UFAM

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

PRO-RETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA

PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSA DE INICIAÇÃO CIENTIFICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE “ZEÓLITA A” DOPADA COM COBRE PARA ADSORÇÃO DE GASES POLUENTES - PARTE II

Hanna Soares Pinheiro

Bolsista CNPq

MANAUS-AM

Agosto/2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRO-RETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSA DE INICIAÇÃO CIENTIFICA

RELATÓRIO FINAL

PIB-E/0058/2012

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE “ZEÓLITA A” DOPADA COM COBRE PARA ADSORÇÃO DE GASES POLUENTES - PARTE II

Hanna Soares Pinheiro
Bolsista CNPq

Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro
Orientador

MANAUS-AM
Agosto/2013

RESUMO

As zeólitas inspiram grande interesse na área tecnológica devido as suas varias aplicações. Materiais sólidos microporosos como as zeólitas, podem atuar como catalisadores, peneiras moleculares, trocadores iônicos, e principalmente, adsorventes seletivos para misturas moleculares, pois permitem somente a passagem de moléculas com tamanho inferior a de seus poros. Por definição, zeólitas são aluminossilicatos cristalinos formados por uma rede tridimensional de SiO_4 e AlO_4, conectados entre si por átomos de oxigênio. A substituição de Al^{3+} por Si^{4+} gera uma densidade de carga negativa estrutural que é balanceada pela presença de cátions trocáveis (Na^+, Ca^{2+}, H^+ etc.) assegurando a estabilidade do sólido. A zeólita do tipo A, com íon Na^+ como cátion trocável (zeólita NaA), que possui fórmula ideal $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}.27H_2O$, tem uma razão Si/Al mínima em relação a outras zeólitas e alta capacidade de troca catiônica. As zeólitas podem ser naturais e sintéticas, sendo sintetizadas através de soluções aquosas saturadas de sais de aluminatos e silicatos, com uma morfologia cúbica bem característica e poucos micrômetros de tamanho. O presente trabalho visa a síntese da zeólita NaA dopada com cobre para adsorção de gases poluentes. Serão empregadas as técnicas analíticas de caracterização: difração de raios X, termogravimetria e espectroscopia no Infravermelho.

Sumário

1. INTRODUÇÃO 6
2. OBJETIVOS 8
2.1. GERAL 8
2.2. ESPECÍFICOS 8
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 9
3.1. ZEÓLITAS ASPECTOS GERAIS 9
3.2. ZEÓLITA A 10
3.2.1 Síntese de zeólita A 11
3.2.2 Síntese zeolítica e substituição isomórfica 11
3.2.3. Caracterização 14
4. METODOLOGIA 15
4.1. Síntese da Zeólita A dopada 15
4.2. Caracterização 15
5. RESULTADOS FINAIS 16
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS 19
7. REFERÊNCIAS 20

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Esquema de ligação Si-O-Al-O na rede zeolítica e a compensação catiônica do desbalanço de carga estrutural. Fonte: (MARTINS, e CARDOSO, 2006). 9
Figura 2: Em (a), moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros em (b). Fonte: LUNA e SCHUCHARDT, 2001. 9
Figura 3: Estrutura da Zeólita A. Fonte: RIGO *et al.*, 2009. 10
Figura 4: Representação do processo de cristalização zeolítica (PETKOWICZ, 2009). 12
Figura 5: Representação do processo de dopagem em zeólitas. O átomo de alumínio foi substituído por um metal (M) na rede cristalina que permanece virtualmente a mesma. 13
Figura 6: Em (a) observa-se o béquer V1 contendo a solução de aluminato de sódio, no béquer V2 contém a solução de metassilicato de sódio. Em (b) verte-se V2 em V1, ocorrendo instantaneamente à formação de um gel espesso de cor branca, visualizado em (c). Após o gel ir para reator e passado por processo de lavagem e secagem obtém-se um pó de coloração branca (d)..... 16
Figura 7: Espectro IV-TF da amostra ZASG.05B na faixa de 4000 a 400 cm-1. 17
Figura 8: Curvas TGA e DTA da amostra ZASG.05B registrada entre 25 e 900 ºC. 17
Figura 9: Difratograma de raios X da amostra ZASG.05B. 18

1. INTRODUÇÃO

A poluição do ar é um fenômeno decorrente principalmente da atividade humana e observa-se o aumento da emissão de gases poluentes na atmosfera tais como CO_x, NO_x e SO_x que vem agravando os problemas de saúde humana e ambientais (BRAUN, 2003). Para tanto se faz necessário um controle da emissão desses gases.

Em virtude disto, surge-se a necessidade de criar novas tecnologias eficientes para a captura e destino dos gases nocivos, para assim promover um desenvolvimento sustentável. Nesse cenário, materiais porosos capazes de adsorver substâncias nocivas surgem como soluções para o setor industrial, automotivo e energético. Dentre os materiais utilizados no controle e remediação ambiental como os carvões ativados e as peneiras moleculares, as zeólitas se destacam por suas características e propriedades singulares (MASTERS e MASCHMEYER, 2011).

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. Elas são aluminossilicatos hidratados formados por uma rede tridimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4. Esses tetraedros ligam-se uns aos outros pelos átomos de oxigênios. Sendo o alumínio trivalente, existe um desbalanceamento de carga que é compensado por outros cátions, como por exemplo, Na^+, K^+, Ca^{2+} e Mg^{2+}. Esse arranjo confere as zeólitas canais e cavidades de tamanho definidos (LUZ, 1995).

A estrutura microporosa das zeólitas confere uma superfície interna muito maior que sua superfície externa. Os canais e cavidades podem ser interconectados ou não e têm dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Essa estrutura tridimensional permite a transferência de matéria entre os seus poros e canais. No entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair dos poros ou cavidades zeolíticas aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra (GIANNETO, 1990).

A zeólita A é um material sintético muito usado nas indústrias petroquímica como catalisador, trocador de íon ou peneira molecular (MORAES *et al.*, 2010). A zeólita A com íon Na^+ como cátion trocável (zeólita NaA), que possui fórmula ideal $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}.27H_2O$, tem uma razão Si/Al próxima de 1, e por isso alta capacidade de

troca catiônica. É obtida na forma cúbica (F*m*-3c) e poucos micrômetros de tamanho. (MAIA *et al.*, 2007).

Devido a sua larga aplicação vem sendo estudadas maneiras mais eficazes para sua síntese, assim como também novas formas de potencializar suas propriedades. Para tanto, realiza-se o estudo de zeólitas modificadas com cátions dopantes.

As modificações em zeólitas podem ocorrer segundo estratégias variadas de forma a melhorar substancialmente sua atividade e seletividade catalíticas. A modificação de zeólitas pela introdução de metais de transição dá origem às chamadas “peneiras redox” (LUNA e SCHUCHARDT, 2001)..

Como o intuito de sintetizar zeólitas dopadas para adsorção gasosa, este trabalho objetiva-se na síntese da zeólita tipo A na forma sódica (zeólita NaA) e zeólita NaA dopada com Cu^{2+} para potencializar as propriedades das zeólitas sintetizadas para o tratamento de poluentes gasosos.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Sintetizar e caracterizar zeólitas (tipo A) com cátion dopante de Cu^{2+} (em diversas proporções em relação ao Al) pelo método sol-gel para investigação da cinética de adsorção ou conversão gasosa.

2.2. ESPECÍFICOS

- Sintetizar zeólitas NaA e zeólitas NaA dopada com Cu^{2+} (em diversas proporções) pelo método sol-gel.
- Caracterizar as zeólitas empregando as seguintes técnicas analíticas: difração de raios X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e espectroscopia no infravermelho (IV-TF).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. ZEÓLITAS ASPECTOS GERAIS

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos baseados num arranjo tridimensional de tetraedros TO4 (SiO4 ou AlO4-) ligados pelos seus átomos de oxigênio para formar subunidades e, finalmente, enormes redes constituídas por blocos idênticos (CARVALHO *et al.*, 2010; MAIA *et al.*, 2007). Sendo o alumínio trivalente, os tetraedros AlO4- induzem cargas negativas como na estrutura (Figura 1) (MARTINS, e CARDOSO, 2006).

Figura 1: Esquema de ligação Si-O-Al-O na rede zeolítica e a compensação catiônica do desbalanço de carga estrutural. Fonte: (MARTINS, e CARDOSO, 2006).

Esta carga é balanceada por cátions alcalinos ou alcalino-terrosos, chamados de cátions de compensação, intersticiais ou trocáveis, normalmente o Na^{+}, K^{+} ou Ca^{2+}, que são livres para se moverem nos canais da rede e podem ser trocados por outros cátions em solução (AGUIAR *et. al, 2002)*. 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 (Figura 2), daí a propriedade que originou o termo peneira molecular (MARTINS e CARDOSO, 2006).

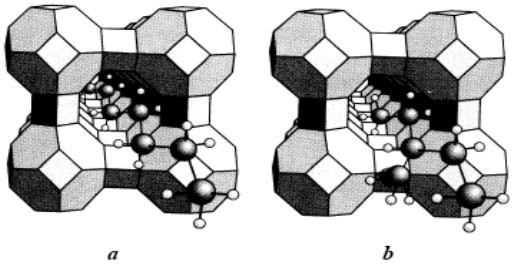

Figura 2: Em (a), moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros em (b). Fonte: LUNA e SCHUCHARDT, 2001.

As técnicas utilizadas para a caracterização das zeólitas são: difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, fluorescência de raios X, análise térmica, adsorção física de gases e ressonância magnética nuclear no estado sólido. Devido às limitações inerentes a cada uma dessas técnicas, faz-se necessário o uso de mais de um método, para se obter a caracterização da amostra (SOUSA, 2007).

As principais propriedades decorrentes das estruturas das zeólitas são: alto grau de hidratação; baixa densidade e um grande volume de espaços vazios; alta estabilidade da estrutura cristalina, mesmo quando desidratada; propriedades de troca catiônica; canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados; propriedades catalíticas; adsorção seletiva de gases e vapores; e possuem sítios ácidos de Lewis e de Bronsted (SOUSA, 2007; DUARTE *at al*., 2002; AGUIAR *et al., 2002).*

3.2. ZEÓLITA A

A zeólita A (zeólita NaA - íon Na^+ como cátion trocável) com fórmula geral $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}.27H_2O$ tem uma morfologia cúbica bem característica (*a* = 24,6 Å, grupo espacial F*m*-3c) e possui arranjos tridimensionais compostos por unidades tetraédricas de SiO_4 e AlO_4^- na proporção 1:1 e alta capacidade de troca catiônica (Figura 3) (YAMADA *et al..*, 2005; MAIA *et al., 2007*).

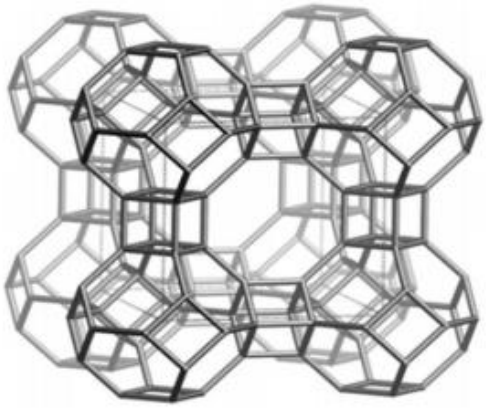

Figura 3: Estrutura da Zeólita A. Fonte: RIGO *et al.,* 2009.

A zeólita A é especialmente atrativa em suas aplicações devido possuir poros de tamanho efetivo que podem ser facilmente variados pela troca de íon. Ela pode comportar-se como um cristal de poros de dimensões variáveis, dependendo da forma do íon trocável: K (3 Å), Na (4 Å) e Ca (5 Å) (MAIA *et al.,* 2007). Possui também diâmetro

de poro muito pequeno, cerca de 0,3 a 0,4 nm. Esse tamanho permite a passagem somente de moléculas muito pequenas tais como: CO_x, SO_x, N_2, H_2, NO_x, CH_4 e NH_3.

3.2.1 Síntese de zeólita A

As zeólitas são geralmente sintetizadas utilizando o método de fusão alcalina e hidrotérmica. Onde os materiais precursores são misturados em proporções estequiométricas (LIMA *et al.*, 2004).

A síntese também pode ser realizada a partir de soluções aquosas saturadas, de composição definida, sob condições de temperatura e pressão pré-determinadas. Sendo assim, fazendo-se variar a composição da solução (ou *gel de síntese*, comumente chamado) e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes (GIANNETTO, 1990).

3.2.2 Síntese zeolítica e substituição isomórfica

A vantagem de sintetizar zeólitas para aplicações industriais é a possibilidade de "projetar" o tamanho de poro e canais e manipular a atividade catalítica por processo de dopagem ou substituições isomórficas. A partir dessas mudanças formam-se as peneiras redox (ANTONIC et al., 2011).

Entretanto, fatores como composição molar do gel, fontes de sílicio e alumínio, temperatura de cristalização, quantidade de água, intensidade da agitação, tempo de envelhecimento do hidrogel e alcalinidade da mistura reacional devem ser observados e controlados para a obtenção do produto final desejado (ANTONIC et al., 2011).

A síntese ocorre sob condições hidrotermais pelo aquecimento da matéria-prima (fonte de sílicio e alumínio) e mais um agente mineralizante (HO-). O sistema de síntese pode está pressurizado ou não, por um período de tempo que pode variar de algumas horas a alguns dias dependendo da zeólita que se deseja obter.

Durante a cristalização ocorrem vários processos competitivos que cooperam para o alto grau de complexidade do processo. Reações de polimerização e despolimerização, agitação, tempo de envelhecimento, nucleação de outras estruturas e dissolução de fases metaestáveis, tornando o processo de alta complexidade (Figura 6). Durante o processo de síntese deve-se considerar pelo menos quatro subsistemas:

Formação e polimerização de aluminossilicatos;

- Agregação destes complexos para formar embriões;
- Nucleação com formação de agregados com partículas bem ordenadas (partículas primárias);
- Agregação das partículas primárias por meio de agregação orientada;

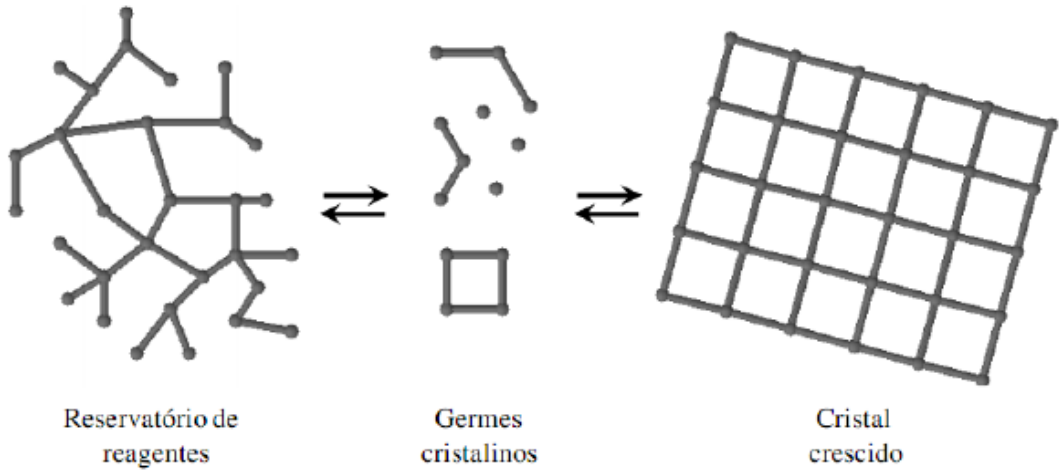

Figura 4: Representação do processo de cristalização zeolítica (PETKOWICZ, 2009)**.**

Durante o processo de síntese pode-se inserir sais de metais de transição no gel de síntese. Desde que o raio iônico do metal tenha tamanho adequado, este, pode substituir isomorficamente alguns átomos de alumínio e/ou silício na rede cristalina, originando as peneiras redox. Espera-se que durante a etapa de polimerização parte dos heteroátomos sejam capturados e inseridos na rede cristalina.

Considerando a geometria de um tetraedro pode-se dizer que a substituição isomórfica ocorrerá se o raio do metal dopante (r) for de até 0,414 r. Entretanto, experimentalmente já foram sintetizadas zeólitas dopadas com metais como Ti, Ga, V, Cu e Fe que superavam esse limite. Em geral, as zeólitas conseguem suportar uma substituição isomórfica de até 5 % (mol / mol) sem ter sua estrutura cristalina comprometida ou formar outras fases cristalinas secundárias.

Nas últimas décadas a substituição isomórfica (incorporação de íons como B, Fe, Ti, V, Ge etc.) em aluminossilitacos vem se tornando um tópico emergente na área de catálise. O processo de dopagem é atrativo basicamente por duas razões:

Possibilidade de modificação das propriedades físico-químicas da zeólita como acidez e sítios redox, gerando catalisadores de grande importância para degradação compostos orgânicos na presença de H_2O_2 em escala industrial, sem alterar significativamente suas propriedades texturais como o sistema de canais e poros.

Criação de novas tipologias, por exemplo, a introdução de germânio com espécies de fluoreto estabilizou o anel duplo D4R (sistema de unidade de construção secundária em zeólitas), produzindo novos tipos de zeólitas (ZANARDI et al., 2013).

Logo, a substituição de alguns átomos dos sítios tetraédricos podem gerar novos materiais com novas aplicações e propriedades catalíticas. Essa substituição isomórfica pode ser alcançada por duas rotas distintas: (i) incorporação da espécie desejada durante o processo hidrotermal de síntese zeolítica e (ii) modificação da estrutura zeolítica cristalizada por tratamentos secundários, como a desaluminação por acidificação (HAN et al., 1994).

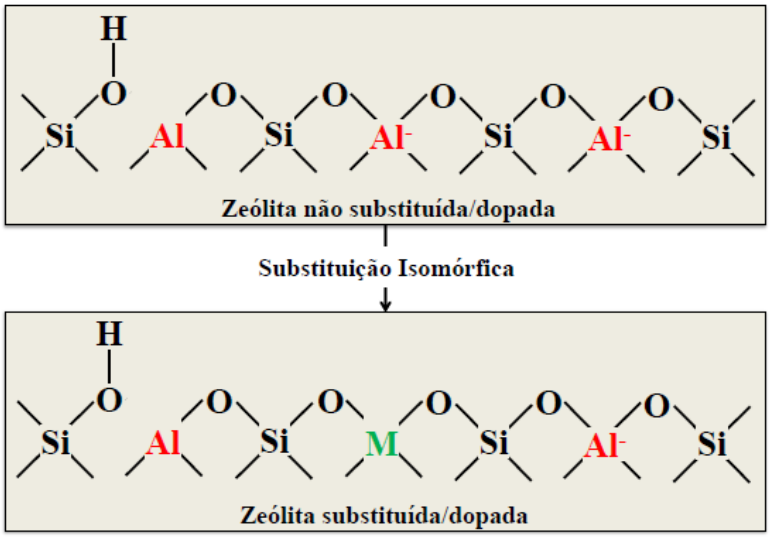

Figura 5: Representação do processo de dopagem em zeólitas. O átomo de alumínio foi substituído por um metal (M) na rede cristalina que permanece virtualmente a mesma

Em zeólitas ricas em alumínio, a substituição isomórfica tende a ser favorável devido ao princípio de Lowenstein, que não permite a existência das ligações Al-O-Al. (NEUHOFF; STEBBINS, 2002). Vale ressaltar que deve ser respeitada a razão dos raios iônicos do átomo dopante em relação ao silício e/ou alumínio para um processo de substituição efetiva.

Dentre as espécies candidatas à substituição isomórfica em zeólitas, o ferro apresenta bom potencial como metal dopante em zeólitas devido seu raio iônico e se destaca por sua atividade catalítica em reações de oxidação seletiva.

O átomo de ferro apresenta mais de um estado de oxidação (Fe^{3+} e Fe^{2+}) e possui ampla ocorrência natural. É o metal mais abundante da crosta terrestre e é comumente encontrado na forma de óxidos (hematita, goethita, magnetita, entre outros). Pode-se encontrar Al-goethitas com grau de substituição de até 15% mol/mol e Al-hematitas com 21% mol/mol.

A substituição isomórfica de Fe^{3+} na rede cristalina zeolítica pode induzir mudanças na acidez e na morfologia da zeólita como a expansão do poro por causa da introdução da ligação Fe-O (1,84 Å) ao invés da Si-O (1,60 Å). O ferro pode ocupar os sítios tetraédricos das zeólitas, contudo a quantidade de Fe^{3+} depende das condições de síntese e das fontes de silício e alumínio.

3.2.3. Caracterização

A síntese e modificação das zeólitas devem ser acompanhadas por uma caracterização físico-química bastante completa, uma vez que a presença de impurezas amorfas ou cristalinas pode alterar suas propriedades. As técnicas de análise clássicas usadas na caracterização de zeólitas são a difração de raios X (DRX), a espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF), a adsorção física de gases e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) (CORRÊA *et al.*, 1996).

Difração de raios X (DRX) - esta técnica é usada de forma qualitativa na identificação das formas cristalinas, e quantitativa para determinar o grau de pureza e/ou cristalinidade e os parâmetros da célula unitária (CORRÊA *et al.*, 1995). Independente da aplicação do material zeolítico é essencial verificar se a amostra utilizada contém apenas a zeólita desejada, com elevado grau de pureza (ausência de outras estruturas zeolíticas). Esta verificação é feita utilizando esta técnica, tendo cada estrutura zeolítica um difratograma freqüentemente bem específico (RIBEIRO e GUISNET, 2004).

Espectroscopia na região do infravermelho (IV) - cada zeólita apresenta um espectro típico, mas certas características espectrais são comuns para zeólitas do mesmo grupo estrutural e contendo o mesmo tipo de subunidades estruturais e aberturas de poro.

As vibrações são observadas entre 300 e 1500 cm^{-1} e se classificam em: vibrações internas dos tetraedros TO_4 (unidades primárias de construção), que são insensíveis às modificações estruturais, e vibrações relacionadas a ligações entre os tetraedros que são sensíveis à topologia estrutural.

Termogravimetria (TG) - pode ser empregada para o estudo de grau de hidratação, teor de orgânicos e estabilidade térmica.

4. METODOLOGIA

4.1. Síntese da Zeólita A dopada

O método de síntese foi adaptado da IZA (2012). Para a síntese utilizou-se 7,74g de metassilicato de sódio ($Na_2SiO_3.5H_2O$), 4,12g de aluminato de sódio ($Na[Al(OH)_4]$), 0,362g hidróxido de sódio (NaOH) e 40 mL de água destilada. A mistura reacional foi agitada por 24 h a temperatura ambiente e o processo de cristalização ocorreu em pressão autógena, a 95 ºC por 24 h. A reação foi realizada em reator de aço-inox fechado (PARR 5500) e em copo de poliestireno.

Para a síntese da zeólita A com dopagem de Cu^{2+} foi seguido o procedimento acima adicionando nitrato de cobre nas proporções 1, 3 e 5 % mol. mol^{-1} em relação ao alumínio na etapa de agitação.

4.2. Caracterização

Espectroscopia no Infravermelho (IV-TF) - os espetros foram obtidos no espectrômetro Thermo Scientific, modelo Nicolet IR 200, na faixa de varredura de 4000 a 400 cm^{-1}, com 4 cm^{-1} de resolução e 64 varreduras. A amostra foi misturada com KBr na proporção de 1:100 (m/m) e prensada na forma de disco.

Análise Termogravimétrica (TGA/DTA) - as curvas térmicas foram obtidas no equipamento da Shimadzu, modelo DTG-60H, sob atmosfera de N_2 com fluxo 50 mL min^{-1}, na faixa de temperatura de 25 a 900 ºC. Aproximadamente 10 mg de amostra previamente seca em cadinho de alumina.

Difração de Raios X (DRX) - os padrões de difração foram obtidos no difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000, equipado com um monocromador de grafite e tubo de raios X cerâmico de anodo de CuKα (comprimentos de onda, λ = 0,154184 nm), sob corrente de 30 mA e tensão de 45 kV, com varredura de 5 a 50 o/2θ.

.

5. RESULTADOS FINAIS

Para a síntese de zeólita A, prepararam-se duas soluções distintas a primeira de aluminato de sódio e a segunda de metassilicato de sódio (Figura 7a), obedecendo às especificações da IZA para obtenção da razão estequiométrica esperada para zeólita A. Após o preparo e mistura das soluções obteve-se um gel de síntese de coloração branca e bastante espesso, o gel é mantido sob agitação por 24h e em seguida o mesmo irá para o reator sobre pressão autógena. Após o período de reação o produto é lavado com água destilada e seco em estufa. O produto final é um pó de coloração branca e bem refinado (Figura 7d).

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 6: Em (a) observa-se o béquer V1 contendo a solução de aluminato de sódio, no béquer V2 contém a solução de metassilicato de sódio. Em (b) verte-se V2 em V1, ocorrendo instantaneamente à formação de um gel espesso de cor branca, visualizado em (c). Após o gel ir para reator e passado por processo de lavagem e secagem obtém-se um pó de coloração branca (d).

A análise do espectro de IV da amostra ZASG.05B (Figura 7) foram identificadas as bandas localizadas nas regiões de 3500 e 1600 cm^{-1} que são atribuídas ao estiramento da ligação O-H e à deformação angular da ligação H-O-H, referentes aos modos vibracionais da água. Na faixa de 1100-1000 cm^{-1} encontra-se uma banda intensa referente ao estiramento assimétrico das ligações Si-O. A banda localizada em 460 cm^{-1}

é atribuída ao estiramento simétrico das ligações Si-O-Si, no tetraedro SiO_4, e a banda localizada em 562 cm^{-1} à deformação angular das ligações Si-O-Si, Al-O-Al ou Al-O-Si. Essa análise está em conformidade com estudo de para uma zeólita do tipo A.

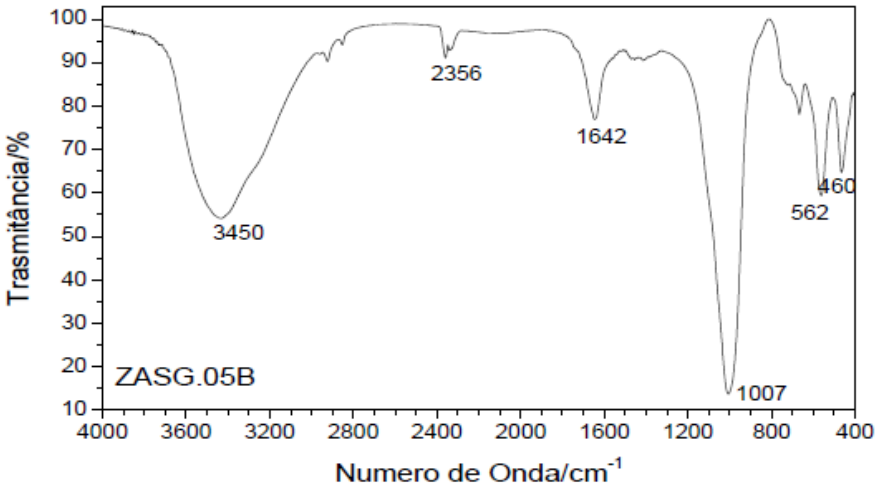

Figura 7: Espectro IV-TF da amostra ZASG.05B na faixa de 4000 a 400 cm-1.

A curva de TG registrada entre 25 e 900 ºC (Figura 8) mostrou perda de massa de aproximadamente de 16 % para amostra ZASG.05B. E a curva de DTA, em geral apresentou uma deflexão acentuada iniciando em torno de 60 ºC e se estendendo até 200 ºC típica de volatilização de água de hidratação ou adsorvida na superfície do material, relativo a umidade da amostra.

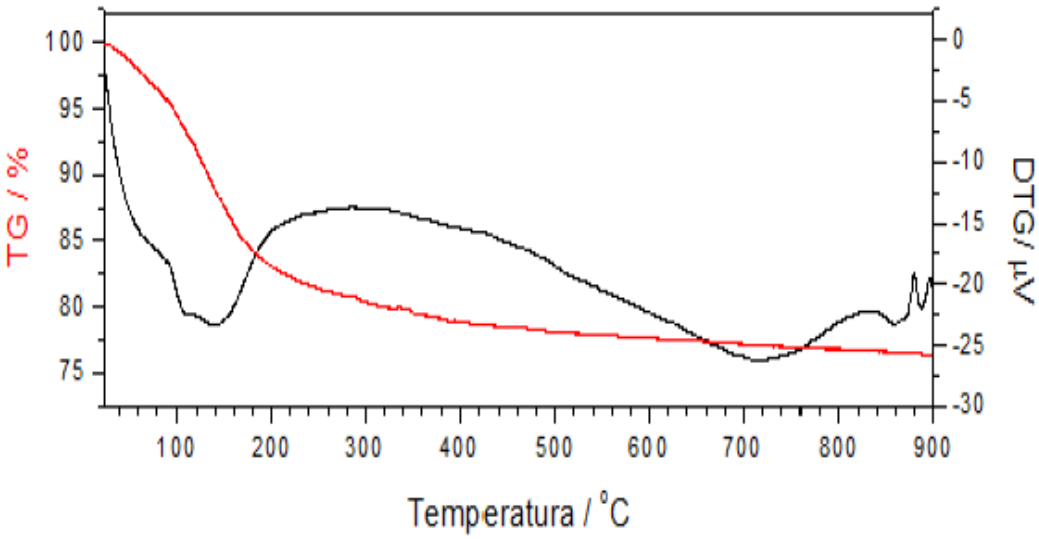

Figura 8: Curvas TGA e DTA da amostra ZASG.05B registrada entre 25 e 900 ºC.

O difratograma da amostra ZASG.05B (Figura 9) revelou reflexões típicas da mistura de zeólita A e zeólita NaX, de acordo com os dados observados em IZA (2012).

O padrão de difração de raios X da amostra apresenta principalmente a zeólita A (LTA – Linde Type A), conforme as reflexões identificadas como LTA (padrão de difração da zeólita A) destacam-se as principais reflexões em 7,18, 10,22 e 23,59 º/2Θ. Porém encontra-se também reflexões de menores intensidades que são típicas de zeólita NaX (FAU), no caso em 5,99 º/2 Θ.

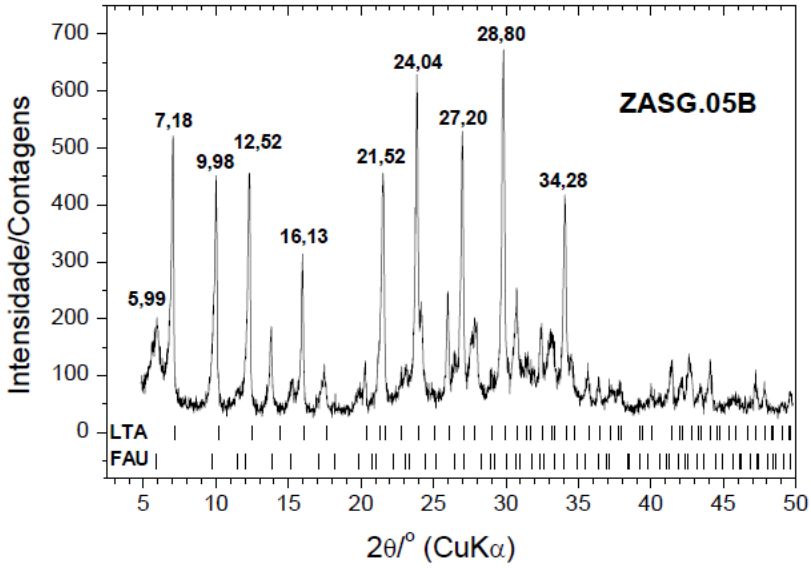

Figura 9: Difratograma de raios X da amostra ZASG.05B.

Realizou-se a dopagem da zeólita A com hematita ZAFH.01 (Figura 10), o difratograma da amostra revelou reflexões típicas da mistura de zeólita A, de acordo com os dados observados em IZA (2012), com um leve deslocamento dos picos o que indica a dopagem do material. O padrão de difração de raios X da amostra apresenta principalmente a zeólita A (LTA – Linde Type A), conforme as reflexões destacam-se as principais reflexões em 6,2, 10,22 e 23,4 º/2Θ. Porém encontra-se também reflexões de menores intensidades que são típicas de zeólita NaX (FAU), no caso em 5,99 º/2Θ.

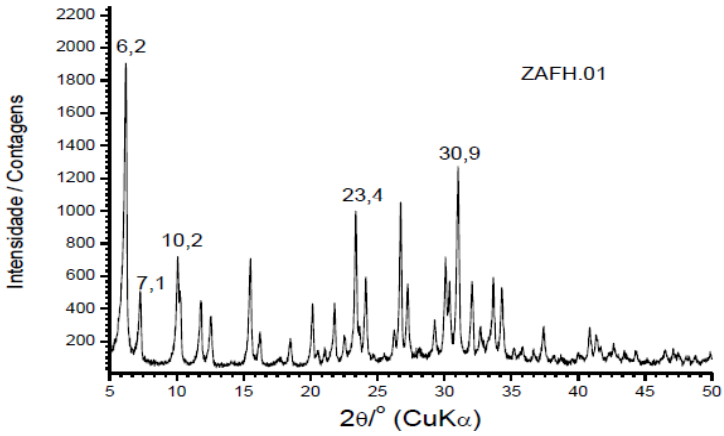

Figura 11: Difratograma de raios X da amostra ZAFH.01.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como o presente estudo é um projeto de renovação, já encontra-se sintetizado um material caracterizado como uma mistura de zeólita A e zeólita Na-X. Bem como, encontram-se também sintetizado material resultante da dopagem da zeólita sintetizada e o estudo para a purificação do mesmo. Pudemos

7. REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S.; Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. Química Nova, v. 25, n. 6, p. 1145-1154, 2002.

AIELLO, R.; NAGY, J. B.; GIORDANO, G.;KATOVIC, A.; TESTA, F.; Isomorphous substitution in zeolites. Chimie. p. 321-329, 2005.

BRAUN, S; APPEL, L.; SCHMAL, M.: A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados: Estratégias atuais para a redução e controle das missões e tendências futuras. Química Nova, v. 27, p. 472-482, 2003.

CORRÊA, M. L. S.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U.: Zeólitas do tipo AIPO: síntese, caracterização e propriedades catalíticas. Química Nova, n. 19, p 43-50, 1995.

GIANNETTO, G. P; Zeolitas: características, propriedades y aplicaciones industriales, ed. innovación tecnológica, Caracas, 1990.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; O processo sol-gel: uma visão físico-química. Química Nova. São Paulo. 1995.

IZA – International Zeolite Association. Disponível em: http://www.iza-structure.org/default.htm. Acessado em 19 janeiro de 2012.

KO, Y. S.; AHN, W. S.: Isomorphous substitution of Fe^{3+} in zeólita LTL. Microporous Materials. p. 131-140. 1997.

LIMA, S. H.; SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES Jr., V. J.; CARVALHO, J. M.; SILVA, A. J. N.: Síntese, caracterização e aplicação catalítica das zeólitas HZSM-5 e HZSM-12 na desidratação de etanol. 3º Congresso Basileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2004.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U.: Modificação de Zeólitas para Uso em Catálise. Química Nova, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.

MAIA, A. A. B.; SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R. S.; SOUZA, C. A. G.; NEVES, R. F. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. Cerâmica, 2007.

MARTINS, L.; CARDOSO, D.: Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. Química Nova, v. 29, n. 2, 2006.

MASTERS, A; MASCHMEYER, T.: Zeolites - From curiosity to cornerstone. Microporus and Mesoporus Materials. No Prelo. 2011.

MORAES, M. R. F. S.; JESUS, D. B.; SANTOS, C. D.; MACHADO, S. W. M.; PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J. B.; Síntese e caracterização de catalisadores zeolíticos do tipo ZSM-12 utilizando diferentes fontes de alumínio. Scientia Plena, v. 6, n 12, 2010.

OLIVEIRA, G. G.;MACHADO, N. R. C. F.; SANTOS, O. A. A.: Catalisadores preparados pelo método Sol-Gel aplicados na fotodegradação de corantes. Maringá-PR. 2005.

RIGO, R. T.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I.; SANTOS, J. H. Z.; Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais. Química Nova. v. 32, n. 1, p. 21-25, 2009.

RÍOS, C.A.; WILLIAMS, C.D.; FULLEN, M.A: Nucleation and growth history of zeólita LTA synthesized from kaolinite by two different methods. Applied Clay Science, v. 42, p. 446-454. 2009.

SANTOS, H. C. C.; RANGEL, J. H. G.; PESSÔA, P. A. P.; SANTOS, L. P. S.; LONGO E.: Preparação de catalisadores heterogêneos à base de SnO_2 dopados com Ni. II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica. João Pessoa-PB. 2007.

SANTOS, H. C. C.; RANGEL, J. H. G.; PESSÔA, P. A. P.; SANTOS, L. P. S.; LONGO E.: Preperação de catalisadores heterogêneos à base de SnO_2 dopados com Ni. II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica. João Pessoa-PB. 2007.

SILVA, M. L. P.; Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AlMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio. f. 82, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte: Natal, 2009.

SOUSA, C. D. C.;Síntese e modificação com ferro de zeólita ferrierita visando a redução catalítica de NOx com propano. Dissertação UFRJ, 2007.

UGUCIONE, C; GOMES NETO, J. A.; CARDOSO, A. A.: Método Colorimétrico Para Determinação De Dióxido De Nitrogênio Atmosférico Com Pré-concentração Em Coluna De C-18. Quim. Nova, Vol. 25, No. 3, 353-357, 2002.