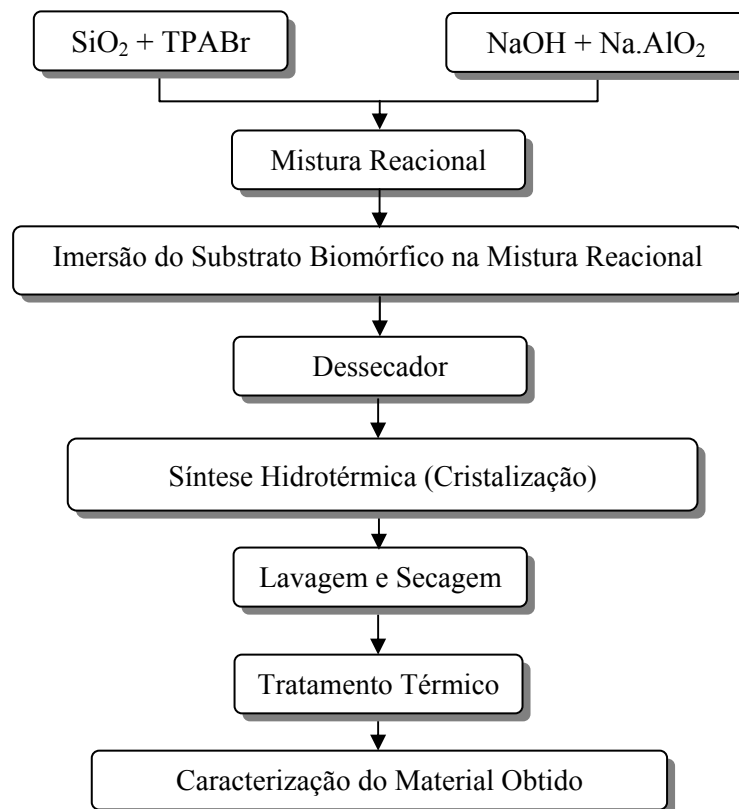


Figura 16 - Fluxograma representativo do procedimento experimental seguido para síntese da Zeólita ZSM-5.

3.2.1. Etapas Envolvidas na Síntese

A síntese *in situ* da zeólita ZSM-5 pode ser dividida nas seguintes etapas:

3.2.1.1. Preparação da mistura reacional

O mecanismo convencional proposto para a síntese de zeólitas é comumente entendido como um processo dividido em duas etapas: nucleação (formação das primeiras e muito pequenas entidades cristalinas) e crescimento de cristais em torno desses núcleos [Van Grieken et al., 2000]. A síntese e o recobrimento com zeólita de alto teor de sílica do tipo MFI (ZSM-5) foi efetuado utilizando-se os processos convencionais. Foi utilizada a síntese por crescimento hidrotérmico. A qualidade dos recobrimentos foi comparada, tendo em vista a otimização das propriedades finais do produto (homogeneidade da camada e área de superfície específica).

O esquema a seguir, Figura 17, ilustra a preparação da mistura reacional utilizada para o recobrimento das amostras. Na primeira etapa, foram preparadas duas soluções, utilizando água destilada como solvente. Uma solução contendo 2,78g de sílica (extraída da casca de arroz) e 2,33g de brometo de tetrapropilamônio (TPABr, direcionador da estrutura ZSM-5) e outra solução contendo 0,62g de hidróxido de sódio e 0,25g de aluminato de sódio. Ambas as soluções foram agitadas até completa homogeneização.

Segundo Zampieri et al. [2006], a ausência do direcionador de estrutura (*template*) na síntese hidrotérmica conduz a não formação da zeólita e, aumentando a concentração do direcionador de estrutura, o tamanho e morfologia dos aglomerados de zeólita mudam significativamente.

Após a homogeneização, a solução B foi lentamente adicionada à solução A, e novamente agitada até completa homogeneização. Este procedimento deu origem à mistura reacional.

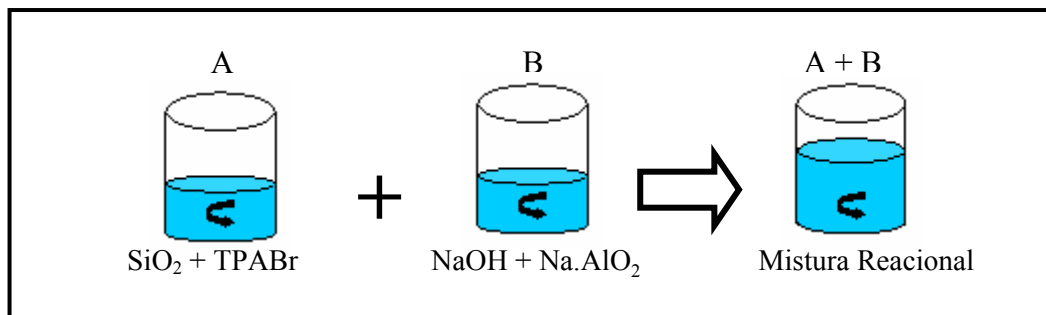


Figura 17 - Esquema de preparação da mistura reacional.

A função mineralizante da água contribui significativamente para a versatilidade da química hidrotérmica devido a uma série de fatores; a) a água promove a estabilização de retículos porosos devido ao preenchimento de espaços; b) a água é um bom solvente auxiliando na dissolução dos componentes sólidos; c) a água sob altas pressões e temperaturas pode hidrolisar e reformar ligações do tipo Si-O-Si e Si-O-Al aumentando a reatividade química dos precursores [Frenhani, 2002].

Assim como a água, o íon OH^- é um agente mineralizador efetivo, dissolvendo a sílica e alumina presentes. A maior velocidade de cristalização observada com o aumento de pH pode ser atribuída à maior concentração de espécies solúveis no meio favorecendo a nucleação a partir de espécies precursoras [Frenhani, 2002].

3.2.1.2. Cristalização da mistura reacional

A mistura reacional, durante a síntese hidrotérmica, se transforma na zeólita ZSM-5 diretamente sobre as paredes do substrato biomórfico. Esta síntese foi realizada, imergindo a amostra de substrato biomórfico dentro da mistura reacional. A fim de evitar contaminações, um cadinho de teflon foi utilizado como recipiente, onde foi colocada a mistura reacional juntamente com o substrato biomórfico durante a síntese hidrotérmica.

Para que a mistura reacional penetrasse nas cavidades do substrato biomórfico poroso, o cadinho de teflon, contendo a amostra e a mistura reacional foi colocado dentro de um dessecador, no qual foi produzido vácuo durante 2 min como mostra a Figura 18.

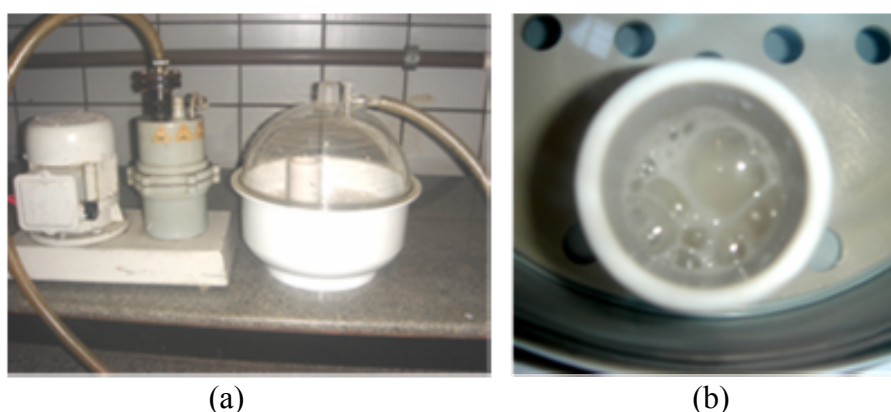


Figura 18 - (a) Bomba de vácuo ligada ao dessecador e (b) cadinho dentro do dessecador, sob vácuo.

A sucção causada pela bomba de vácuo no dessecador possibilitou que a mistura reacional penetrasse nas cavidades do substrato biomórfico. Após decorrido o tempo estipulado,

retirou-se o cadinho do dessecador e este foi posto dentro de um autoclave de aço inox, que por sua vez foi colocado dentro de uma estufa para a síntese hidrotérmica.

Nas sínteses hidrotérmicas realizadas neste trabalho, foram efetuados testes preliminares mantendo a temperatura a 150°C e utilizando 5 variações de tempos. Os tempos utilizados para a síntese hidrotérmica foram de 72, 96, 120, 144 e 168 h. A Figura 19 apresenta os equipamentos utilizados na síntese hidrotérmica.

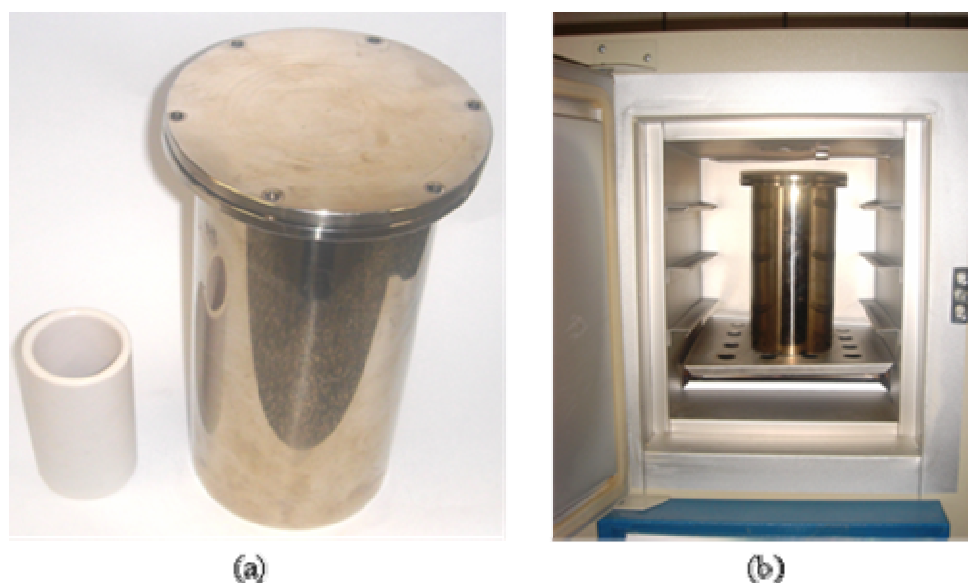


Figura 19 - (a) cadinho e autoclave e (b) autoclave dentro da estufa para a síntese hidrotérmica.

Estes testes foram realizados com o intuito de buscar o melhor tempo de síntese hidrotérmica, na qual a mistura reacional se transforme em zeólita ZSM-5. Ressalta-se que a síntese da zeólita foi feita *in situ*, isto é, diretamente sobre o suporte (substrato biomórfico).

Neste trabalho, testes variando-se a concentração de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ também foram realizados. Na busca do melhor tempo de síntese hidrotérmica, utilizou-se uma concentração molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 37. Testes variando a concentração molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em 17, 27, 37, 47 e 57 foram realizados com o objetivo de verificar o efeito da concentração de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na formação da zeólita ZSM-5. Foi utilizado neste teste o melhor tempo para síntese, encontrado nos testes preliminares.

Após o período de síntese hidrotérmica, o sólido obtido, depois de lavado para eliminação de resquícios de gel não cristalizado, foi calcinado a 550°C para remoção do modelo orgânico ainda presente no interior dos canais.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA E DO SUBSTRATO BIOMÓRFICO

A caracterização microestrutural da zeólita do tipo MFI e do substrato biomórfico que foi recoberto por síntese *in situ* com a zeólita ZSM-5, foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV, Philips, modelo XL-30), equipado com espectrômetro de energia dispersiva, EED. As fases formadas foram determinadas por difração de raios X, DRX (Philips, modelo X'Pert) e as áreas de superfícies específicas foram determinadas pelo método de adsorção de nitrogênio conhecido como Brunauer, Emmett e Teller (BET, Quantachrome Autosorb). A aderência do recobrimento da zeólita foi testada através do ensaio de choque térmico.

3.3.1. Análise das Fases Presentes

A técnica de difração de raios X permitiu a identificação de materiais quanto às suas características cristalinas e a quantificação de elementos de constituição desde que em faixa adequada de concentração. Este ensaio é aplicável a substâncias inorgânicas e principalmente minerais. Para este ensaio, foi necessário que a zeólita ZSM-5 estivesse com a distribuição granulométrica abaixo de 44 μm .

3.3.2. Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural da zeólita ZSM-5 e do material biomórfico recoberto com esta zeólita foi realizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura no LabMat, utilizando um microscópio Philips, modelo XL-30 com filamento de tungstênio.

Por apresentar grande profundidade de foco, o MEV permitiu a análise de superfícies irregulares e ricas em detalhes, fornecendo, dentre outras, importantes informações sobre a forma e distribuição do material.

Para esta análise, as amostras foram dispostas sobre fita adesiva para evitar oscilação e, por não possuírem caráter condutor, foram recobertas com uma fina camada de ouro.

3.3.3. Área de Superfície Específica

O valor da ASE da zeólita ZSM-5 foi determinado pelo método BET, em um equipamento Quantachrome Autosorb, usando nitrogênio com adsorbato.

O método BET é baseado na determinação da quantidade de nitrogênio gasoso necessário para cobrir uma substância sólida com uma camada monomolecular. A quantidade de gás adsorvido pode ser obtida através de uma curva, denominada isoterma de adsorção. Esta

isoterma de adsorção é obtida à temperatura constante, relacionando a quantidade de gás homogeneamente adsorvida em função da pressão.

Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller analisaram dezenas de isotermas de adsorção e as classificaram em 5 situações. O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje, porém todas são variações de seis tipos principais, apresentados na Figura 20. Os cinco primeiros tipos foram primeiramente sugeridos por Brunauer em 1938, sendo o sexto tipo proposto mais tarde. A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorbato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa.

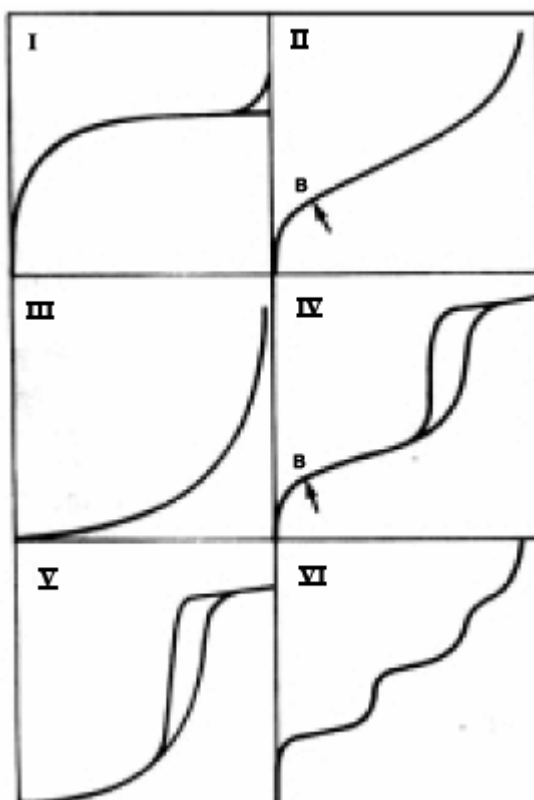


Figura 20 - Isotermas de adsorção [Gregg e Sing, 1982].

3.3.4. Choque Térmico

Choque térmico se refere às tensões térmicas que ocorrem em um componente como resultado da exposição a uma diferença de temperatura entre a superfície e o interior ou entre várias regiões dos componentes [Richerson, 1992].

O ensaio de choque térmico foi empregado neste trabalho, para verificar se o recobrimento com zeólita ZSM-5 suporta tensões térmicas. Este ensaio consiste em aquecer as amostras recobertas com zeólita até 600°C e resfriá-las em seguida em água a temperatura ambiente (25°C). Para este ensaio foram utilizadas amostras de Alumina biomórfica recoberta com zeólita ZSM-5.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. FASES PRESENTES

A Figura 21 apresenta os difratogramas de raios X das amostras, sintetizadas no processo *in situ* a temperatura de 150°C, variando o tempo de síntese em 72, 96, 120, 144 e 168 h.

A variação no tempo de síntese foi aplicada com o intuito de obter-se o melhor e menor tempo de síntese hidrotérmica *in situ*, na qual a mistura reacional se transforme completamente em zeólita ZSM-5. A concentração molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizada pelas amostras neste experimento foi de 37.

Uma amostra de zeólita ZSM-5 comercial (Fábrica Carioca de Catalisadores, Santa Cruz, RJ) foi analisada juntamente com as zeólitas sintetizadas para efeito de comparação.

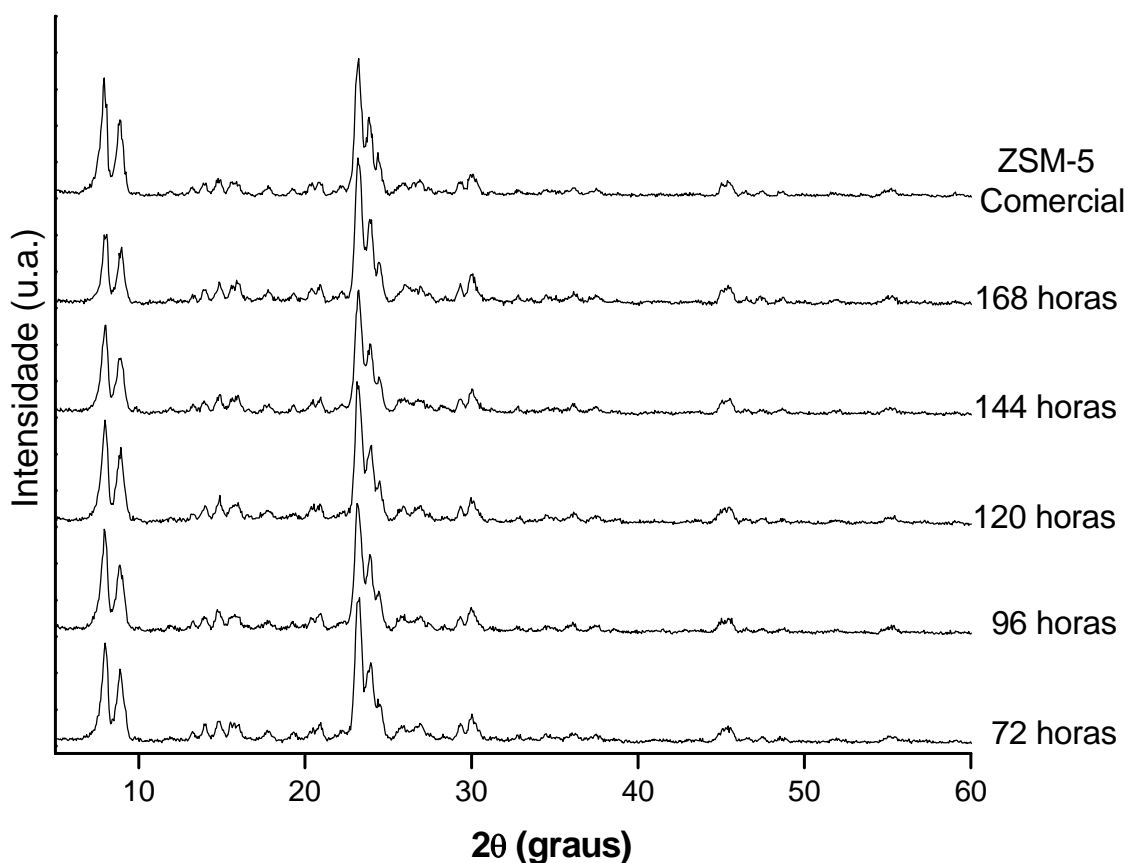


Figura 21 - Difratogramas de raios X das zeólitas ZSM-5 obtidas com diferentes tempos de síntese hidrotérmica *in situ*.

Sendo as zeólitas sólidos cristalinos, estas apresentam padrões de difração de raios X característicos. Para a zeólita ZSM-5 três picos de reflexão característicos são observados. Um pico localizado a 7,9 graus outro a 8,9 graus e um pico triplo localizado na faixa de 23 a 24 graus.

Logo, analisando-se os difratogramas, notou-se que apenas picos correspondentes a zeólita ZSM-5 foram detectados.

Para escolher o tempo de síntese hidrotérmica *in situ*, foi levado em consideração a constatação realizada por Okada et al. [2004], que diz que, as sínteses *in situ* têm a vantagem de produzir um recobrimento fortemente aderido de zeólita nos substratos, mas possuem uma desvantagem, a degradação da resistência mecânica do substrato, resultante de tempos prolongados de reação.

Então, com o intuito de otimizar o processo e também zelar pela resistência mecânica estabeleceu-se o tempo de 96 horas para a síntese *in situ* com a zeólita ZSM-5, utilizada no recobrimento de substratos biomórficos, baseado nos dados obtidos e também na bibliografia estudada [Van Grieken et al., 2000; Zampieri et al., 2006; Redind et al., 2003; Aguado et al., 2004; Triantafyllidis et al., 2004; Foletto et al., 2000; Pastore, 1991; Algieri et al., 2001]. O tempo de 72h não foi escolhido, pois segundo Zampieri et al. [2006], as intensidades dos picos de reflexão aumentam até 96h e, para longos tempos de síntese, as intensidades dos picos de reflexão diminuem, provavelmente devido ao processo de recristalização.

Testes envolvendo a variação da concentração molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram realizados. Sínteses *in situ* de zeólita ZSM-5 sobre substratos biomórficos foram realizadas utilizando concentrações molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 17, 27, 37, 47 e 57. A análise difratométrica destas amostras se encontra na Figura 22. O intuito deste experimento foi verificar o efeito que a concentração de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ produz na formação da zeólita ZSM-5. Estes testes foram realizados com o tempo de síntese hidrotérmica de 96h a 150°C. Uma amostra de zeólita ZSM-5 comercial foi analisada juntamente para efeito de comparação.

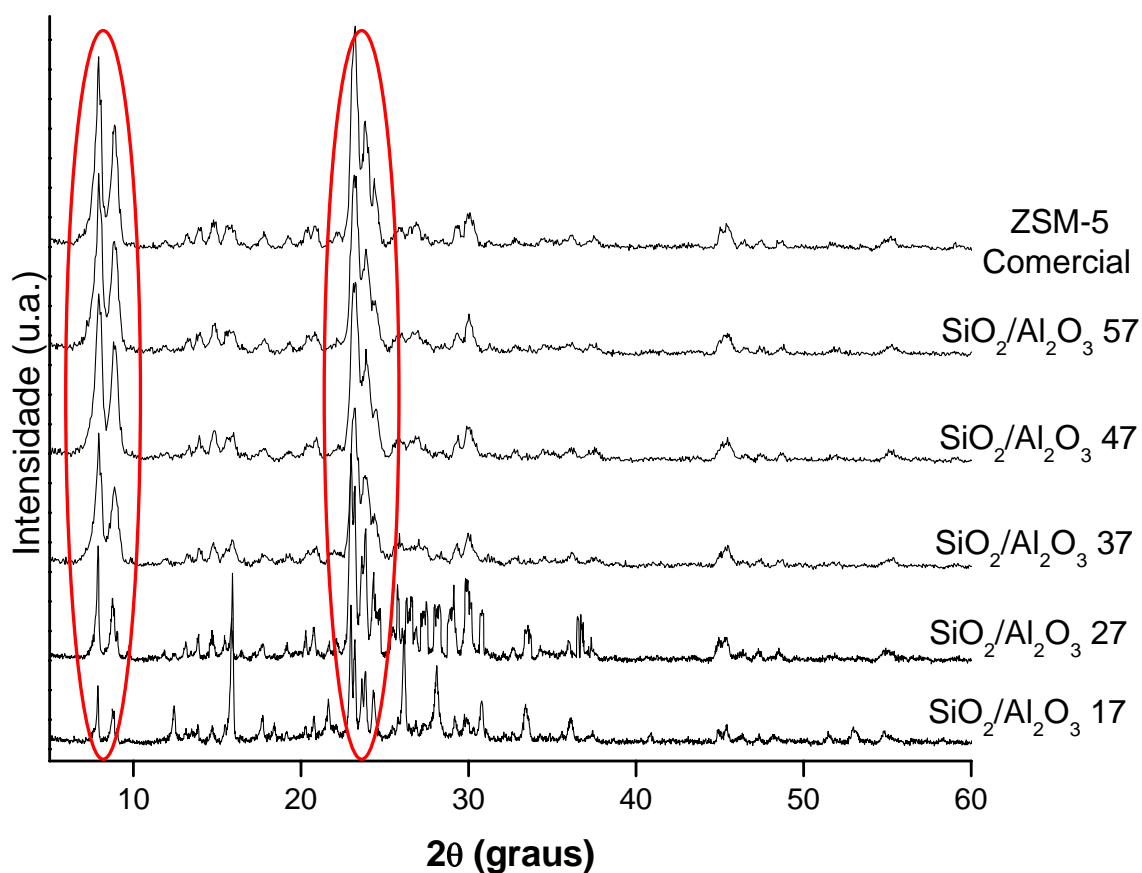


Figura 22 - Difratomogramas das amostras com variação da concentração molar de SiO₂/Al₂O₃.

Novamente, todos os difratogramas apresentaram os três picos característicos da zeólita ZSM-5. Porém, em especial, os difratogramas resultantes das sínteses realizadas com as razões molares de SiO₂/Al₂O₃ de 17 e 27 apresentaram outras fases além da zeólita ZSM-5, diferente do desejado. Porém ao se aumentar a razão molar de SiO₂/Al₂O₃ se favorece apenas a formação da zeólita ZSM-5, o que acontece a partir da razão molar de SiO₂/Al₂O₃ de 37. Então, baseado nos dados obtidos se estabeleceu para as sínteses hidrotérmicas *in situ* com zeólita ZSM-5, a razão molar de sílica/alumina de 37.

4.2. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A Figura 23 apresenta as micrografias obtidas por MEV, da amostra de alumina biomórfica produzida a partir do ratam, evidenciando sua morfologia celular. A micrografia 23a apresenta cortes axiais (orientados ao longo dos vasos condutores) e a micrografia 23b, cortes longitudinais, mostrando o interior dos vasos. O ratam é caracterizado por uma distribuição homogênea de vasos.

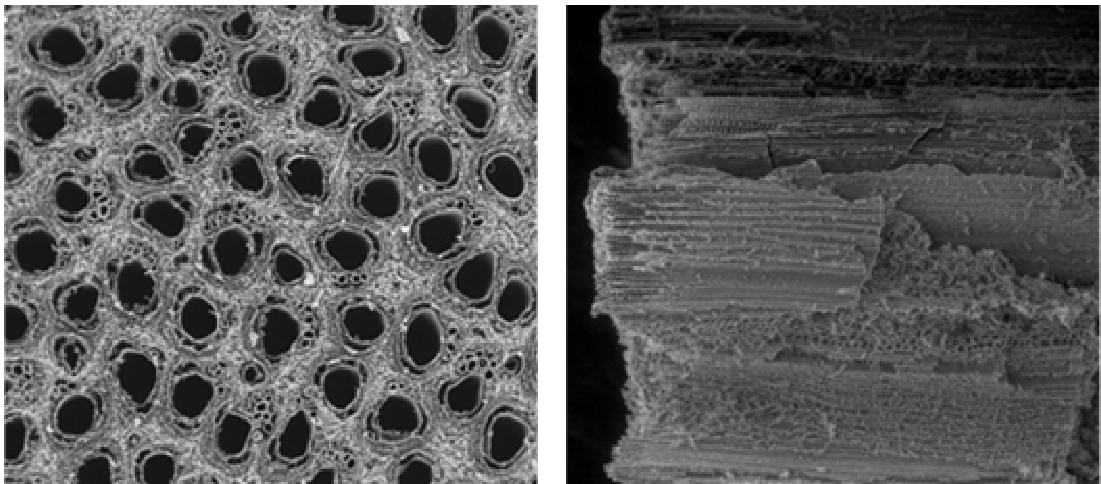


Figura 23 - Alumina biomórfica obtida a partir do ratam: (a) corte axial sem recobrimento, (b) corte longitudinal sem recobrimento, (c) detalhe do corte axial com recobrimento e (d) corte longitudinal com recobrimento.