

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE FERRO
E RUTÊNIO SUPORTADO NA ZEÓLITA BETA”**

Rucilana Patrícia Bezerra Cabral

**Campina Grande – Paraíba
Março de 2003**

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE FERRO
E RUTÊNIO SUPORTADO NA ZEÓLITA BETA”**

Rucilana Patrícia Bezerra Cabral

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Mestre.

Área de Concentração: Operações e Processos
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho

**Campina grande – PB
Março de 2003**



C117s

Cabral, Rucilana Patrícia Bezerra

Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Rutênio Suportado na Zeólita Beta / Rucilana Patrícia Bezerra Cabral. – Campina Grande: UFCEG, 2003.

71p.: il.

Dissertação (Mestrado). UFCEG/CCT.
Inclui Bibliografia.

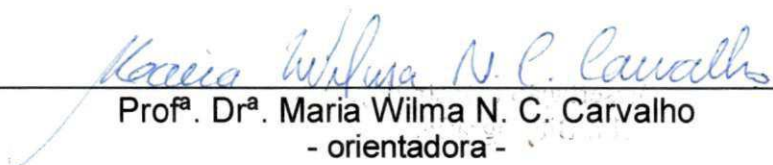
1. Zeólita Beta 2. Troca iônica 3. Ferro 4. Rutênio I. Título.

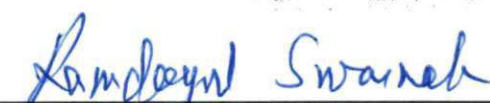
CDU: 661.183.6

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE FERRO
E RUTÊNIO SUPORTADO SOBRE ZEÓLITA BETA”**

Dissertação aprovada em 13 / Março / 2003

BANCA EXAMINADORA:


Prof^a. Dr^a. Maria Wilma N. C. Carvalho
- orientadora -


Prof^o. Ramdayal Swarnakar - PhD
- examinador interno -


Prof^o. Dr^a. Maristela Alves da Silva
- examinadora externa -

Dedicatórias

A Deus pela Sua presença em todos os momentos, me dando força e coragem pra vencer.

À minha família, em especial a minha mãe Edite, pela compreensão ao meu trabalho e amor dedicado em todas as fases de minha vida.

A meu marido Ivandro e a minha pequena filha, Iana pela felicidade de tê-los ao meu lado. A vocês o meu agradecimento pelo o amor e compreensão.

Agradecimentos

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Maria Wilma N. C. Carvalho, pela notável orientação, apoio, motivação e carinho prestados durante a realização deste trabalho.

A minha família pelo amor concedido e por terem acreditado em mim. Especialmente a minha mãe, Edite e a minha irmã, Lidiane pelo cuidado e amor que tiveram com minha filha, Iana. Tornando, assim, o meu trabalho mais tranquilo. A vocês o meu cordial agradecimento.

A meu marido Ivandro pela crença que eu sou capaz de vencer obstáculos, por seu amor e cuidado sensato.

À minha pequena filha, Iana, por ser uma das maiores razões do meu esforço e dedicação em tudo que faço. Meu amoroso obrigado por existir em minha vida.

À minha amada afilhada Luana, por seu carinho e por principiar o meu conceito de amor materno.

À minha amiga Vanuza, pelas palavras de apoio e encorajamento durante toda a nossa convivência. Obrigada pela sua amizade sincera.

À coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química, nas pessoas do Coordenador Luis Gonzaga S. Vasconcelos e das secretárias Maria José B. Cavalcanti e Maricé Ferreira da Silva, pelo excelente desempenho de suas funções, estando sempre prontos a nos atender.

A minha grande amiga Cassandra Lucia, companheira de pesquisa, que de todas as formas contribuiu para realização deste trabalho.

Ao meu insubstituível amigo Kleber Ricardo, pelo auxílio dado sempre que precisei, pelas palavras de conforto, pelo apoio nas caracterizações de minhas amostras e pela amizade verdadeira.

Aos amigos do laboratório de Catálise I, Edilson, Aroldo, Jackeline, Livia e Cleide, pela convivência harmoniosa.

As minhas amigas especiais, Shefora e Ester, pela ajuda nas análises químicas e por tantas outras assessorias. Obrigada pela prontidão e amizade.

A Renata e a Sebastião, pelo prestígio de tê-los como amigos e pela assistência sempre que precisei.

Aos meus amigos que conquistei aqui nesta instituição, Socorro Ferreira, Flávia, Jaqueline Freitas e Wildemberg, pela amizade e convívio agradável.

As minhas amigas que me acompanham desde a graduação, Alfredina, Marina e Andréa, pelo apoio e incentivo.

Ao Laboratório de Dessalinização da UFCG, pelas análises químicas realizadas.

Aos professores do mestrado em Engenharia Química pelos conhecimentos transmitidos durante as disciplinas.

Aos amigos inesquecíveis, Vaneide, Helen, Susimary, Renata(Susibis), Glênio, Suelândia, Carlos, Márcio, Nélia e Adriana Valéria.

Aos funcionários do Bloco CX, em especial a Sr. Cajá, pela presteza dos seus serviços.

A CAPES pelo apoio financeiro.

E para finalizar, a todos aqueles que de alguma forma colaboraram para execução desse trabalho, e que porventura eu acabei omitindo, deixo-lhes aqui registrado os meus mais autênticos agradecimentos.

"Não andeis ansiosos de coisa alguma; em tudo, porém, sejam conhecidas, diante de Deus, as vossas petições, pela oração e pela súplica, com ações de graça. E a paz de Deus, que excede todo o entendimento, guardará o vosso coração e a vossa mente em Cristo Jesus."

Filipenses 4.6-7

RESUMO

As zeólitas são aluminossilicatos tecnologicamente importantes e que encontram aplicações em uma série de processos químicos. São largamente utilizadas como catalisadores em reações de catálise ácida na produção de petroquímicos e na química fina. Sua atividade é atribuída às características ácidas dos sítios de Brönsted e/ou de Lewis.

A zeólita Beta é a única zeólita com alta relação Si/Al com um sistema tridirecional de canais de poro grande interconectados. Suas características de alta acidez, estabilidade térmica e hidrotérmica e facilidade de difusão de moléculas através de seus canais relativamente grandes, faz dessa zeólita um material muito interessante do ponto de vista catalítico. Tem sido usada como catalisador no craqueamento e isomerização de frações de petróleo.

Neste trabalho, foram realizadas sínteses do suporte de zeólita Beta com uma razão molar $\text{TEA}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12,5$, onde a fonte direcionadora foi o hidróxido de tetraetilamônio. O tempo de cristalização foi de 4 dias a uma temperatura de 130°C . Foi realizada também, a troca do cátion de compensação, sódio, por ferro e rutênio, utilizando o Nitrato de Ferro e o Cloreto de Hexamino Rutênio como soluções trocadoras.

Para a troca iônica do sódio por ferro e rutênio foram utilizadas como soluções trocadoras o nitrato de ferro sob diferentes concentrações (1.0M, 0.1M, 0.05M, 0.01M, 0.002M e 0.005M) e o cloreto de hexamino rutênio a 0.002M e 0.005M respectivamente. Foram realizadas análises de DRX e MEV, as quais confirmaram a cristalinidade e o tamanho de partícula, com tamanhos médios da ordem de $0,5\mu\text{m}$. Também foram realizadas análises por fotometria de chama, onde foi possível verificar que, a quantidade de sódio que se encontrava na amostra original foi reduzida, quando comparada com as amostras trocadas.

A partir das análises químicas por espectroscopia de absorção atômica pode-se determinar a composição química da amostra de BEA sódica e da

amostras trocada com Ferro a 0,1M, onde foi constatado mais uma vez que a troca foi eficiente para a zeólita Beta com direcionador.

A composição química da amostra sódica e da trocada com rutênio foi identificada por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX).

Nas análises térmicas foi possível constatar a variação de massa em função da temperatura, onde quatro regiões distintas foram identificadas. A primeira região está associada com a desidratação da zeólita Beta e as outras três regiões estão relacionadas com a oxidação do direcionador.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 – Zeólitas	4
2.1.1 – Breve Histórico	4
2.1.2 – Definição de Zeólitas	5
2.1.3 – Estrutura das Zeólitas	6
2.2 – Zeólita Beta	8
2.2.1 – Estrutura da Zeólita Beta	9
2.3 – Acidez	11
2.4 – Estabilidade das Zeólitas	13
2.5 – Síntese de Zeólitas	13
2.5.1 – Processos de síntese	14
2.5.2 – Uso da zeólita sintética	15
2.6 – Fatores que Influenciam na Síntese de Zeólitas	16
2.7 – Composição da Mistura reacional	16
2.8 – Direcionador	18
2.9 – Cristalização: nucleação e crescimento	19
2.9.1 – Tempo de Indução	21
2.9.2 – Crescimento Cristalino	21
2.10 – Reforma Catalítica	22
2.10.1 – Catalisadores Bifuncionais	23
2.10.1.1 – Troca Iônica	24
2.10.1.2 – Preparação e Ativação de Catalisadores Bifuncionais	26
2.11 – Caracterizações	28
2.11.1 – Análise Química por Fotometria de Chama	28
2.11.2 – Análise Química por Espectrofotometria de Absorção Atômica	28
2.11.2 – Difração de Raios-X	29

2.11.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura	29
2.11.4 – Microanálise por Dispersão de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)...	30
2.11.5 – Análise Térmica (ATG e ATD)	30
2.12 – Revisão Bibliográfica	32
2.12.1 – Métodos de Preparação de Catalisadores Bifuncionais.....	32

CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS.....40

3.1 – Síntese da Zeólita Beta.....	40
3.1.1 – Reagentes	40
3.1.2 – Composição Molar do Gel	41
3.1.3 – Preparação do Gel de Síntese	41
3.1.4 – Separação, Lavagem e Secagem.....	42
3.2 – Troca Iônica.....	42
3.2.1 – Troca iônica com Ferro	42
3.2.2 – Troca iônica com Rutênio	42
3.3 – Análises Químicas por Fotometria de Chama	43
3.4 – Análise Química por Espectrofotometria de Absorção Atômica	44
3.5 – Difração de Raios-X.....	44
3.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura	45
3.7 – Microanálise por Dispersão de Energia de Raios-X.....	45
3.8 – Análises Térmicas (ATD e ATG).....	45

CAPÍTULO IV – RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÕES46

4.1 – Difração de Raios-X.....	46
4.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura	51
4.3 – Análise Química por Fotometria de Chama	54
4.4 – Análise Química por Espectrofotometria de Absorção Atômica	56
4.5 - Microanálise por Dispersão de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	57
4.6 – Análises Térmicas (ATG e ATD).....	58

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES.....	59
CAPÍTULO VI – PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	61
CAPÍTULO VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Classificação das zeólitas em relação ao tamanho dos poros.....	07
Tabela 2.2 – Características Gerais das zeólitas.....	08
Tabela 2.3 – Efeito das variáveis no produto final da síntese.....	17
Tabela 2.4 – Regiões de temperatura e perda de massa por análise térmica com fluxo de ar na zeólita Beta	31
Tabela 3.1 – Massa (g) de reagentes utilizados na preparação de 66g do gel reacional na síntese da zeólita Beta, para $a=1000$, $w=50$, $z=12,5$ e $T=130^{\circ}\text{C}$	41
Tabela 3.2 – Condições experimentais das análises químicas.....	43
Tabela 3.3 – Condições experimentais das análises químicas por absorção atômica.....	44
Tabela 4.1 – Resultados das análises químicas da troca iônica em função da concentração utilizando-se solução de nitrato de ferro e solução de cloreto de hexamino rutênio em várias concentrações.....	54
Tabela 4.2 – Resultados das análises por espectroscopia de absorção atômica da amostra sódica sintetizada	56
Tabela 4.3 – Regiões de temperatura e perda de massa por análises térmicas com fluxo de ar na zeólita Beta sódica.....	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Sistema de poros da zeólita Beta.....	10
Figura 2.2 – Difratoograma de raios-X da zeólita Beta.....	11
Figura 2.3 – Obtenção de uma zeólita na forma ácida. Sítios de Brønsted e Lewis.....	12
Figura 2.4 – Curva típica de cristalização de zeólitas.....	20
Figura 2.5 – Processo esquemático de troca nas zeólitas.....	25
Figura 4.1 – Difratoogramas de Raios-X da zeólita Beta sódica sintetizada e trocada com soluções de Nitrato de Ferro a 0,1M e 1,0M.....	47
Figura 4.2 – Difratoogramas de raios-X da zeólita Beta sódica sintetizada e trocada com soluções de Nitrato de Ferro a 0,01M e 0,05M.....	48
Figura 4.3 – Difratoogramas de Raios-X da zeólita Beta sódica sintetizada e trocada com soluções de Nitrato de Ferro a 0,002M e 0,005M.....	49
Figura 4.4 – Difratoogramas de Raios-X da zeólita Beta sódica sintetizada e trocada com soluções de Cloreto de Hexamino Rutênio a 0,002M e 0,005M.....	50
Figura 4.5 – Micrografia da zeólita Beta sódica sintetizada em laboratório.....	51
Figura 4.6 – Micrografia da zeólita Beta trocada <i>com uma solução de nitrato de ferro</i> a 0,002M.....	52
Figura 4.7 – Micrografia da zeólita Beta trocada com uma solução de nitrato de ferro a 0,05M.....	52
Figura 4.8 – Micrografia da zeólita Beta trocada com uma solução de Cloreto de Hexamino Rutênio a 0,005M.....	53
Figura 4.9 – MEV da BEA Sódica.....	43
Figura 4.10 – MEV da BEA Comercial.....	53
Figura 4.11 – Representação gráfica dos dados obtidos através de análise química por fotometria de chama das amostras <i>sódica e trocada com ferro e rutênio</i>	55
Figura 4.12 – EDX da Zeólita Beta Sódica.....	57
Figura 4.13 – EDX da Zeólita Beta trocada com 0,002M da solução de Cloreto de Hexamino Rutênio.....	57
Figura 4.14 – Análises térmicas (ATG e ATD) da zeólita Beta sódica.....	58

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Angstrom
BEA	Zeólita Beta
ATD	Análise Térmica Diferencial
ATG	Análise Termogravimétrica
DRX	Difração de raios-X
EDX	Energia Dispersiva de Raios-X
F ⁻	Íon fluoreto
FCC	Fluid Catalytic Cracking
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
H-Beta	Forma protônica da zeólita Beta
HTS	High temperature Shift
HUSY	Forma protônica da zeólita Y ultraestável
HZSM-5	Forma protônica da zeólita ZSM-5
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NaY	Forma sódica da zeólita Y
NH ₄ -Beta	Forma amoniacal da zeólita Beta
NH ₄ USY	Forma amoniacal da zeólita Y ultraestável
nm	nanômetro
ppm	partes por milhão
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
rpm	rotações por minuto
Si/Al	Relação atômica dos aluminossilicatos
T	Átomos de Al ou Si na estrutura cristalina da zeólita
TEA ⁺	Cátion tetra-etilamônio
TPD	Dessorção a Temperatura Programada
TPR	Redução a Temperatura Programada
USY	Zeólita Y ultraestável

Letras Gregas

β Zeólita Beta

CAPÍTULO I

1 – INTRODUÇÃO

As zeólitas são minerais tecnologicamente importantes e que encontram aplicações em uma série de processos químicos. Sua vasta utilização em petroquímica, na adsorção e na indústria de detergentes tem impulsionado a pesquisa desses materiais a um ponto nunca antes imaginado pelos pioneiros no campo.

As zeólitas, definidas como, aluminossilicatos cristalinos, têm encontrado nas últimas décadas diversas e importantes aplicações. Entre os processos que utilizam estes materiais destacam-se: o intercâmbio de íons, utilização como substitutos do fosfato em alguns detergentes, como fertilizantes, como adsorventes industriais, etc. No entanto, devido às suas propriedades: seletividade de forma, intercâmbio de íons, capacidade de adsorção e estabilidade térmica, as zeólitas têm encontrado sua mais importante aplicação como catalisadores (GONZÁLES, 1992). A seletividade de forma tem recebido uma maior atenção e um interesse crescente em relação a sua aplicabilidade em diversos processos industriais (CARDOSO, 1991).

A importância desses materiais tem aumentado significativamente nos últimos trinta anos. Elas têm sido extensivamente estudadas, surgindo como resultado a síntese de numerosas espécies estruturais.

Na década de 80, zeólitas¹ e peneiras moleculares tiveram uma enorme aplicação na área de refino de petróleo, tendo como ênfase o craqueamento de resíduos. As zeólitas ZSM-5 foram comercializadas como aditivo para aumentar a octanagem durante o craqueamento catalítico em leito fluidizado, no qual zeólitas Y enriquecidas com Si eram usadas como o principal componente dos catalisadores de FCC (*fluid catalytic cracking*).

¹Somente os aluminossilicatos recebem a denominação clássica de zeólita.

Zeólitas têm sido utilizadas principalmente como adsorventes para purificação de gases e como trocadores iônicos em detergentes, mas se mostram extremamente úteis como catalisadores no refino de petróleo, na petroquímica, e na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro cinético inferior a 10 Å (SHELDON, 1996).

O uso da zeólita Beta vem adquirindo atualmente grande interesse, uma vez que já foi observado por BONETTO et al. (1992) que esta zeólita produz mais olefinas nas frações de GLP e um maior rendimento relativo de iso-butano que as zeólitas convencionais. Foi observado também, que para obter gasolina com elevada octanagem, a partir do craqueamento de hidrocarbonetos, a relação de zeólita Beta/Faujasita deve ser ≥ 1 . Quando a zeólita Beta é sintetizada segundo os procedimentos convencionais (WADLINGER, 1975), pequenas partículas $\leq 0,2\mu\text{m}$ são obtidas, e foi mostrado por CORMA et al. (1988) que zeólita Beta com pequenos tamanhos de partículas é, instável aos convencionais procedimentos de calcinação, usados para a ativação, com perdas substanciais de suas propriedades ocorridas durante esse processo. Grande produção de gasolina com alta octagem tem sido obtida usando a zeólita Beta otimizada, com tamanho de partícula de $0,4\mu\text{m}$, como catalisador de FCC (CARVALHO, 1996).

Com o intuito de reduzir mais, os custos da zeólita Beta na sua forma ácida, sentiu-se a necessidade de realizar um estudo minucioso sobre influência das diversas condições de troca iônica na zeólita Beta.

O objetivo deste trabalho é sintetizar a zeólita Beta com relações molares $\text{TEA}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=12,5$, utilizando hidróxido de tetraetilamônio, como direcionador e realizar a troca do cátion de compensação, sódio, por ferro e rutênio, utilizando o Nitrato de Ferro e o Cloreto de Hexamino Rutênio com soluções trocadoras.

O capítulo II consiste em uma revisão bibliográfica, a qual abordam um breve histórico referente as zeólitas, bem como uma definição geral desses aluminossilicatos cristalinos, trata também sobre a síntese da zeólita Beta e troca iônica. Uma descrição sucinta dos fundamentos de cada técnica analítica empregada, é descrita nesse capítulo.

No capítulo III são descritos os materiais e métodos utilizados na síntese da zeólita Beta, nas modificações e nas caracterizações da zeólita.

O capítulo IV consta da apresentação dos resultados obtidos neste trabalho, bem como uma discussão dos mesmos.

O capítulo V apresenta as conclusões do trabalho.

O capítulo VI mostra algumas perspectivas para trabalho futuros.

O capítulo VII refere-se as referências bibliográficas.

CAPÍTULO II

02 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Zeólitas

2.1.1 – Breve Histórico

Doze séculos antes de Berzelius estabelecer o conceito e os princípios da catálise, alquimistas árabes já utilizavam catalisadores para produzir éter. Em 1756, o barão sueco Axel Cronstedt chegou a concluir que suas pedras “ferviam” por causa da água armazenada nos microporos. Em 1925, Weigel e Steinholf foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores. Duzentos anos de trabalho científico acumulado foram necessários para que McBain criasse o conceito de *peneira molecular* em 1932. O termo se aplica a sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada dentro dos canais (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). A partir de então, ficou claro o potencial de utilização das zeólitas em processos industriais.

A partir da aplicação pioneira em 1962 em processos de craqueamento de petróleo, as zeólitas assumiram hoje a posição de catalisadores mais importantes na indústria química. As zeólitas são consideradas os materiais mais promissores na busca da pedra filosofal do químico contemporâneo: o catalisador ideal. O mecanismo desse catalisador onírico funcionaria como uma pinça molecular, imobilizando cada molécula de substrato na posição apropriada para romper somente a ligação química necessária a fim de formar o produto esperado com altíssima atividade e seletividade absoluta (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

Em 1964, a Móbil Oil Co. 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 a Beta e a ZSM-5 (MFI), usando cátions orgânicos volumosos como direcionadores de estrutura (“templates”). Em 1969, a W. R. Grace and Co. descreveu a primeira modificação química, baseada na calcinação a vapor da zeólita Y, originando a forma ultraestável (USY) (MONTEIRO, 1995).

2.1.2 – Definição de Zeólitas

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturadas em redes cristalinas tri-dimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO₄ (T=Si, Al) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio (LUZ, 1995).

Seus microporos (ou canais) têm dimensões fixas, determinadas pela estrutura, abrangendo em geral diâmetros numa faixa de 3 a 13 Å. (BRECK, 1984; SZOSTAK, 1989).

Quando o Si, que possui valência 4+, é substituído pelo Al que possui valência 3+, ocorre um desbalanceamento de carga, que é neutralizada por um cátion (NAGY, et al. 1998).

As cavidades são ocupadas por íons e moléculas de água com considerável liberdade de movimento, podendo sofrer troca iônica e desidratação reversível. São encontrados ainda, nas cavidades e canais, adsorbatos, e cátions que neutralizam a carga negativa criada pela presença dos tetraedros de AlO₄⁻ na estrutura (SZOSTAK, 1989). Alguns dos cátions típicos encontrados são: cátions de metais alcalinos (Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) e alcalinos terrosos (Mg⁺², Ca⁺²), NH₄⁺, TEA⁺ (tetra-etil-amônio) e outros cátions nitrogenados, terras raras e metais nobres (SILVA, 1993). A remoção das moléculas de água e a substituição dos cátions intercambiáveis não alteram a estrutura básica das zeólitas (FUNGARO E SILVA, 2002)

A estrutura é constituída por uma rede de tetraedros SiO₄ e AlO₄⁻, nos quais os átomos de silício e alumínio (ambos denominados T, por possuírem

configuração tetraédrica) ocupam o centro dos tetraedros, sendo estes últimos, ligados entre si pelo compartilhamento dos átomos de oxigênio (BRECK, 1984; SATTERFIELD, 1980).

O fato das dimensões dos poros desses materiais impedirem que moléculas maiores penetrem no seu interior, deram origem ao nome peneiras moleculares (que se aplica as zeólitas e a materiais de estrutura semelhante a elas).

2.1.3 – Estrutura das Zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos (naturais ou sintéticos), cuja estrutura tridimensional apresenta uma porosidade regular de dimensões comparáveis as das moléculas orgânicas, sendo as aberturas dos poros variáveis de 3 à 13Å, conforme o tipo de estrutura (COSTA, 2002).

Muitas das propriedades das zeólitas estão ligadas à sua estrutura, como por exemplo (MONTEIRO, 1995):

- Alto grau de hidratação;
- Baixa densidade e grande volume de vazios, quando desidratadas;
- Alta estabilidade da estrutura cristalina, mesmo quando desidratada;
- Canais uniformes de dimensões moleculares;
- Capacidade de troca iônica;
- Adsorção de gases e vapores;
- Várias propriedades físicas e catalíticas.

A forma estrutural das zeólitas, expressa pela ~~cela unitária~~ **cela unitária cristalográfica** (estrutura básica que se repete ao longo de um cristal), pode ser representada da seguinte maneira:



Onde:

M representa o cátion, que balanceia a carga negativa associada aos íons de alumínio da estrutura;

n é a valência do cátion;

(x+y) é o número total de tetraedros por cela unitária;

w representa o número de moléculas de água.

Os canais e cavidades conferem as zeólitas uma estrutura microporosa, a qual permite que estes materiais tenham uma superfície interna muito grande em relação à sua superfície externa. Esta estrutura microporosa permite também a transferência de massa entre o espaço cristalino e o meio externo. Contudo, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita, nos quais só podem entrar ou sair moléculas cujas dimensões sejam inferiores a um certo valor crítico, o qual varia de acordo com o tipo de zeólita (SILVA, 1993).

De acordo com o diâmetro dos poros da zeólita, ela pode ser classificada como mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Classificação das zeólitas em relação ao tamanho dos poros.

Zeólita	Átomos de O na abertura do poro	Diâmetro do poro (Å)	Exemplos
Poros grandes	12	$6 < \theta < 9$	Y, β , Ω
Poros médios	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poros pequenos	8	$3 < \theta < 5$	Herionita, A

Fonte: GIANNETTO, 1990

As características gerais das zeólitas dependem basicamente da estrutura e da composição química de cada sólido. A Tabela 2.2 resume essas características gerais.

Tabela 2.2 – Características gerais das zeólitas.

Diâmetro do poro	2 a 12 Å
Diâmetro das cavidades	6 a 12 Å
Superfície interna	Centenas de m ² /g
Capacidade de troca catiônica	0 a 650 meq/100g
Capacidade de adsorção	< 0,35 cm ³ /g
Estabilidade térmica	de 200° até 1000°

Fonte: GIANNETTO, 1990

2.2 – Zeólita Beta

A Zeólita Beta é um aluminossilicato cristalino sintetizado a partir de um gel contendo cátion de metal alcalino e tetraetilamônio. Foi sintetizada pela primeira vez em 1967, por WADLINGER et al. (1975), sendo a primeira zeólita a ser sintetizada utilizando direcionadores orgânicos (TEA⁺).

A cela unitária da zeólita Beta é formada por 64T (tetraedros), cuja fórmula típica, é (MEIER e OLSON, 1992):



onde: $0,1 < n < 7$

Semelhante às zeólitas com alto teor de silício, a zeólita Beta também, é um catalisador importante devido a sua potencial estabilidade térmica e hidrotérmica, estabilidade ao tratamento ácido, elevada força ácida e particular hidrofobicidade (GARRALON et al. 1998). Pode ser usada em íntima combinação com componentes hidrogenantes, tais como tungstênio, vanádio, molibdênio, níquel, cobalto, cromo, manganês ou com metais nobres, tais como paládio ou platina, para aquelas aplicações nas quais, a função de hidrogenar-desidrogenar é desejada. Os cátions dos metais Mn, Zn, Cd, Pt, Pd, Ni, Co, Ti, Sn, Fe, e Cu são particularmente preferidos.

O uso da zeólita Beta vem adquirindo atualmente grande interesse, uma vez que já foi observado (BONETTO et al. 1992) que esta zeólita produz mais olefinas na conversão de frações de GLP e um maior rendimento relativo de iso-butano que as zeólitas convencionais. Foi observado ainda, que para obter gasolina com elevada octanagem, a partir do craqueamento de hidrocarbonetos, a relação de zeólita Beta/Faujasita deve ser ≥ 1 .

Durante trinta anos, a zeólita Beta (WADLINGER, et al. 1975) vem sendo a única zeólita conhecida que, contém um sistema tridimensional de canais de poros grandes, circunscrito por anéis de 12 tetraedros, que pode ser sintetizada diretamente com uma relação Si/Al consideravelmente alta. Suas características de elevada acidez, estabilidade térmica, hidrotérmica e facilidade de difusão de moléculas relativamente grandes, através de seus canais, fizeram desta zeólita um material muito interessante do ponto de vista catalítico.

CORMA et al. (1987), verificaram que a atividade de uma zeólita Beta, no craqueamento de n-heptano, é levemente maior que a de uma zeólita HY desaluminizada com razão Si/Al similar. A zeólita H-Beta apresentou também, uma menor capacidade à transferência de hidrogênio e uma menor desativação.

Estudos de acidez na zeólita Beta (VEDRINE, 1990) indicam que esta apresenta sítios ácidos cuja força é maior do que a da zeólita Y (zeólita de poro grande e baixa relação Si/Al) e menor do que a da zeólita ZSM-5 (zeólita de poro médio e com alta relação Si/Al).

2.2.1 - Estrutura da Zeólita Beta

Apesar da zeólita Beta ter sido sintetizada na década de 60, só em 1988 é que foi sugerida a sua estrutura, graças aos trabalhos de NEWSAN (1988) e HIGGINS (1988), que através de pesquisas independentes, chegaram a propor uma estrutura equivalente para a zeólita Beta.

As isotermas de troca iônica da Na- β a 25°C indicam que cátions tão grandes quanto o tetraetilamônio (TEA⁺) foram trocados completamente, por Na⁺. Este comportamento sugere que a zeólita Beta apresenta canais com

abertura limitada por 12-tetraedros, uma vez que o TEA⁺ é muito grande para ser trocado, através de canais com abertura limitada por 10-tetraedros (HIGGINS, 1988).

A zeólita Beta apresenta grande quantidade de falhas de empilhamento, que não diminuem a capacidade de adsorção desta zeólita, ou seja, não ocorre bloqueio ou diminuição do tamanho dos poros, pois estes são interconectados; existe apenas uma alteração em sua tortuosidade, conforme mostra a Figura 2.1. Este modelo indica a disposição dos poros de anéis com 12 tetraedros com diâmetro de 7,6 X 6,4 Å (MELO, 2002).

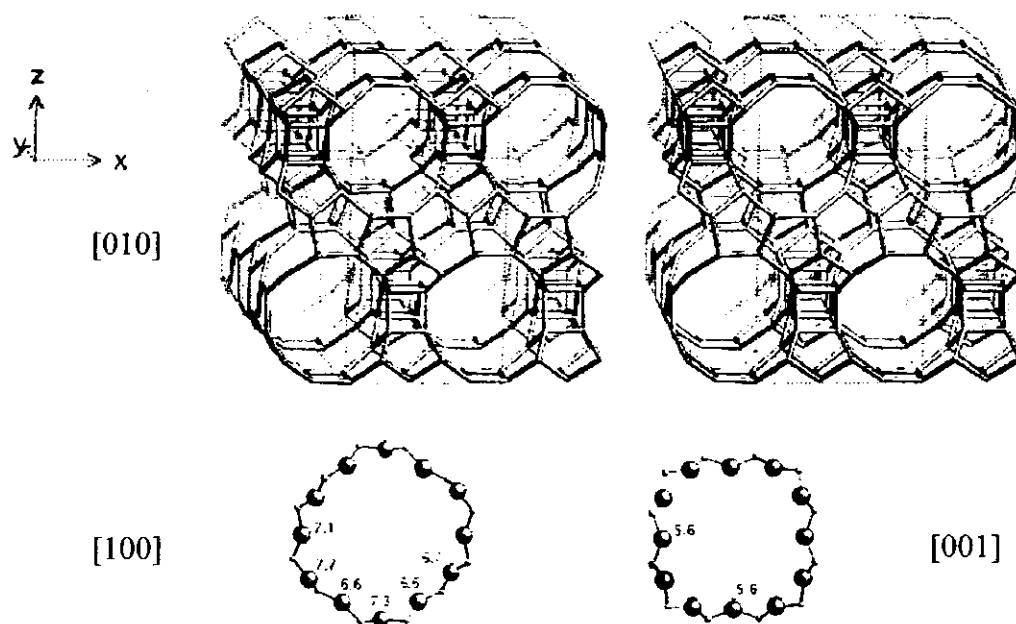


Figura 2.1 – Sistema de poros da zeólita Beta.

O difratograma de raios-X da zeólita Beta, utilizando o método do pó, conforme mostrado na Figura 2.2, é caracterizado por uma combinação de picos largos e estreitos que sugerem um alto grau de desordem de empilhamento (FERNÁNDEZ e PARIENTE, 1992).

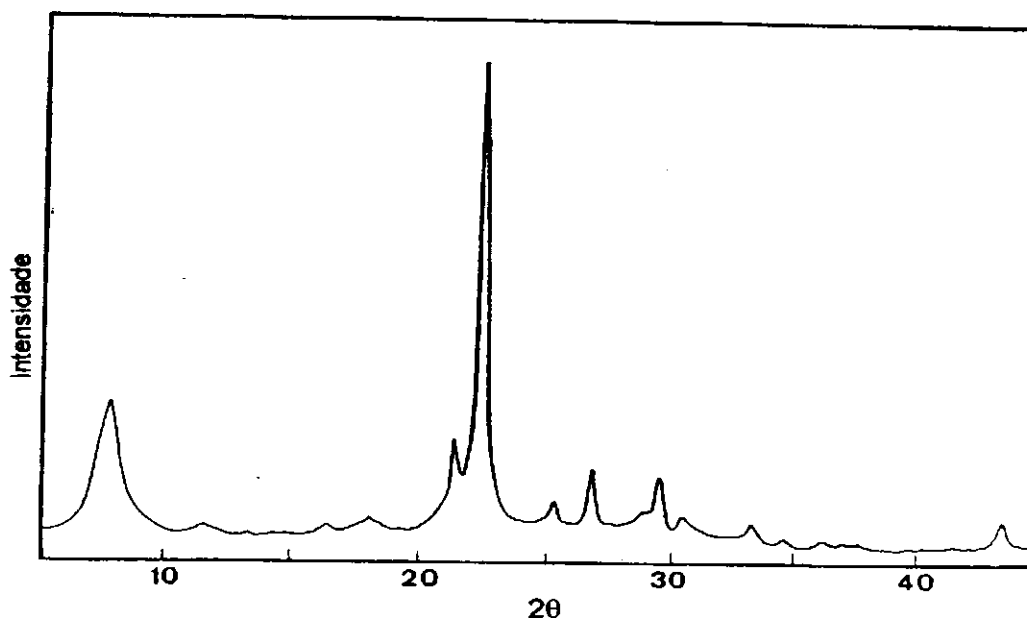


Figura 2.2 - Difratograma de Raios-X da zeólita Beta.

2.3 - Acidez

A força e a densidade dos sítios ácidos nas zeólitas é diretamente dependente do teor e da distribuição de alumínio na rede cristalina. A acidez é fortemente influenciada pela combinação de dois efeitos durante o processo de desaluminização. A força ácida de um sítio individual aumenta à medida que ele está mais isolado, ou seja, sítios vizinhos podem interagir entre si, diminuindo suas forças ácidas, no entanto a densidade dos sítios ácidos diminui quando reduz o teor de alumínio na rede cristalina (SOHN, 1986; STACH, 1992; BARTHOMEUF, 1987).

Geralmente, a força ácida é obtida ao trocarmos o cátion que vem originalmente da síntese, por um próton. Esta troca pode ser direta, utilizando-se um ácido forte, ou indireta, através da troca pelo cátion amônio (via solução amoniacal), seguida por uma calcinação para a eliminação de amônia. O inconveniente do método de troca direta, através de ácido forte, está associado ao fato de que algumas zeólitas são instáveis em soluções fortemente ácidas, sendo que outras, ainda, podem sofrer desaluminização.

Os sítios ácidos das zeólitas podem ser do tipo Lewis ou Brønsted, e a sua distribuição dependerá do tratamento realizado.

A troca iônica com H^+ gera sítios de Brønsted, mas sob aquecimento a altas temperaturas (maior que $500^{\circ}C$), há eliminação de água, através da remoção dos prótons com os oxigênios estruturais, expondo íons-alumínio com carga negativa e íons silício com carga oposta. Assim, as superfícies das zeólitas podem apresentar acidez de Brønsted ou de Lewis, ou ambas, dependendo do tratamento a que foram submetidas. A Figura 2.3 resume a discussão anterior, exemplificando o caso em que inicialmente o cátion balanceador de carga, é o sódio (WHAN, 1985).

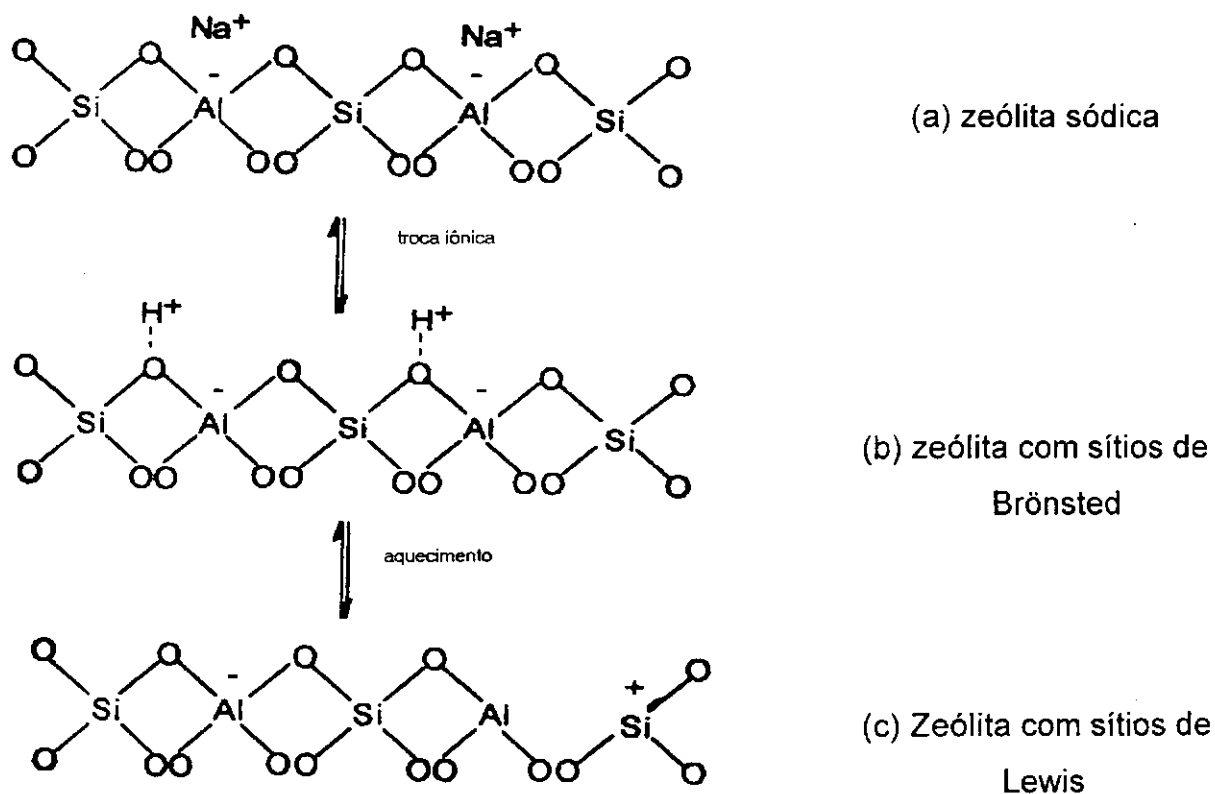


Figura 2.3 - Obtenção de uma zeólita na forma ácida. Sítios de Brønsted e Lewis (WHAN, 1985).

2.4 – Estabilidade das zeólitas

A maioria das fases cristalinas que se obtém em condições hidrotérmicas (elevada temperatura em meio aquoso) são consideradas metaestáveis. Muitas delas desaparecem e se formam outras, se o tempo de cristalização é suficientemente longo. Portanto, é de grande interesse, conhecer a sua estabilidade relativa.

Um tratamento adequado desse problema requer considerar os materiais microporosos, quaisquer que sejam suas estruturas, como um conjunto formado pela rede cristalina inorgânica (geralmente tetraedros TO_4) e as substâncias que ocupam os “vazios” existentes nessa rede, cátions metálicos, água e certos compostos orgânicos. Assim a estabilidade de uma rede “ideal” depende de sua natureza e de sua composição. Além disso, considerando as fases reais, é preciso levar em conta os cátions presentes (orgânicos e inorgânicos), natureza das moléculas neutras que ocupam o volume vazio (geralmente água ou compostos orgânicos), presença de átomos com coordenação diferente de 4T (geralmente maior) e de oxigênio em coordenação distinta de 2T (desde um ponto de vista covalente), o que se presumia um defeito na rede cristalina real (PARIENTE, 1995).

2.5 - Síntese de Zeólitas

Existem vários tipos de zeólitas naturais, com composições químicas e estruturas cristalográficas variáveis. Desde 1955, tentativas vêm sendo realizadas no sentido de preparar zeólitas sinteticamente. Vários já foram preparados, caracterizados e testados para atividades catalíticas (Krell, 2000).

Credita-se a Barrer (1951) a primeira síntese da zeólita analcima, caracterizada através de difração de raios-X, com reprodutibilidade de resultados, o que não havia sido até então obtido, devido à falta de técnicas adequadas. Em 1980 já haviam sido identificadas 40 zeólitas naturais. No final da década de 80, já se conheciam mais de 10.000 patentes relacionadas com a síntese de zeólitas (LUZ, 1995).

Os trabalhos iniciais sobre a síntese de zeólitas foram realizados na divisão da "Linde Union Carbide Corporation" por Breck e colaboradores, que resultou na preparação da zeólita A. As sínteses das zeólitas X e Y foram patenteadas por Milton em 1959 e por Breck em 1964, respectivamente.

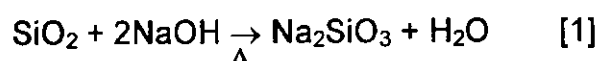
As zeólitas são sintetizadas por cristalização sob condições hidrotérmicas a partir de soluções contendo espécies aluminato, silicato e hidroxila, acompanhadas de um cátion, em geral o sódio. O produto obtido é determinado pelas condições de síntese: temperatura, composição química, tempo de tratamento hidrotérmico, tratamento no gel de síntese, pH, etc. A utilização de direcionadores de estrutura pode dirigir a síntese para uma estrutura particular. Ou ainda, fazendo variar a composição da solução (ou gel de síntese) e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes. (3)

2.5.1 - Processos de Síntese

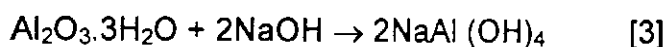
O processo industrial, aqui reportado, para a síntese de zeólitas. é a formação e cristalização a partir de um hidrogel alumino-silicatado (além desse processo de síntese, existe o processo de conversão do caulim) (SNIART, 1988).

- *Processo do Hidrogel*

As zeólitas de sódio são formadas pela cristalização de um gel de aluminosilicato correspondente, preparado a partir de aluminato, silicato e uma solução de hidróxido, todos de sódio. O silicato de sódio pode ser obtido pela digestão de sílica em uma solução de hidróxido de sódio à temperatura acima de 130°C e pressão de 100psi (reação 1), ou pela calcinação da sílica com carbonato de sódio (reação 2):

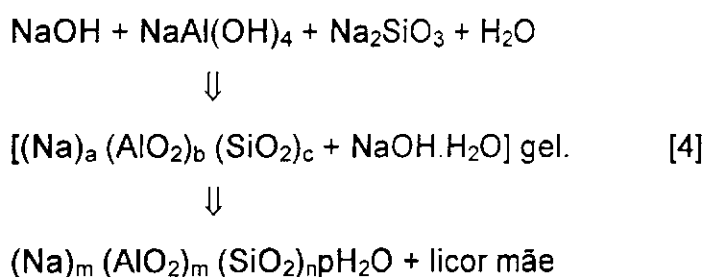


O aluminato de sódio é formado pela dissolução de alumina tri-hidratada em solução aquosa de hidróxido de sódio: (reação 3)



A seguir tem-se a reação do aluminato de sódio com silicato de sódio, em uma solução aquosa de hidróxido de sódio, para formar um hidrogel amorfo ou gel de síntese. Para uma zeólita com alta relação sílica/alumina, sílica gel pode ser adicionada à mistura da reação.

A zeólita é formada pela cristalização controlada desse gel, onde o aluminato e os anions de silicato são arranjados em uma estrutura cristalina ordenada.



2.5.2 - Uso da Zeólita Sintética

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:

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

- h) síntese orgânica;
- i) química inorgânica.

2.6 - Fatores que Influenciam na Síntese de Zeólitas

Alguns parâmetros são ligados à história da preparação, pois sofrem a influência direta da cinética das reações que ocorrem. Dentre estes fatores, podemos citar a forma como os reagentes são misturados, a ordem de sua adição ao meio em preparação e os diversos tempos gastos em cada uma destas etapas, que por conseqüência influenciarão diretamente, nas características do produto obtido. BARRER, (1982) apresenta esta dependência para a preparação da zeólita NaX, comprovando que a taxa de produção desta zeólita depende da forma como é preparada. O número de núcleos gerados, as dimensões dos cristalitos, bem como a distribuição do alumínio na rede pode depender da metodologia de preparação. Além da forma como se adicionam os reagentes, outros fatores podem influenciar a síntese de uma zeólita em particular (GIANNETTO, 1990; GUTH, 1986).

- a composição da mistura reacional: relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$;
- a natureza dos reagentes: H_2O , direcionadores, $[\text{OH}^-]$, cátions inorgânicos e origem dos materiais;
- temperatura de cristalização;
- tempo de reação;
- uso de sementes.

2.7 - Composição da Mistura Reacional

A composição da mistura reacional define-se através de uma série de relações molares, cada uma das quais tendo uma influência específica no processo de síntese, como mostra a Tabela 2.3 (ROLLMANN, 1984).

A relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no gel, é essencial na definição da composição final da zeólita. Propriedades como estabilidade térmica e resistência a ácidos, por exemplo, importantes para o sucesso da zeólita como catalisador, são

beneficiadas com o aumento dessa razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Por outro lado um aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ implica também em uma diminuição do conteúdo de Al na zeólita. Esta diminuição resulta num conseqüente decréscimo do teor de cátions de compensação, fazendo com que a zeólita com uma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mais elevada tenha uma capacidade de troca iônica menor, o que a torna menos adequada para os processos de adsorção ou troca iônica (SZOSTAK, 1989).

Tabela 2.3 - Efeito das variáveis no produto final da síntese (NEWSAM et al. 1988).

Composição da mistura reacional (Razão Molar)	Influência
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Composição da estrutura
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Taxa e mecanismo de cristalização
OH^-/SiO_2	Grau de oligomerização dos silicatos
Cátions inorgânicos/ SiO_2	Estrutura, distribuição de cátions
Aditivos orgânicos/ SiO_2	Estrutura, conteúdo de alumínio na estrutura

No caso da zeólita Beta, uma maior relação de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no gel causa uma diminuição tanto na taxa de crescimento como no número de cristais produzidos, isto implica que também, a taxa de nucleação diminui ao aumentar esta relação (CAMBLOR, et al. 1991). O longo tempo de cristalização dos géis (com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$), não é um efeito de baixas taxas de nucleação e crescimento do cristal mas do tempo mais longo para o rearranjo do gel. A alta viscosidade desse gel comparada com outras com maiores razões de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, pode explicar este efeito.

HARI et al. (1996), realizaram a síntese da zeólita Beta com alta relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 900$ por uma técnica de conversão de gel seco. Através dessa técnica todos os reagentes foram misturados e aquecidos até 353K sob agitação. O gel seco foi moído até virar um pó e colocado numa autoclave especial onde água foi despejada no fundo como fonte de vapor. A cristalização do gel seco foi executada na presença de vapor a 453K e pressão

autógena por 3 a 6 dias. Nenhuma cristalização aconteceu sem o vapor de água na autoclave. Isso indica, segundo os autores, que a água é essencial para a cristalização da zeólita Beta. Com 72 horas de cristalização foi obtida a zeólita Beta altamente cristalina, com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ variando de 30 até 900, entretanto, após 120 horas de cristalização apareceram ZSM-5 e cristobalita também como fases cristalinas.

2.8 - Direcionador

Considera-se um íon ou molécula neutra, como um direcionador da estrutura ou agente orientador do cristal se, após a sua adição à mistura reacional, a cristalização de uma estrutura zeolítica específica for induzida a qual não seria formada na ausência do direcionador (SZOSTAK, 1989). Os direcionadores são empregados, principalmente, na síntese de zeólitas ricas em Si (GIANNETTO, 1990).

O mecanismo exato pelo qual o direcionador atua, não foi ainda, completamente compreendido. Supõe-se que a estrutura da zeólita cresça ao redor do direcionador e, desta forma, estabilize certas estruturas porosas ou sub-unidades (SZOSTAK, 1989).

LOK et al. (1983), propõem que durante a síntese de zeólitas, tanto a química do gel como as espécies orgânicas orientadoras, tem uma grande influência na formação de uma dada estrutura; contudo o agente direcionador opera somente quando a química do gel é apropriada para ele.

Não há uma relação de especificidade estrita entre o direcionador e a estrutura obtida. Observa-se, apenas, que algumas estruturas exigem a presença de um determinado aditivo orgânico para serem formadas, outras são sintetizadas por mais de um aditivo e pode gerar mais de uma estrutura (BARRER, 1981).

Dentre os possíveis efeitos do aditivo orgânico na estrutura reacional, ele pode (SZOSTAK, 1989):

- comportar-se como um agente direcionador de estrutura;

- agir como modificador da mistura reacional, resultando na formação de estruturas com relação Si/Al maior que a obtida em sua ausência;
- interagir quimicamente, com outros componentes da mistura reacional, alterando as características desta;
- Interagir fisicamente, com outros componentes da mistura reacional, de modo a alterar a solubilidade de várias espécies, características do envelhecimento, propriedades térmicas e de transporte, bem como, tempo de cristalização.

Como as zeólitas cristalizam-se em condições hidrotérmicas, em geral altamente básicas, a capacidade do composto orgânico adicionado à mistura reacional de se manter intacto durante o curso da cristalização, é uma consideração a se levar em conta, ao se julgar o seu papel como um direcionador.

Muitas espécies, usadas na síntese de numerosas estruturas, são instáveis nas condições de síntese, decompondo-se durante o aquecimento. Por conseguinte, torna-se difícil determinar se o aditivo orgânico ou seus produtos de decomposição estão influenciando o curso da cristalização nesses sistemas (ROLLMANN, 1984).

CAULLET et al. (1992), efetuaram síntese da zeólita Beta na ausência de cátions alcalinos, utilizando F^- como agente mineralizante, e duas moléculas orgânicas: 1,4 – Diazobiciclo - 2.2.2 octano e metilamina, como direcionadores. A obtenção desta zeólita se deu numa faixa limitada de Si/Al, entre 9 e 22. O tamanho de partícula obtido foi bem maior que usando TEA^+ como direcionador, entre 2 e $3\mu m$.

2.9 – Cristalização: nucleação e crescimento

As curvas de cristalização das zeólitas, onde se representa a cristalinidade do sólido obtido, ou mais corretamente, o rendimento da zeólita (massa de zeólita por massa por massa de mistura reacional) frente ao tempo de cristalização, são tipicamente sigmóides como está sendo mostrada na Figura 2.4. Nela se observam de forma geral, três zonas: um período de

indução, um período de alta velocidade de cristalização e um período que essa velocidade diminui até chegar a zero. Este último se relaciona com o consumo de alguns dos nutrientes de Si e Al na solução. Os outros dois estão relacionados com o mesmo processo e ocorrem simultaneamente, no decorrer do tempo: nucleação e crescimento. (FERNÁNDEZ e PARIENTE, 1992;). A etapa inicial de nucleação é considerada a mais crítica, é ela que determina o tipo de estrutura que vai ser cristalizada (PARIENTE, 1995).

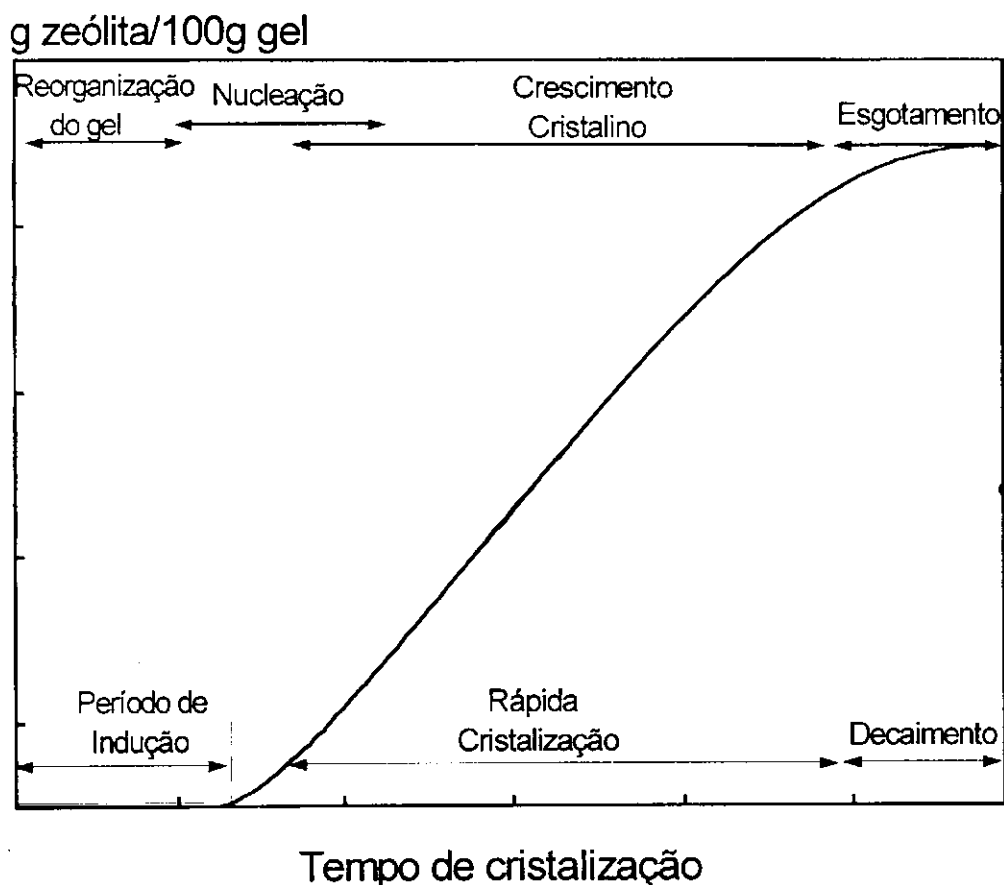


Figura 2.4 – Curva típica de cristalização de zeólitas

Em relação ao mecanismo de formação de zeólitas, é aceita, atualmente, a segunda teoria, na qual os processos de nucleação e crescimento cristalino de zeólitas ocorrem na fase líquida, ou na interface entre esta e o sólido amorfo, estando envolvido, neste processo, um mecanismo de

transporte de nutrientes, desde a fase amorfa e a cristalina através da dissolução (GUTH e CAULLET, 1986;).

2.9.1 – Tempo de Indução

Durante o período inicial de cristalização, ocorrem modificações químicas no meio reacional, ainda não satisfatoriamente, explicadas. Especula-se sobre a formação de ânions de aluminossilicato organizados (como unidades secundárias), surgimento de estruturas com alguma organização (DUTTA et al. 1987), estabelecimento de equilíbrio químico entre as fases sólida e líquida (ZHDANOV e SAMULEVICH, 1980; FAHLKE et al. 1987), efeito de cátions direcionadores (BARRER, 1981).

Nesse período, ocorre o início da etapa de nucleação com participação da solução. Tal nucleação é o fenômeno através do qual aparecem em um meio de cristalização, núcleos viáveis de formar pequenos agrupamentos cristalinos sobre os quais, o crescimento ocorre espontaneamente. Para que isso ocorra, esses núcleos têm que ter um tamanho igual ou superior a um certo valor crítico, cujo número depende das condições específicas das sínteses. A nucleação pode ser classificada como primária e secundária (THOMPSON et al. 1989).

Na categoria de nucleação primária incluem-se a nucleação homogênea a partir da solução e a nucleação heterogênea, sobre superfícies adicionadas ao meio reacional, ambas causadas por supersaturação na solução.

A nucleação secundária ocorre na presença de um material (superfície) cristalino no meio. Nos sistemas zeolíticos, ela pode se apresentar de duas formas: incubação inicial, quando as sementes são cristais que sofrem desagregação térmica ou mecânica; e a germinação policristalina, quando os núcleos surgem sobre a superfície dos cristais, fenômeno associado à supersaturação.

2.9.2 – Crescimento Cristalino

Ao contrário da etapa de indução, onde as espécies presentes são de difícil caracterização e identificação, o advento da cristalinidade facilita

sobremaneira essa tarefa. Em conseqüência tal etapa é mais estudada e mais bem compreendida na síntese de zeólitas (SUBOTI, 1989; e ZHDANOV e SAMULEVICH, 1980).

O crescimento cristalino é, fisicamente, limitado pelo consumo dos nutrientes da mistura reacional. Desta forma, ao se converter, quase totalmente, a fase amorfa em cristalina, a taxa de crescimento é retardada e atinge-se o fim da reação (ZHDANOV e SAMULEVICH, 1980; KACIREX e LECHERT, 1976).

A fase zeolítica, assim obtida, pode ser isolada, se o sobrenadante for removido; caso contrário, a reação evolui no sentido da obtenção de uma outra fase mais estável, conforme a regra de Ostwald (GAMERO et al., 1984).

2.10 - Reforma Catalítica

A reformação térmica é praticada, em muitas refinarias, com o único objetivo de elevar o índice de octano das naftas de destilação diretas ou das próprias gasolinas naftênicas de baixo poder antidetonante. Todavia, tendo-se em vista a incontornabilidade das reações que ocorrem na reformação térmica, conducente à produção de excessiva quantidade de gases, bem como de coque, este método de conversão, além de pouco econômico, envolve também limitações quanto ao índice de octano do produto reformado. Com o propósito de contornar esses inconvenientes da reformação térmica, desenvolveu-se nos últimos anos vários processos de reformação catalítica (SZOSTAK, 1989).

A reforma catalítica tem por principal objetivo a conversão de óleos relativamente pesados em gasolina, e apresenta várias vantagens sobre o primeiro método, dentre elas a de ~~proporcionar maiores~~ proporcionar maiores rendimentos de gasolina, cujas características antidetonantes e de estabilidade química são notavelmente superiores (SZOSTAK, 1989).

A expressão "atividade do catalisador" é empregada para exprimir o grau em que um catalisador responde a um determinado grupo de condições específicas, cuidadosamente controladas, de um teste padronizado (SZOSTAK, 1989).

Segundo GARRALON et al. (1998), uma das mais importantes características de qualquer processo de reformação catalítica, e que inclui diretamente no custo da operação e na complexidade do equipamento, é o próprio catalisador. Este, segundo os mesmos autores, deve apresentar três características principais, a saber:

- *seletividade*, isto é, a propriedade de promover as reações desejadas de desidrogenação e isomerização, e, ao mesmo tempo, controlar o craqueamento;
- *estabilidade*, ou seja, manter a desejada relação de rendimento/índice de octano durante um tempo relativamente longo;
- *resistência*, isto é, a capacidade de realizar o serviço previsto, nas mais variadas condições normais de operação da instalação.

2.10.1 - Catalisadores Bifuncionais

Catalisadores bifuncionais são aqueles que apresentam dois tipos de sítios ativos, ou seja, possuem sítios metálicos, cuja função é *hidrogenar/desidrogenar* e sítios ácidos, cuja principal função é craquear ou isomerizar (por exemplo, metais suportados em zeólitas ácidas).

- *Hidrogenação/desidrogenação*

Além dos sítios ácidos, é necessário introduzir um segundo tipo de sítio que funciona como centro ativo para a reação de hidrogenação. Um grande número de compostos pode ser introduzido nas zeólitas para funcionar como centros ativos: (i) metais nobres (Pd, Pt...), (ii) metais de transição (Ni, Co...), (iii) óxidos metálicos (ZnO, CuO, NiO...), sulfetos metálicos (NiS, Co/MoS), e complexos metálicos. Estes componentes podem ser introduzidos por métodos que incluem: mistura física do componente, impregnação da zeólita, troca iônica e adsorção (NAGY et al. 1998).

Nos anos 60 foram iniciadas pesquisas que mostraram a alta atividade de catalisadores zeolíticos na isomerização, principalmente daqueles à base de zeólita Y e de modernita com incorporação de um metal nobre (CARVALHO et al. 1996).

A atividade de catalisadores bifuncionais de isomerização à base de zeólitas depende de vários fatores, dentre eles, o método de deposição do metal (CARVALHO et al. 1996).

Numerosos processos industriais de refinação e petroquímicos empregam catalisadores bifuncionais. Estes catalisadores são utilizados em reações de: (GIANNETTO et al. 1995; LE PAGE, 1978 e GIANNETTO et al. 1994).

- eliminação de heteroelementos (hidrotratamento);
- ruptura de enlaces C-C (hidrocraqueamento, desparafinamento);
- rearranjos (isomerização do corte aromático C₈, reforma);
- Desidrociclo-oligomerização (aromatização de parafinas).

2.10.1.1 – Troca Iônica

A propriedade de troca iônica nas zeólitas minerais foi descoberta há mais de 100 anos atrás. A primeira utilização foi o abrandamento de águas industriais e domésticas por meio da utilização da zeólita, que recebia o nome de “Permutita” (SHERMAN, 1984).

Com o aparecimento das resinas orgânicas trocadoras de íons a utilização das zeólitas foi abandonada, devido à performance técnica destas resinas ser superior, principalmente com relação ao ciclo de regeneração e a instabilidade das zeólitas por períodos prolongados de tempo fora da faixa de pH 5-10. Como resultado, as principais aplicações industriais e laboratoriais nesta área foram baseadas nas resinas orgânicas (TOWNSEND, 1986).

Passou-se então a utilizar somente a capacidade de troca iônica (capacidade de trocar total ou parcial seus cátions de compensação) nas zeólitas, a fim de se modificarem as suas propriedades para posterior aplicação nos processos de adsorção e/ou catálise. O uso significativo da zeólita como trocadora iônica só ocorreu recentemente, com o desenvolvimento de novas aplicações industriais, como a descoberta de novas jazidas minerais e com o aumento acentuado dos processos de síntese das zeólitas (GROFFMAN et al. 1992).

Uma das características mais importantes das zeólitas é a capacidade de trocar parcialmente ou totalmente seus cátions de compensação, geralmente Na e K, por outros cátions. Essa troca conduz a modificações muito importantes na acidez e na capacidade de adsorção e na estabilidade térmica. Entretanto, as zeólitas sódicas e potássicas são inativas em reações de catálise ácida, as zeólitas protônicas e as trocadas com metais alcalinos terrosos e metais de terras raras apresentam uma grande atividade catalítica.

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/Al. A capacidade é expressa em número de cátions por unidade de massa ou volume, disponível para troca.

A Figura 2.5 mostra a troca iônica nas zeólitas que ocorre pela substituição direta dos cátions de compensação, como o sódio que neutraliza a carga negativa que aparece associada aos íons de alumínio tetracoordenados da estrutura zeolítica, por cátions monovalentes da solução.

A água contendo íons de metais, por exemplo, pode passar facilmente através dos canais e neste processo os íons em solução podem ser trocados por íons da estrutura (DEROUANE e GABELICA, 1980).

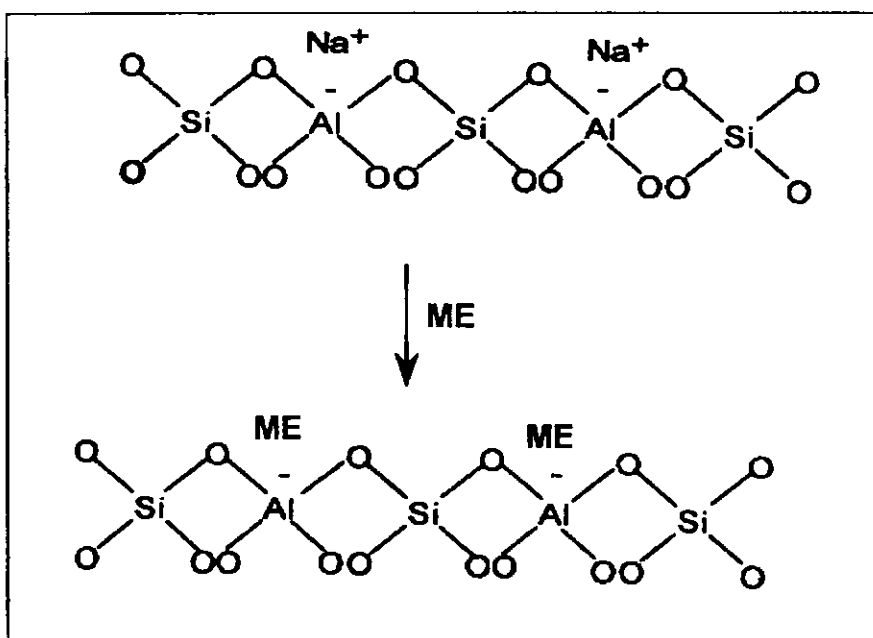


Figura. 2.5 - Processo esquemático de troca iônica nas zeólitas

O comportamento da troca iônica nas zeólitas depende dos seguintes fatores (MAES e CREMERS, 1975 e SHERMAN, 1984):

- Natureza das espécies catiônicas, o tamanho a carga e o grau de hidratação do cátion;
- Temperatura;
- Concentração das espécies catiônicas na solução;
- Espécies aniônicas associadas aos cátions em solução;
- Solvente empregado (na grande maioria dos casos a troca iônica ocorre em solução aquosa, embora alguns trabalhos tenham sido realizados utilizando-se solventes orgânicos);
- Característica da zeólita em questão.

A troca iônica nas zeólitas pode ser acompanhada por significativas alterações na estabilidade térmica, adsorção, seletividade, atividade catalítica e em outras importantes propriedades físicas (CREMERS, 1977).

2.10.1.2 – Preparação e Ativação de Catalisadores Bifuncionais

A literatura especializada é abundante em procedimentos de sistemas metal-zeólita. Entre os mais importantes tem-se: (CORDERO, 1995)

- Troca iônica.
- Impregnação.
- Adsorção em fase gasosa dos compostos **voláteis do metal**.
- Adsorção em fase líquida de compostos organometálicos.
- Incorporação de compostos de metal durante a síntese de zeólita.

De todos os procedimentos reportados, a troca iônica com íons de metal de transição, é sem dúvida o mais utilizado. Pois, possibilita obter uma elevada dispersão do metal a partir da redução dos íons de metal de transição trocados, o que faz desse procedimento uma via atrativa de preparação.

MINACHEV et al. (1976) e GIANNETTO et al. (1995), estudaram catalisadores preparados por troca iônica e indicaram que o estado dos metais introduzidos é fortemente influenciado pelas condições experimentais da troca.

Os cátions compensadores de carga e não pertencentes ao retículo estrutural ocupam posições definidas na estrutura da zeólita. (CORDERO, 1995).

O maior parte dos íons dos metais de transição é facilmente hidrolisável em solução básica, o que ocasiona, uma diminuição na atividade catalítica. Portanto, a troca de uma zeólita sódica pode vir acompanhada de uma precipitação do íon do metal sob a forma de hidróxido.

Para evitar a hidrólise dos íons do metal, causada por um pH básico da suspensão aquosa da zeólita, deve-se realizar a troca sob as seguintes condições: (CORDERO, 1995; GIANNETTO et al. 1995).

- Soluções muito diluídas (< 0,05 M).
- Elevada relação solução / sólido (> 5).
- Baixas temperaturas (~ 25° C).
- Utilização dos complexos estáveis dos cátions.
- pH relativamente baixo (5 – 7).

Os cátions mais comuns empregados para a introdução dos metais de transição na zeólita são os aminocomplexos de cada metal: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$. posto que estes íons se trocam com os cátions da zeólita, e o metal estará perfeitamente disperso microscopicamente na zeólita, sempre e quando os tratamentos posteriores não provoquem a sua migração. (RIBEIRO, 1980 e RIBEIRO et al. 1978). Não obstante, a difusão dos cátions a serem trocados para o interior dos cristais da zeólita pode ser mais lento que o processo de troca, em tais condições se obtém uma distribuição não homogênea do cátion, com concentrações elevadas nas proximidades da superfície externa do cristal. Este fenômeno pode ser corrigido fazendo uso da troca competitiva, em presença de um grande excesso de um cátion competidor, em geral o NH_4^+ , o qual provocará um deslocamento do equilíbrio para a esquerda. (RIBEIRO, 1980 e RIBEIRO et al. 1978).

2.10.1.2 - Métodos de Preparação de Catalisadores Bifuncionais

CHAO et al. (1997), estudaram uma zeólita Beta com sistemas de poros grandes e de força ácida mais baixa que a zeólita ZSM-5, foi sintetizada e utilizada para incorporar alumínio e gálio. O Ga também foi adicionado a zeólita Beta pelos métodos de impregnação e troca iônica. A natureza e a distribuição do Ga^{+3} na zeólita Beta foram caracterizadas por XPS e ^{71}Ga R.M.N. Foram obtidas $\text{NH}_4[\text{Si,Ga}]-\text{Beta}$ e $\text{NH}_4[\text{Si,Al}]-\text{Beta}$ das formas HNa, a troca foi realizada com uma solução de NH_4Cl a 70°C por 60 horas. O excesso de sal foi lavado com água deionizada até a remoção completa de íons Cl^- . Além da síntese hidrotérmica dois métodos foram usados para a preparação da zeólita Beta suportada com Ga. (1) impregnação incipiente ($\text{Ga/H}[\text{Si,Al}]-\text{Beta}$): $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ foi dissolvido em uma solução aquosa (10ml/g) com $\text{pH}=2,6-2,7$ e adicionado gradualmente a $\text{NH}_4[\text{Si,Al}]-\text{Beta}$ a uma temperatura de $80-100^\circ\text{C}$. O sólido resultante foi aquecido a 550°C com $1^\circ\text{C}/\text{min}$ e foi oxidado a 550°C por 5 horas sob fluxo de O_2 (100ml/min). (2) Troca iônica ($\text{GaNH}_4[\text{Si,Al}]-\text{Beta}$): colocou-se uma quantidade de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ em 100ml de água deionizada e acrescentou-se por gotejamento a 1g de $\text{NH}_4[\text{Si,Al}]-\text{Beta}$, a mistura resultante foi agitada por 4 horas a temperatura ambiente. O produto sólido foi lavado repetidamente com água deionizada e seco a 80°C . A amostra foi examinada por DRX em um difratômetro de pó com radiação $\text{K}\alpha$.

Como não foi observado em ambos $[\text{Si,Al}]$ e $[\text{Si,Ga}]-\text{Beta}$ através do DRX, efetuou-se a espectroscopia de R.M.N. para caracterizar o sólido. Os tetraedros de Al a ~ 54 ppm e o do Ga a ~ 156 ppm aparecem no ^{71}Ga ou ^{27}Al MAS do espectro de R.M.N. A incorporação dos átomos de Ga ou Al durante a síntese, pode residir, somente em algumas posições da estrutura. A razão Si/Al e Si/Ga foi determinada por deconvolução do espectro de ressonância magnética nuclear do ^{29}Si .

CARL e LARSEN, (2000), realizaram trocas iônicas com rutênio em zeólitas, Ru-Beta, Ru-Y e Ru-ZSM-5. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ foi trocado dentro das zeólitas Y, Beta e ZSM-5. Os resultados da troca com rutênio nessas zeólitas foram caracterizados por espectroscopia de RPE (Ressonância Paramagnética de elétrons) e foram testados na decomposição do N_2O . Para preparar as

amostras eles utilizaram a zeólita Beta (NH_4^+ -Beta, Zeolyst Inc.), ZSM-5 (NaZSM-5, Zeolyst Inc.) e a Y (na forma sódica sintetizada em laboratório conforme procedimento utilizado por ROLLMANN (1983), a troca foi realizada utilizando soluções diluídas de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$. Foram pesados 2,0g de zeólita onde foi adicionado 100ml de solução aquosa de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$ (0,01M para Beta e Y e 0,005 para a ZSM-5), que permaneceram sob agitação constante por 24 horas em temperatura ambiente. Após esse período, as amostras trocadas foram filtradas e lavadas com 1 litro de água deionizada e secos durante a noite em estufa a 363K. Os resultados mostraram que o sinal de RPE observado para Ru-Beta e Ru-Y foi nomeado integro para o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Um sinal similar não foi observado para o Ru-ZSM-5. Medidas de atividade catalítica indicaram que as zeólitas trocadas com rutênio usadas nesse estudo foram ativas para a decomposição do N_2O . Um sinal específico de RPE foi observado para o Ru-Y como o máximo de atividade catalítica.

GHENO et al. 2001, prepararam os catalisadores Ru/NaY e Ru/USY, utilizando a zeólita NaY como suporte, tratada a partir da zeólita LZ Y-54 da UOP ($\text{Si}/\text{Al}=2,6$). A zeólita HUSY EZ-190P, da Engelhard Corporation for Industry, contendo Si/Al na rede = 11 e Si/Al global = 6,1 foi modificada com solução 3 mol/L de NH_4NO_3 , para a obtenção da NH_4USY . A reação de troca foi realizada por 24 horas à temperatura ambiente e repetida por duas vezes. Esta amostra foi mantida em dessecador contendo NH_4Cl . O Rutênio foi encapsulado por troca iônica nas zeólitas NaY e NH_4USY utilizando-se uma solução aquosa de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (Strem Chemicals – 99%), com a finalidade de se obter 3% p/p de Ru. A troca foi feita durante 24 horas e à temperatura ambiente. Filtrou-se, lavou-se abundantemente com água deionizada e secou-se sob vácuo as amostras que foram mantidas em dessecador contendo NH_4Cl , antes de sua utilização.

Ativação dos catalisadores: a autoredução das amostras contendo rutênio foi realizada em um reator de quartzo, com fluxo de 100mL/min de gás de He a 2°C/min partindo da temperatura ambiente até 500°C e mantida nessa temperatura por cerca de 60 minutos.

Os resultados das análises de DRX das amostras Ru/NaY e Ru/NaY mostram que, após a ativação em He, a estrutura da zeólita apresenta uma cristalinidade similar aos suportes NaY e USY, e estes resultados são

consistentes na literatura. Os resultados de análise química para a amostra suportada em NaY mostram um aumento da razão Si/Al de 2,6 (NaY) para 3,0 (Ru/NaY) após o encapsulamento do Ru. As amostras suportadas em USY mostram um aumento da razão Si/Al de 5,4 (USY) para 9,4 (Ru/USY) após o encapsulamento do Ru.

RIBEIRO et al. (1982), estudaram a influência do teor de platina em catalisadores PtHY e PtHM. A amostra de PtHY foi preparada a partir de uma NaY (SAR = 4,75) com os seguintes tratamentos: troca iônica com NH_4NO_3 ; diluição com gel de alumina e extrusão; ultraestabilização a 773K por 4 horas; outra troca iônica com NH_4NO_3 até razão molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (NAR) igual a 0,04; troca iônica com $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ com competição com NH_4^+ , seguido por, calcinação sob fluxo de ar seco a 773K por 2 horas e redução a 723K por 2 horas em hidrogênio (30bar, 60 l/h).

A amostra de PtHM foi preparada a partir de uma Na mordenita (SAR=10) que sofreu os seguintes tratamentos: troca iônica com NH_4NO_3 até NAR=0,003; diluição a 33% com gel de alumina e extrusão; calcinação em ar seco por 4 horas e 773K; troca iônica com $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ com competição; calcinação sob ar seco a 773K por 2 horas, acrescido de 8 horas sob pressão de hidrogênio.

Eles observaram que a velocidade de isomerização de n-hexano aumenta rapidamente com o teor de metal até atingir um máximo.

YANG et al. (1990), avaliaram os métodos de impregnação e troca iônica na obtenção de Pt/NaY, através de RMN de ^{129}Xe . Foram preparadas 3 amostras por impregnação com uma solução 0,01M de H_2PtCl_6 , onde foi variado o tempo de impregnação, de evaporação e do tratamento a 343K sob 100% de vapor.

Foi observado que nas amostras obtidas por impregnação, a dispersão da platina aumentou com o tempo de impregnação e do tratamento com vapor. A amostra obtida por troca iônica, no entanto, apresentou dispersão maior e uma distribuição uniforme da platina no interior da zeólita.

A aglomeração de átomos metálicos, inicialmente com alta dispersão, a temperaturas elevadas, foi observada por vários autores (GALEZOT et al. 1975; BERGERET et al. 1981 e BERGERET et al. 1983) se deve à interação relativamente fraca entre o metal e a rede zeolítica. Para aumentar a

estabilidade térmica de fases metálicas no interior de zeólitas, normalmente são introduzidos cátions com alta densidade de carga para bloquear as pequenas cavidades ou para “ancorar” o metal a zeólita. Para tal utilizam-se íons tais como: Fe^{3+} ; Cr^{3+} ; La^{3+} ; Ce^{3+} (SACHTLER, 1992).

JORDÃO et al. 2000, usaram uma zeólita HUSY comercial (Engelhard), com razão Si/Al=6 e 11, global e de rede respectivamente. Para a dispersão dos metais nesta zeólita, utilizou-se o método de troca iônica competitiva com o cátion amônio, utilizando seus complexos amoniacaís: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ e $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Eles observaram que para os sistemas contendo um total de 1% metal, a presença de uma baixa quantidade de metal nobre no catalisador bimetálico (10% Pt ou 40% Pd) promove um significativo aumento na atividade do catalisador, quando comparado aos que contêm somente Ni ou Cu. Os sólidos contendo diferentes proporções de Ni e Pt foram submetidos à calcinação por 2 horas a 500°C sob fluxo de ar sintético.

A programação da taxa de aquecimento da temperatura ambiente até 1000°C a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ foi controlada por um controlador de temperatura conectado ao forno e o acompanhamento do consumo de H_2 foi registrado em um microcomputador. Os resultados mostraram que todos os sistemas bimetálicos estudados apresentaram comportamentos semelhantes quando comparados ao sistema monometálico, no qual o metal nobre Pt ou Pd auxiliou na redução dos metais Ni e Cu, de acordo com cada sistema.

SALGADO et al. (2001), investigaram catalisadores de Pd e Mo suportados em HZSM-5 na reação de redução de NO em presença de etanol. Preparou-se o catalisador de Pd/HZSM-5 usando uma zeólita HZSM-5 comercial da Degussa, (SAR=17,18) pelo método de troca iônica, utilizando uma solução de nitrato de tetraminopaládio, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, utilizando-se 20cm^3 de solução por grama de zeólita. A zeólita foi inicialmente calcinada a 600°C , por 4 h. A troca foi realizada a 80°C por 24 horas, e sob agitação constante. A síntese do catalisador Mo/HZSM-5 foi realizada por impregnação úmida, usando uma solução aquosa de heptamolibdato de amônio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A impregnação foi executada sob agitação por 24 horas, a temperatura ambiente. Para eliminar o excesso de água foi feito vácuo a 90°C . O catalisador Pd-Mo foi preparado partindo-se do catalisador de Pd, após sua secagem e calcinação, sendo o molibdênio adicionado conforme descrito

anteriormente. Os sólidos preparados foram secos em estufa a 110°C por 18 h e em seguida calcinados sob fluxo de ar, com uma vazão de 300cm³/min e taxa de aquecimento de 0,5°C/min, até 500°C por 2h. Os teores de Pd e Mo nos catalisadores monometálicos foram 0,95 e 2,4% (p/p) respectivamente. Para o catalisador Pd-Mo os teores atingiram os valores de 0,67% de Pd e de 2,5% de Mo.

Os resultados da TPD de NO mostrou que a introdução do Mo ao catalisador de paládio favorece a decomposição do NO, tornando-o bastante seletivo ao N₂. O óxido de molibdênio parcialmente reduzido seria a espécie que promoveria a formação de N₂, através da reação de oxidação do NO pelo oxigênio presente no óxido. A presença de Mo nos catalisadores parece promover um aumento na formação de acetaldeído, formado a partir da desidrogenação do etanol. O etanol sofre desidratação em etileno e água sobre os sítios ácidos da zeólita em todos os catalisadores estudados. A decomposição do etanol em CO, CH₄ e H₂ também foi verificada a alta temperatura. A baixa temperatura apenas CH₄ e H₂ são formados, juntamente com o CO₂. O catalisador de molibdênio, apesar de pouco ativo, foi altamente seletivo ao N₂. Os resultados do teste catalítico também mostraram que o catalisador Pd-Mo é seletivo para a formação do CO₂ a alta temperatura.

CORRÊA et al. (2000), avaliaram o uso de zeólitas como suporte em catalisadores de HTS (High Temperature Shift), de modo a desenvolver sistemas com alta área superficial e alta estabilidade. Foi observado o desempenho dos catalisadores, sob condições operacionais mais severas que as industriais, foram também conduzidos alguns experimentos, usando diferentes quantidades de vapor.

Foram preparados dois tipos de amostras: (1) Fe-MCM-41 e (2) Fe-ZSM-5 que foram comparadas com um catalisador à base de óxido de ferro, não suportado, preparado com hematita. Os catalisadores foram obtidos pela impregnação do precursor, ZSM-5 da Zeolyst (Si/Al=25) e MCM-41, preparado sob condições hidrotérmicas, com uma solução de Fe(NO₃)₃ 1mol/l, seguida da secagem a 110°C e calcinação a 550°C, sob fluxo de ar por 12 horas. Os sólidos foram caracterizados por análise química, DRX, TPR, medida de área superficial e tamanho de poros.

Os difratogramas de raios-X mostraram que a estrutura das zeólitas não foi alterada devido à impregnação e calcinação. A partir dos experimentos de TPR, observou-se que o ferro suportado na ZSM-5 apresentou dificuldade em se reduzir. Todos os catalisadores foram ativos para a reação de HTS. O catalisador Fe-ZSM-5 foi menos ativo que o catalisador Fe-MCM-41, provavelmente devido ao menor caráter hidrofóbico da ZSM-5, em comparação a MCM-41 ($\text{Si/Al} = \infty$) e à menor retutibilidade do Fe^{+3} na ZSM-5, a um sistema de poros pequenos. Todos os catalisadores foram menos ativos que aqueles à base de hematita, o que pode ser atribuído ao menor número de sítios ativos dos primeiros, em relação ao último.

BIDART et al. 2001, utilizou a zeólita NaY ($\text{Si/Al}=2,8$; área BET=728m²/g) fornecida pela PETROBRAS. Eles Conduziram a troca à temperatura ambiente, deixando-se a zeólita sob agitação constante com uma solução de sulfato férrico 0,4 mol/L. O percentual de ferro na zeólita trocada foi de 7% e foi determinado por espectroscopia de absorção atômica.

TZOU et al. 1986, demonstraram que íons Fe^{2+} podem atuar como “âncora química” para platina em sistemas Pt/FeNaY uma vez que estes íons interagem com a matriz zeolítica e com a platina. Foram preparadas amostras de PtFeNaY com teores de ferro variando de 0,07 a 2,92% e de platina na faixa 7-9%. Nas amostras calcinadas e reduzidas a 823K, foi observado que a dispersão da platina aumenta com o aumento do teor de ferro. As amostras calcinadas e reduzidas a 633K apresentam valores de dispersão da platina, próximos de 100%. Quando estas amostras foram submetidas a um tratamento a 773K, sob fluxo de hidrogênio, sua dispersão foi reduzida, sendo que nas amostras com maiores teores de ferro essa redução foi menos acentuada. Isto indica que os íons Fe^{2+} estão fixando as partículas de platina, impedindo sua migração e posterior coalescência.

O efeito da introdução de um íon metálico não redutível (Fe^{3+} ; La^{3+} ; Ca^{2+}) em sistemas PtNaY sobre a formação de partículas de platina foi estudada por TZOU et al. 1988. Amostras de NaY foram trocadas com Fe^{3+} ; La^{3+} ; Cr^{2+} , e depois calcinadas a 673K por 12 horas com um aumento lento da temperatura (em 12 horas) até este patamar. Após este tratamento as amostras foram trocadas com Pt^{2+} , calcinadas e reduzidas. A calcinação foi realizada a 633,

773 ou 823K, com taxa de aquecimento de 0,5K/min, por 2 horas sob fluxo de oxigênio (1000ml/min) para evitar redução prematura da platina.

Através de TPR (Temperatura Programada Reduzida), foi observado que a temperatura de redução aumenta com o aumento da temperatura de calcinação, indicando uma migração da platina para as cavidades sodalitas. Para as amostras previamente trocadas com Fe, observa-se uma maior facilidade de redução e a formação de partículas de platina com maior dispersão. Para os outros cátions, o comportamento do catalisador na redução foi similar ao da PtNaY. Esta maior facilidade de redução foi explicada pela migração preferencial de íons Fe^{3+} para o interior das cavidades sodalitas, bloqueando o acesso da platina. Estas posições tendem a ser ocupadas por íons de maior densidade de carga considerando a alta densidade de carga negativa em torno dos prismas hexagonais.

CORRÊA e MOTA, (2001), submeteram uma zeólita NaY (Si/Al=2,6) à troca iônica de forma a ter 25% de seus íons Na^+ trocados por cátions Ag^+ , Cu^{+2} e Fe^{3+} . As trocas foram efetuadas a temperatura ambiente, agitando-se uma suspensão da zeólita em uma solução contendo a quantidade desejada do sal correspondente (AgNO_3 , CuSO_4 e FeCl_3) por 18 horas. Após esse tempo, a zeólita foi filtrada, lavada com excesso de água deionizada e seca em estufa. Observando as análises químicas eles mostraram que as trocas foram eficientes, dando uma variação de cerca de 2% do valor desejado, consistente com as incertezas do preparo e das análises.

ANUNZIATA et al. 2001, incorporou In na zeólita Beta através de uma troca iônica em fase líquida, onde foi preparada uma solução aquosa de InCl_3 com NH_4 -Beta (em quantidades necessárias para incorporar um átomo de Índio por cada átomo de Alumínio) a troca foi efetuada a 80°C durante 24 horas sob agitação magnética. Posteriormente a amostra foi filtrada e calcinada a 500°C durante 12 horas. Para o caso da zeólita In-H-Beta, as análises de TPD (Termodessorção Programada), mostram que a máxima velocidade de perda de massa se alcança aos 325°C para a amostra NH_4 -Beta e aos 278°C para a amostra de In- NH_4 -BEA, confirmando que a incorporação de In favorece a dessorção de íons amônios ligados a rede da zeólita.

SILVA et al. 2001, visando determinar as alterações na fase metálica pela adição de Re e as modificações das propriedades ácidas no suporte,

utilizaram uma zeólita Y na forma sódica como material de partida com SAR = 5,1. Os catalisadores foram preparados por troca iônica. A solução do sal de platina $Pt(NH_3)_4Cl_2$ foi adicionado lentamente, durante 6 horas a 80°C. Ao término da adição, a suspensão foi resfriada até a temperatura ambiente, mantendo-se a agitação constante por mais 20 horas. A suspensão foi filtrada e lavada com água deionizada a temperatura de 60°C até a eliminação de íons cloretos nas águas de lavagem. Após este procedimento o catalisador foi seco em estufa por 24 horas a 120°C.

Observando as composições químicas dos catalisadores obtidas por fluorescência de raios-X, constatou-se que, com as incorporações da platina e do rênio não houve modificação na razão Si/Al. Quanto ao teor de sódio, observou-se uma pequena diminuição em relação a zeólita de partida. O teor de Pt foi de 1% nos dois catalisadores e o de Re de 0,7%. Por fisissorção de N_2 , verificou-se que a área específica foi pouco alterada, o mesmo aconteceu com os volumes de micro e mesoporos. Os resultados mostraram ainda que a estrutura da zeólita não foi alterada pela incorporação dos metais. Na análise de DRX, pode-se observar pelos difratogramas que a adição de Pt e Re não alterou as intensidades relativas dos picos em relação ao material de partida. Não foi detectada a perda de cristalinidade da zeólita.

RIBEIRO et al. 1999, realizaram o estudo de troca iônica utilizando tanto a Zeólita Beta comercial "valfor", como as zeólitas já sintetizadas em laboratório, não calcinadas na forma sódica.

Foram realizadas trocas nas zeólitas Beta utilizando soluções de acetato de amônio (CH_3COONH_4) a variadas concentrações e a diferentes tempos de troca, sob agitação constante de 4rpm, com uma temperatura de 25°C.

Após a troca, foram realizadas análises de sódio por fotometria de chama e foi observado que a troca foi eficiente para o tempo de 4 horas a temperatura ambiente.

2.11 - Caracterizações

2.11.1 – Análise Química por Fotometria de Chama

A fotometria de chama é uma forma particular de espectrometria de emissão (VOGEL et al. 1981), em que a excitação é produzida dentro do ambiente relativamente estável e controlável de uma chama; os elementos metálicos são excitados dentro da chama, pela alta temperatura, a ponto de emitirem luz. Essa luz é radiada em comprimentos de onda bem definidos, específicos para cada elemento (nesse caso, para o sódio: 589,6nm).

Para isolar esses comprimentos de onda característicos do elemento que se quer determinar, usa-se preferencialmente para fotômetros de chama, filtro ótico de faixa passante muito estreita, normalmente filtros de interferência.

A parte crítica dos fotômetros de chama é a própria chama. São as suas condições de estabilidade que condicionam a estabilidade e reprodutibilidade das medidas. A chama adequada (estequiométrica) é obtida quando se tem uma proporção correta entre combustível e comburente.

2.11.2 – Análise Química por Espectrofotometria de Absorção Atômica

O princípio fundamental da espectroscopia de absorção atômica apóia-se nos átomos de estado fundamental (não excitados) que são capazes de absorver a energia radiante dos seus comprimentos de onda de ressonância específicos, que é, em geral, o comprimento de onda da radiação que os átomos emitiram se fossem excitados no estado fundamental a um estado excitado. Portanto, se a luz do comprimento de onda de ressonância for passada através de uma chama que contenha os átomos em questão, uma parte da luz será absorvida e a extensão da absorção será proporcional ao número de átomos no estado fundamental presente na chama (VOGEL et al. 1981).

2.11.3 - Difração de raios-X

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica que permite o estudo da estrutura de um sólido a nível atômico. A rede cristalina fornece um máximo de intensidade de difração para um comprimento de onda de sinal monocromático λ , apenas para ângulos de incidência específicos.

A análise por difração de raios-X, aplicada na caracterização de sólidos, cumpre o importante papel de informar qualitativa e quantitativamente sobre a estrutura e as fases cristalinas numa amostra. Esta técnica pode, também, ser usada para determinar expansões ou contrações da rede da zeólita a partir da medida da posição de picos selecionados. O tipo de cátion trocado, também pode provocar variações na posição dos picos no difratograma de raios-X (GARRALON,1998), embora este método não seja suficiente para demonstrar o tipo de substituição isomórfica.

2.11.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura é amplamente utilizado devido ao seu alto poder de resolução, da ordem de 3nm e a sua considerável profundidade de foco, que chega a ser 300 vezes maior que o microscópio óptico.

O microscópio eletrônico de varredura explora a superfície da imagem ponto por ponto. Seu funcionamento se baseia em percorrer a amostra com um feixe muito concentrado de elétrons, de forma parecida com a varredura de um feixe de elétrons na tela de um aparelho de televisão. Os microscópios eletrônicos de varredura podem ampliar os objetos 100 mil vezes ou mais. Esse tipo de microscópio é muito útil porque, ao contrário dos TEM ou dos microscópios ópticos, produz imagens tridimensionais realistas da superfície do objeto.

Com o advento da Microscopia Eletrônica, abriu-se um largo campo na caracterização de sólidos. Esta técnica apresenta a vantagem de se obter uma

imagem real da amostra, com grande aplicação e alta resolução (PERRONE, 1965).

Como as zeólitas são formadas por microcristais de dimensões da ordem de micros (μm) ou menores, através da imagem ampliada é possível identificar outras fases presentes, assim como, determinar a morfologia e distribuição dos tamanhos das partículas da zeólita.

2.11.5 – Microanálise por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX)

O equipamento de EDX, geralmente vem acoplado a um microscópio eletrônico. O feixe de elétron no microscópio tem a energia suficiente para excitar pequenas regiões localizadas no material em estudo, provocando a emissão de raios-X característicos, provenientes das transições eletrônicas entre os principais níveis atômicos dos elementos da tabela periódica.

A integração das informações provenientes desses sinais de raios-X, permite conhecer as propriedades dos materiais, tal como a composição química do material, por exemplo (ESQUIVEL, 2001)

2.11.6 – Análise Térmica (ATG e ATD)

A análise térmica vem sendo muito utilizada em várias áreas científicas na caracterização de sólidos, pois possibilita uma avaliação rápida das mudanças ocorridas quando materiais de diferentes naturezas são submetidos a variações de temperatura (RIVES, 2000).

Na análise termogravimétrica (ATG), a variação de massa de uma determinada amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo. Um gráfico de massa ou da percentagem de massa como função da temperatura é chamado de curva termogravimétrica (curva TG).

A análise térmica diferencial (ATD) é uma técnica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Estas medições de temperatura são diferenciais, pois se registra a diferença

entre a temperatura de referência T_r , e a da amostra T_a , ou seja ($\Delta T = T_r - T_a$), em função da temperatura ou do tempo. A curva ATD é obtida através do gráfico de ΔT em função do tempo ou da temperatura do processo, na qual são visualizados dois picos: um para baixo, que corresponde a um processo endotérmico, e outro para cima que corresponde a um processo exotérmico.

Através de ATD pode-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelamento, inversões da estrutura cristalina) ou reações de desidratação, dissociação, decomposição, óxido-redução, etc. capazes de causar variações de calor. Em geral, transições de fases, com a fusão, dessorção, desidratação, redução e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos ($\Delta H > 0$), enquanto que cristalizações, adsorção, oxidações, algumas reações de decomposição (degradação oxidativa, óxido-redução, estado sólido) produzem efeitos exotérmicos ($\Delta H < 0$) (ARAÚJO, 2001).

THOMPSON et al. (1989), percebeu que na zeólita Beta, contendo unicamente Si e Al, é possível diferenciar por ATD/ATG quatro regiões de perda de peso, que são apresentadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Regiões de temperatura e perda de massa por análise térmica com fluxo de ar na zeólita Beta

Região	T (°C)	Processo	Efeito
I	25-220	Endotérmico	Desidratação
II	220-350	Exotérmico	Oxidação do TEAOH ocluído
III	350-500	Exotérmico	Oxidação do TEA ⁺ que compensa o Al
IV	500-700	Exotérmico	Oxid. dos produtos da decomposição do TEA ⁺

Estima-se que o processo da região II, esteja relacionado com a oxidação do TEAOH ocluído nos canais e com os cátions TEA⁺, que compensam defeitos da rede em forma de grupos SiO⁻, admitindo-se que as regiões III e IV, são geradas pela decomposição oxidativa de espécies de tetraetilamônio.

CAPÍTULO III

03 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Síntese da Zeólita Beta

Todas as sínteses foram realizadas à temperatura de cristalização constante de 130°C.

Foram realizadas sínteses com relações molares $TEA_2O/Al_2O_3=12,5$, utilizando hidróxido de tetraetilamônio, como direcionador, com 4 dias de cristalização.

A síntese, na forma sódica da zeólita Beta, foi realizada baseada no procedimento utilizado por CAMBLOR (1991), efetuando-se porém, sem agitação das autoclaves, durante o período de cristalização.

3.1.1 - Reagentes

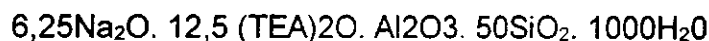
Foram utilizados os seguintes reagentes:

- Sílica amorfa aerogel, marca AEROSIL 200 (Degussa);
- Aluminato de sódio, 54% Al_2O_3 , 41% Na_2O em peso, fórmula: $NaAlO_2 \cdot 0,125 Na_2O \cdot 0,025H_2O$ (Riedel-de-Haen);
- Hidróxido tetraetilamônio (TEAOH) 20% aquoso (Sigma);

As quantidades de reagentes foram adicionadas de tal forma a se obter, após a síntese, cristais de zeólita com a relação molar TEA_2O/Al_2O_3 e Na^+/SiO_2 12,5 e 3,1 respectivamente.

3.1.2 – Composição Molar do Gel

A composição molar da mistura reacional utilizada na síntese da zeólita Beta, está representada na seguinte equação:



3.1.3 - Preparação do Gel de Síntese

O gel reacional foi preparado a partir de quantidades determinadas dos reagentes conforme exemplo mostrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1.- Massa (g) de reagentes utilizados na preparação de 66g do gel reacional na síntese da zeólita Beta.

Reagente	Massa de Reagente (g)
H ₂ O	8,4702
NaCl	1,5144
NaAlO ₂	0,4884
TEAOH	47,7428
SiO ₂	7,7844

Obedecendo-se à seguinte metodologia: inicialmente, dissolveu-se o cloreto de sódio em toda a água empregada, na mistura reacional. Em seguida, foi dissolvido o aluminato de sódio na solução anterior. Posteriormente, adicionou-se o direcionador (TEAOH) e, por último, foi adicionada, lentamente, a sílica sob agitação cuidadosa com um bastão de vidro, obtendo-se ao final 66g de gel.

Este gel foi colocado em dois autoclaves e em cada um foi colocado, em média, 33g do gel. Em seguida foram colocados na estufa para a cristalização, a qual já se encontrava na temperatura de 130°C.

3.1.4 - Separação, Lavagem e Secagem

Ao término do tempo pré-estabelecido, os autoclaves foram retirados da estufa e resfriados em água corrente. As amostras, que se encontravam na forma de um sol, foram colocadas em cubetas e foi adicionado solução saturada de NaNO_3 quente para auxiliar a precipitação. As amostras foram centrifugadas para separar a solução sobrenadante. Em seguida os sólidos foram lavados com álcool e água e centrifugados até obter-se o pH da solução sobrenadante em torno de 8,0. Os sólidos foram secos em estufa a 130°C por um período de, aproximadamente, 3 horas. Ao final deste processo, a zeólita encontrava-se na sua forma sódica ($\text{Na-}\beta$), com o direcionador ocluído em seus poros. Depois de cada experimento, os recipientes de teflon foram lavados com solução de HF para evitar a contaminação com restos de zeólitas em experimentos sucessivos.

3.2 - Troca Iônica

Para o estudo da troca iônica utilizou-se a zeólita sódica sintetizada em laboratório, segundo procedimento descrito no item 3.1.3.

3.2.1 – Troca iônica com Ferro

Com as amostras na forma sódica e não calcinadas, foi adicionado à 2g de zeólita Beta, 20ml da solução de Nitrato de Ferro [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], sob agitação constante. Foram realizadas as trocas a 25°C por um período 4 horas, conforme procedimento adotado por RIBEIRO, (1999).

3.2.2 – Troca iônica com Rutênio

Também utilizou-se as amostras na forma sódica e não calcinadas, onde foi adicionado à 2g de zeólita Beta, 100ml da solução de Cloreto de Hexamino Rutênio [$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$] sob agitação constante. Foram realizadas as trocas a 25°C

por um período 24 horas, conforme procedimento adotado por CARL e LARSEN (2000).

Após a troca de cada material ser efetuada, este foi centrifugado, lavado com água destilada e novamente centrifugado, e o material resultante (zeólita β) foi acondicionado para análise.

Para a análise de sódio foi utilizado o fotômetro de chama que operou nas mesmas condições apresentadas na Tabela 3.2.

O resultado da análise em ppm de sódio, permite saber a quantidade de íon sódio presente nos poros da zeólita após a troca.

3.3 - Análises Químicas por Fotometria de Chama

Esta análise permite a determinação global do teor de sódio em zeólitas. A dissolução do material zeolítico foi feita em cadinhos de teflon, num banho de areia a 100-120°C. Para isso, a massa seca foi dispersa em 2ml de água destilada, adicionando-se 2ml de ácido fluorídrico 40% (HF) e posteriormente, 2 a 3 gotas de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) para evitar a perda de alumínio na forma de AlF_3 . A eliminação de SiF_4 e o excesso de HF ocorrem rapidamente. Após evaporação total em torno de 24 horas, foi efetuada a transferência da solução para um balão de 25ml. Com esta solução foi realizada análise de Na.

Para a análise química por fotometria de chama foi utilizado o fotômetro de chama que operou com as condições apresentadas na Tabela 3.2

Tabela 3.2 - Condições experimentais das análises químicas por fotometria de chama.

Condições	Sódio
Combustível	Butano
Oxidante	Ar
Comprimento de onda (nm)	589,6
Pressão	12,5-13,0 lb/pol ²

3.4 – Análise Química por Espectrofotometria de Absorção Atômica

O espectrofotômetro utilizado foi o GEMINI INTRALAB modelo H12/1475 que operou com as condições apresentadas na Tabela 3.3.

O resultado da análise em ppm de sódio permite obter a massa de sódio na amostra.

Tabela 3.3 - Condições experimentais das análises químicas por absorção atômica.

Condições	Sódio
Corrente da lâmpada (mA)	5
Combustível	Propano
Oxidante	Ar
Comprimento de onda (nm)	589,6
Faixa de operação (ppm)	0,5–2,0

3.5 – Difração de Raios-X

As amostras submetidas a DRX apresentavam-se na forma sódica e com o direcionador ocluído em seus poros. A identificação qualitativa do material foi feita observando a posição dos ângulos de difração 2θ e as distâncias interplanares dos picos característicos da zeólita Beta, comparando-os com os dados da literatura (SZOSTAK, 1989).

O equipamento utilizado foi o X'PERT MPD - Philips, as especificações utilizadas foram: radiação - $K\alpha$ do cobre, operando com tensão de 40KV e corrente de 40mA.

3.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico utiliza elétrons para iluminar um objeto. Como os elétrons têm um comprimento de onda muito menor do que o da luz, podem mostrar objetos com tamanhos inferiores.

As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, modelo XL30 EDAX, operando a 40KV, com ampliações de 10.000 e 25.000 vezes. Foram analisadas amostras na sua forma sódica e trocadas com ferro e rutênio.

3.7 – Microanálise por Dispersão de Energia de Raios-X

O equipamento de EDX utilizado para identificação dos componentes da zeólita, encontrava-se acoplado ao equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura (acima citado). O equipamento, possui um sistema exclusivo entre MEV e EDX combinados, que permite uma operação bastante fácil entre imagem e análise. Fornecendo dados do MEV e do EDX totalmente digitais.

3.8 – Análises Térmicas (ATD e ATG)

Foi usada a zeólita Beta contendo unicamente Si e Al, onde a amostra foi seca em estufa a 100°C, por duas horas. O equipamento utilizado foi o NETZSCH – Simultaneous Thermal Analyser STA 409, operando nas seguintes condições:

- Massa da amostra: 20mg.
- Composto de referência: α -Al₂O₃.
- Faixa de temperatura: 25°C até 800°C.
- Taxa de aquecimento: 10°C/min.
- Atmosfera: oxidante.
- Taxa de fluxo: 100cm³/min.

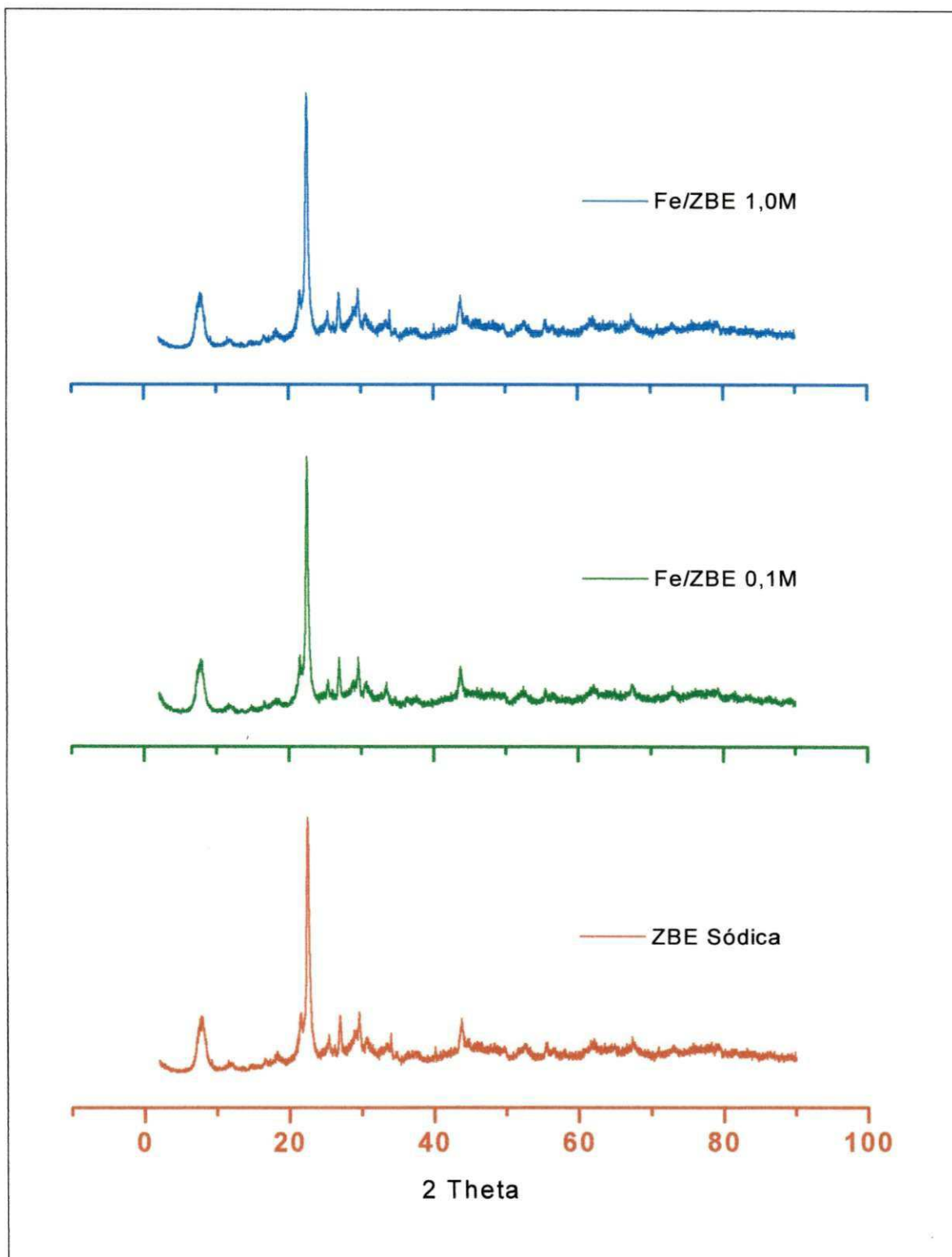


Figura 4.1- Difratoogramas de raios-X da zeólita Beta sódica sintetizada e trocada com soluções de Nitrato de Ferro a 0,1M e 1,0M.

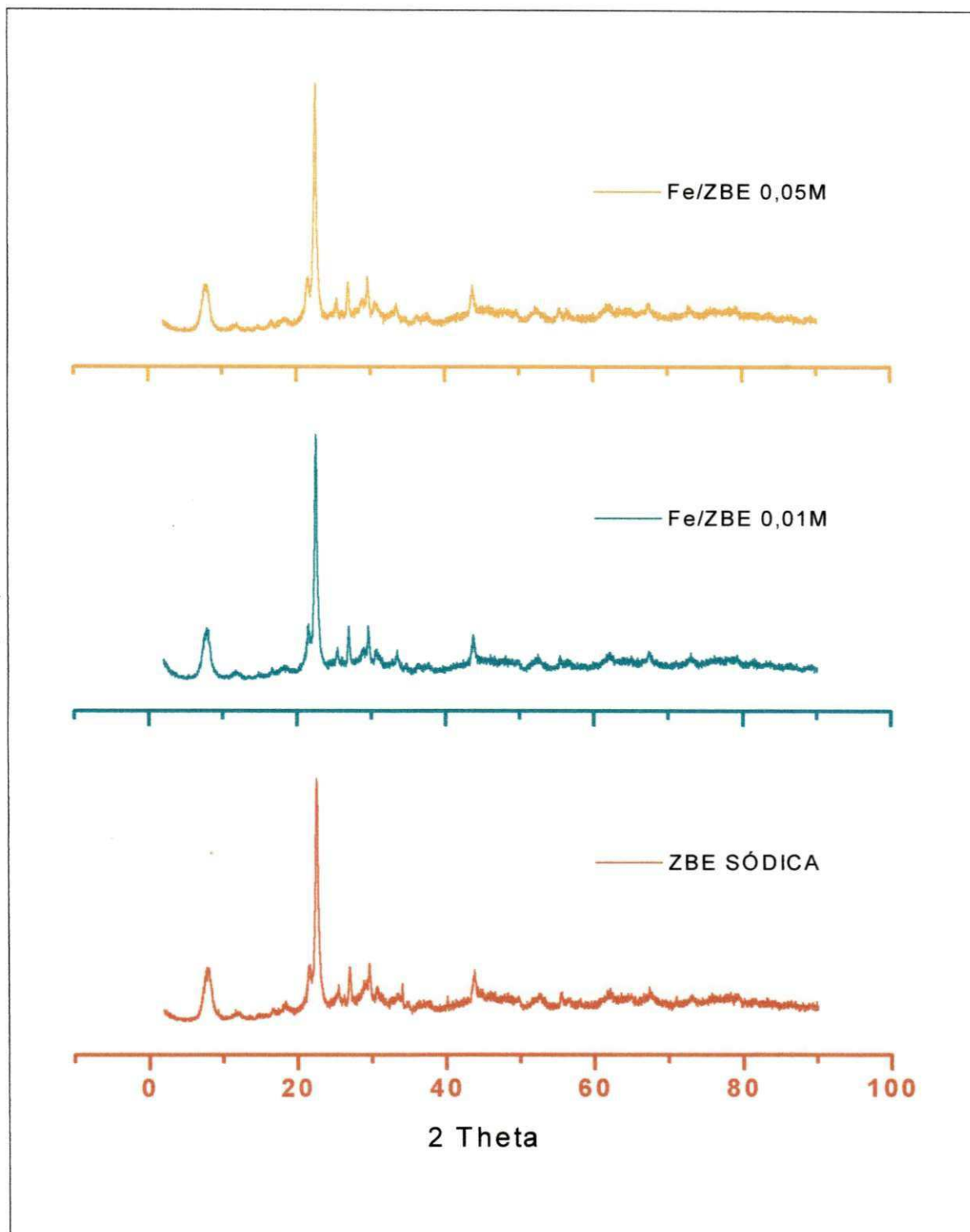


Figura 4.2 - Difratomogramas de raios-X da zeólita Beta sódica sintetizada e trocada com soluções de Nitrato de Ferro a 0,01M e 0,05M.

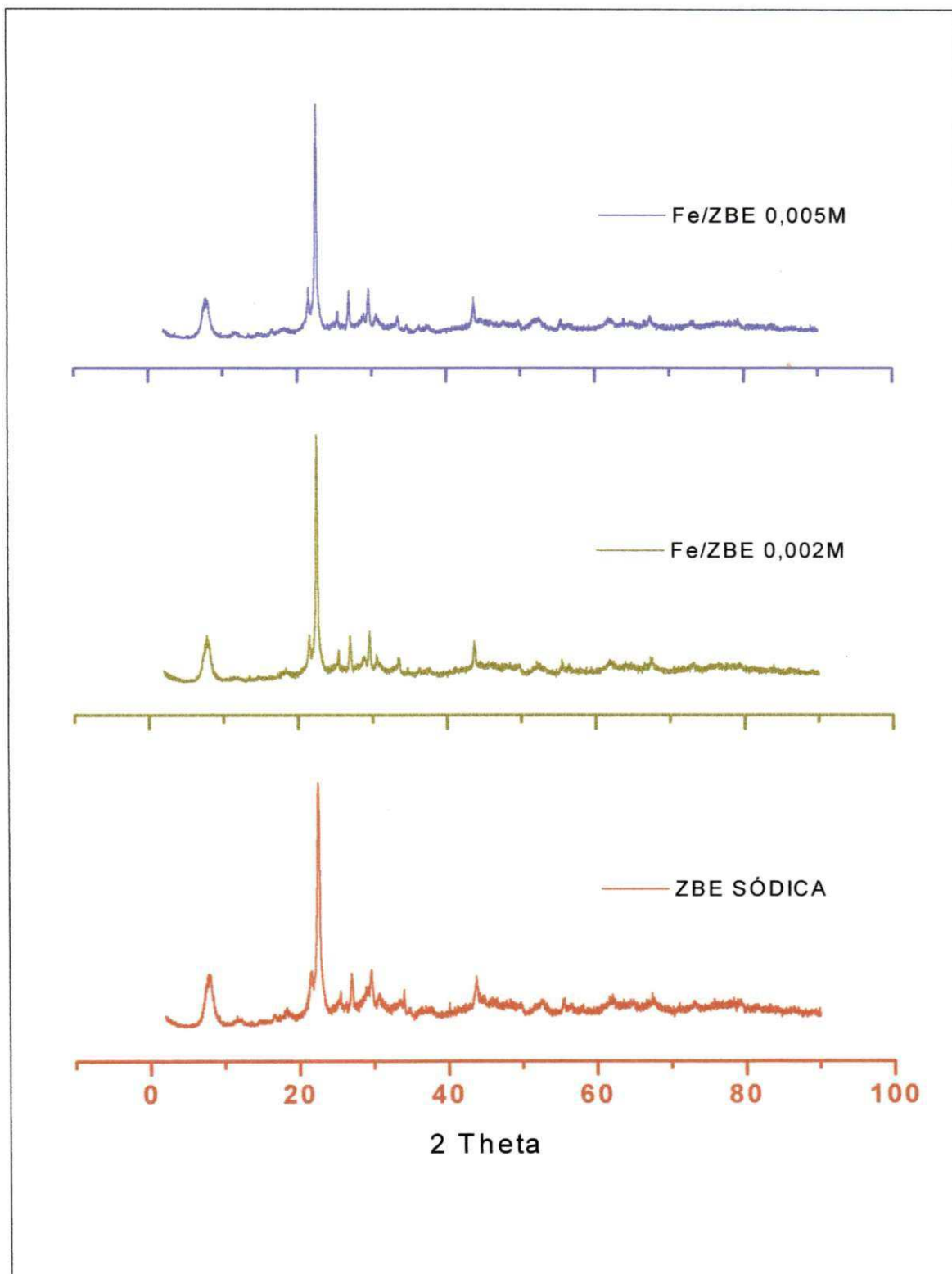


Figura 4.3 - Difratogramas de raios-X da zeólita Beta sódica sintetizada e trocada com soluções de Nitrato de Ferro a 0,002M e 0,005M.

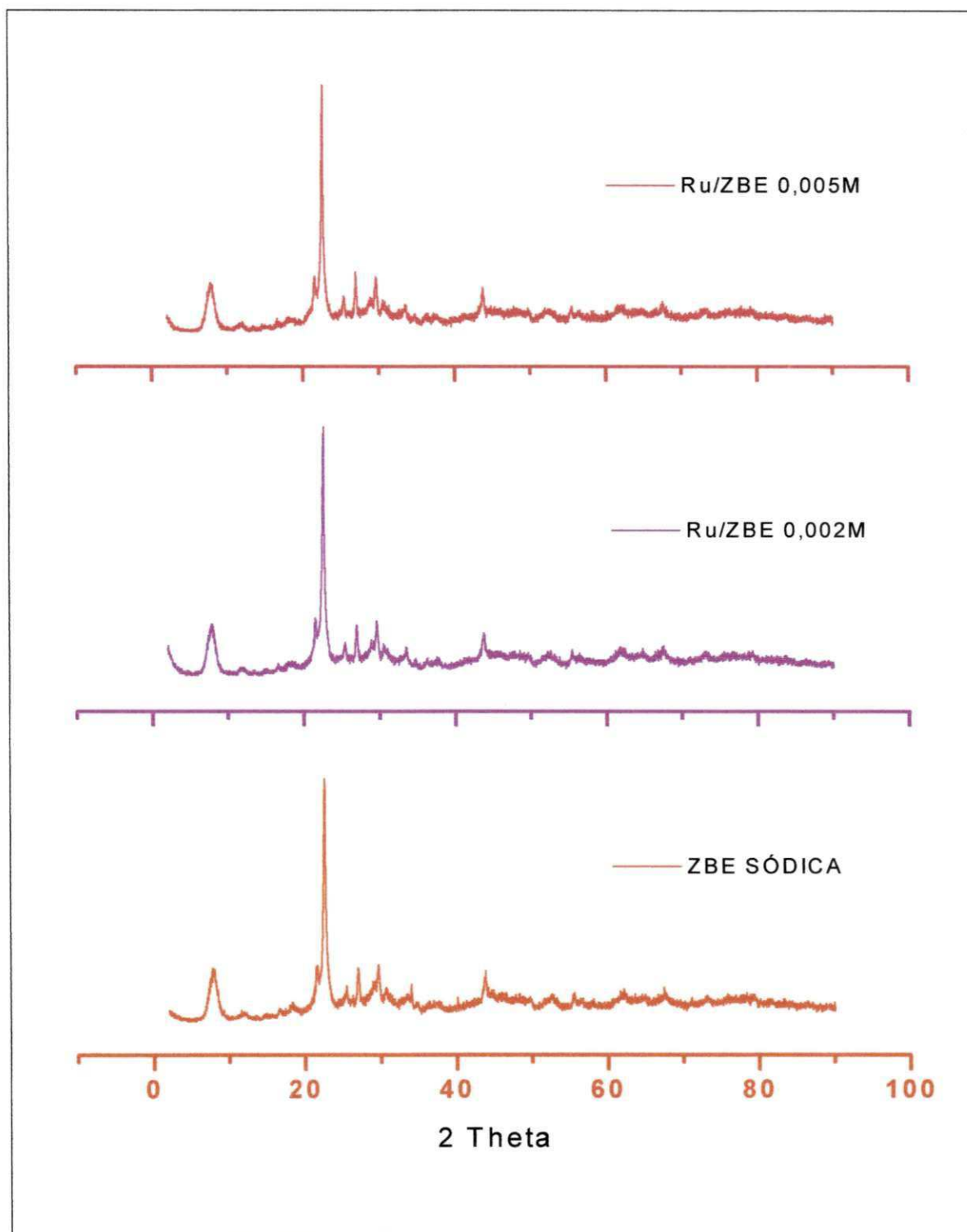


Figura 4.4 - Difratomogramas de raios-X da zeólita Beta sódica sintetizada e trocada com soluções de Cloreto de Hexamino Rutênio a 0,002M e 0,005M.

A partir das análises de DRX das amostras antes e após as trocas iônicas, foi observado que não houve alteração na cristalinidade da amostra após a troca do sódio por ferro e rutênio, bem como não houve presença de outra fase cristalina diferente da zeólita Beta. Este comprova que todo o ferro e todo o rutênio trocados estão compensando a carga deixada pelo sódio e que o mesmo não está na rede cristalina. Resultados equivalentes foram encontrados por SILVA, M. A., et al. (2001).

4.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através das micrografias obtidas por MEV das zeólitas Beta sódica e algumas trocadas com o ferro e o rutênio (Figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8), foi observado que esta zeólita é formada por partículas, com tamanhos médios da ordem de $0,5\mu\text{m}$ aproximadamente. Segundo CARVALHO e CARDOSO (1996) quando o tamanho médio do cristal da zeólita Beta é pequeno ($<0,01\mu\text{m}$), pode-se dizer que essas partículas são formadas por vários monocristais agrupados.



Figura 4.5 - Micrografia da zeólita Beta sódica sintetizada.

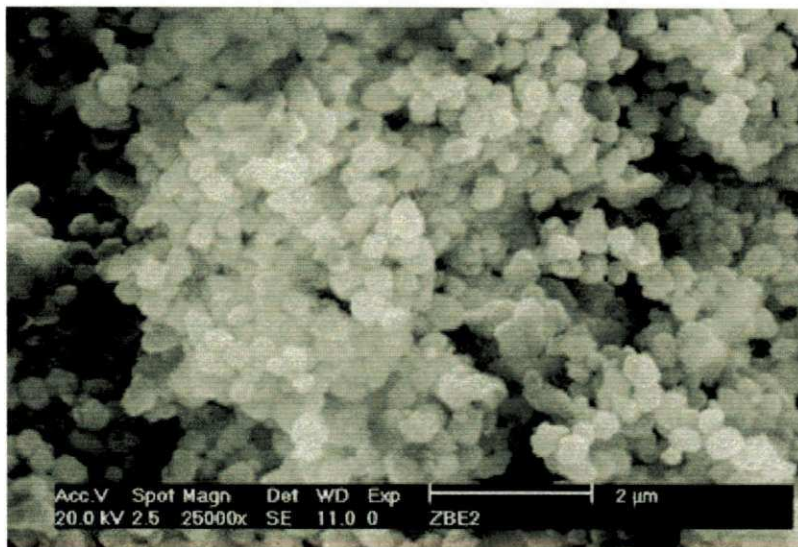


Figura 4.6 - Micrografia da zeólita Beta trocada com uma solução de Nitrato de Ferro a 0,002M.

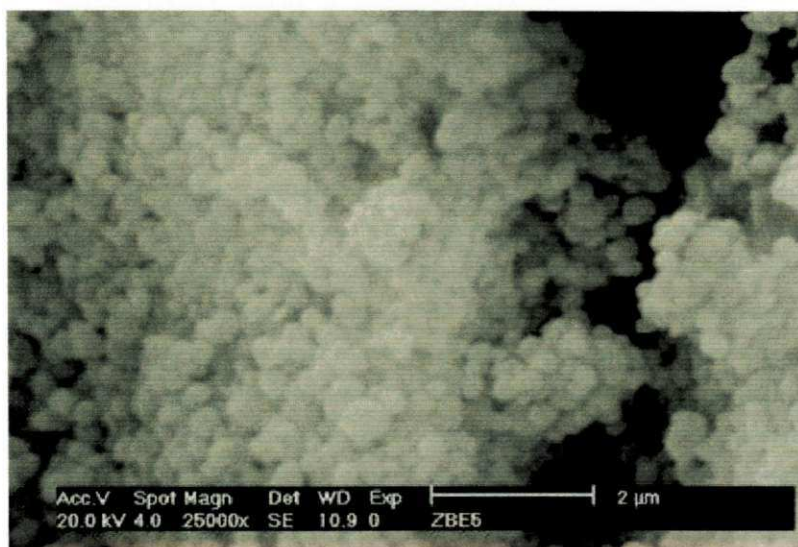


Figura 4.7 - Micrografia da zeólita Beta trocada com uma solução de Nitrato de Ferro a 0,05M.



Figura 4.8 - Micrografia da zeólita Beta trocada com uma solução de Cloreto de Hexamino Rutênio a 0,005M.

Percebeu-se ainda que, todas as partículas da zeólita Beta, tanto na forma sódica como nas trocadas, apresentaram-se de forma uniforme e ligeiramente ovalada.

Foram feitas também outras imagens de MEV, com uma ampliação menor, da amostra sódica sintetizada em laboratório e com a zeólita Beta comercial (Figuras 4.9 e 4.10).

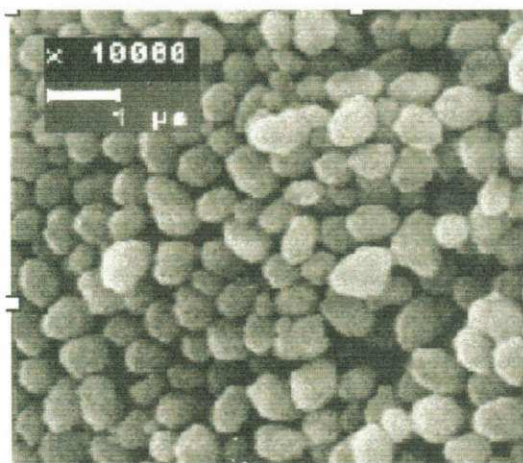


Figura 4.9 – MEV da BEA Sódica

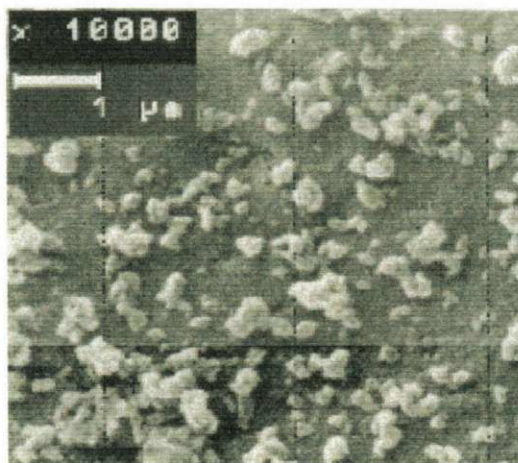


Figura 4.10 – MEV da BEA Comercial

Comparando essas micrografias, podemos observar que a amostra sintetizada em laboratório possui tamanho de partículas visivelmente maiores

que a zeólita Beta Comercial. Uma vez que foi aduzido por CORMA et al. (1998) que zeólitas com pequenos tamanhos de partículas são instáveis aos convencionais procedimentos de calcinação, usados para a ativação e ainda apresentam perdas substanciais de suas propriedades ocorridas durante o processo de craqueamento para a obtenção da gasolina.

4.3 – Análise Química por Fotometria de Chama

Foram realizadas análises por fotometria de chama com o objetivo de verificar a eficiência de troca do sódio por ferro na zeólita. Através dos resultados apresentados na Tabela 4.1, é possível verificar que, a quantidade de sódio que se encontrava na amostra sódica foi bruscamente reduzida, quando comparada com as amostras que foram trocadas, com as soluções de Nitrato de Ferro a 1,0M, 0,1M, 0,05M, 0,01M, 0,002M e 0,005M e com as soluções de Cloreto de Hexamino Rutênio a 0,002M e 0,005M. O sódio, antes presente na amostra original, provavelmente migrou para a solução sobrenadante.

Tabela 4.1 – Resultados das análises químicas da troca iônica em função da concentração de Ferro utilizando-se soluções de Nitrato de Ferro e Cloreto de Hexamino Rutênio.

Zeólita Beta	Concentração de sódio nas amostras (meq-g)
BEA Sódica	6,6
Fe/BEA 1,0M	0,69
Fe/BEA 0,1M	0,52
Fe/BEA 0,05M	1,20
Fe/BEA 0,01M	0,31
Fe/BEA 0,002M	1,74
Fe/BEA 0,005M	1,57
Ru/BEA 0,002M	0,84
Ru/BEA 0,005M	0,73

Através dos resultados representados na Tabela 4.1 e na Figura 4.11, percebeu-se que a quantidade de sódio contida na amostra sódica (6,6meq-g) foi consideravelmente reduzida, quando comparada com as amostras que foram submetidas ao processo de troca iônica com ferro e rutênio. Pode-se deduzir desta forma, que houve troca eficiente, considerando que há a compensação de carga. Logo, o sódio foi trocado por ferro e rutênio, conforme foi confirmado, para o ferro, através das análises químicas por espectroscopia de absorção atômica e para o rutênio através da análise de energia dispersiva de raios-X (EDX) apresentados item 4.5.

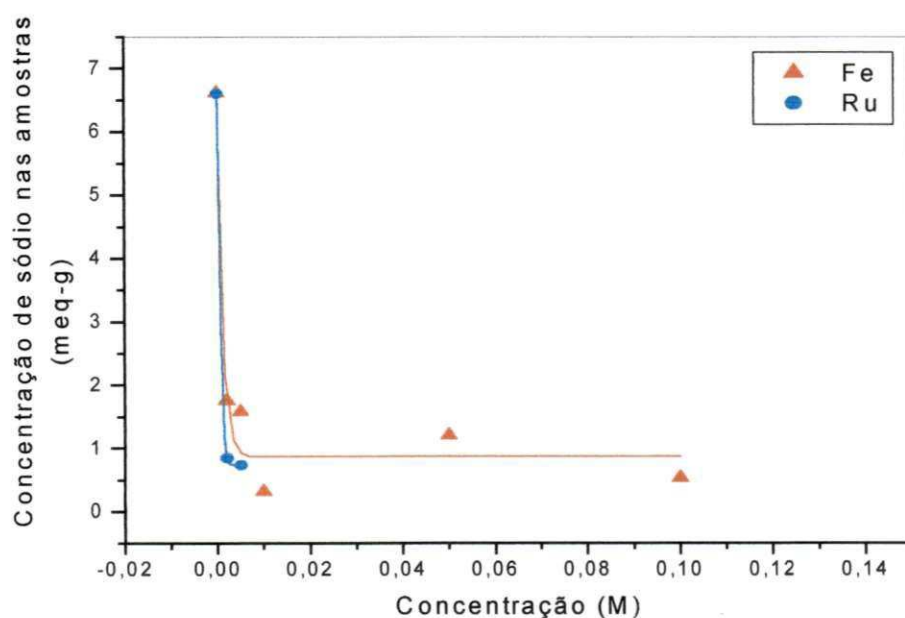


Figura 4.11 – Representação gráfica dos dados obtidos através de análise química por fotometria de chama das amostras sódica e trocada com ferro e rutênio.

Pode-se observar ainda, que no gráfico acima, tanto para o ferro como para o rutênio, ambos seguem a mesma tendência de eficiência na troca. E que a eficiência apresentou-se análoga para as concentrações mais baixas, comprovando, dessa maneira, ser mais viável trabalhar com concentrações baixas, conforme diz a literatura, que afirma que para evitar a hidrólise dos íons do metal, causada por um pH básico da suspensão aquosa da zeólita, deve-se realizar a troca sob diversas condições, dentre elas, trabalhar com soluções

muito diluídas (< 0,05M). Percebeu-se, desta forma, que o melhor ponto de troca foi o de concentração 0,01M para o ferro.

4.4 - Análise Química por Espectrofotometria de Absorção Atômica

Para comprovar, mais uma vez, a efetividade da troca, foi determinada a composição química da amostra de zeólita Beta sódica e trocada através de análises químicas por espectroscopia de absorção atômica cujo percentual obtido encontra-se na Tabela 4.2. Onde foi possível notar a presença de ferro, na amostra trocada com a solução de nitrato de ferro.

Tabela 4.2 - Resultado da análise por espectroscopia de absorção atômica da amostra sódica sintetizada e trocada com nitrato de ferro.

Componente	Amostra sódica	Amostra trocada 0,1M nitrato de ferro.
Na ₂ O	1%	0,05%
SiO ₂	92,7%	93,0%
Al ₂ O ₃	6,3%	6,0%
Fe ₂ O ₃	-	0,95%

Efetuiu-se a troca iônica a 25°C com uma solução 0,1M de nitrato de ferro, por 4 horas, observou-se que ocorreu uma redução de sódio de 95% na amostra trocada, conforme Tabela 4.2. Confirmando, desta forma, que o sódio foi trocado por ferro.

Objetivando um melhor entendimento desses resultados, fez-se a conversão de % para meq-g, visto que, todos os resultados de sódio apresentados neste trabalho, estão meq-g (conforme as Tabelas 4.1 e 4.2), logo se observou que para a amostra Fe/BEA 0,1M com 0,05% de Na₂O, tínhamos 0,052meq-g de Na₂O. Mostrando-se coerente com a Tabela 4.1.

Para as outras amostras de concentrações diferentes, infere-se que, de acordo com a Figura 4.11, haja a presença do ferro e rutênio, considerando que há uma tendência de eficiência na troca, conforme foi discutido no item 4.3.

4.5 – Energia Dispersiva de raios-X (EDX) da zeólita Beta

Os componentes presentes nas amostras da zeólita Beta antes e após a troca iônica estão representados nas Figuras 4.12 e 4.13.

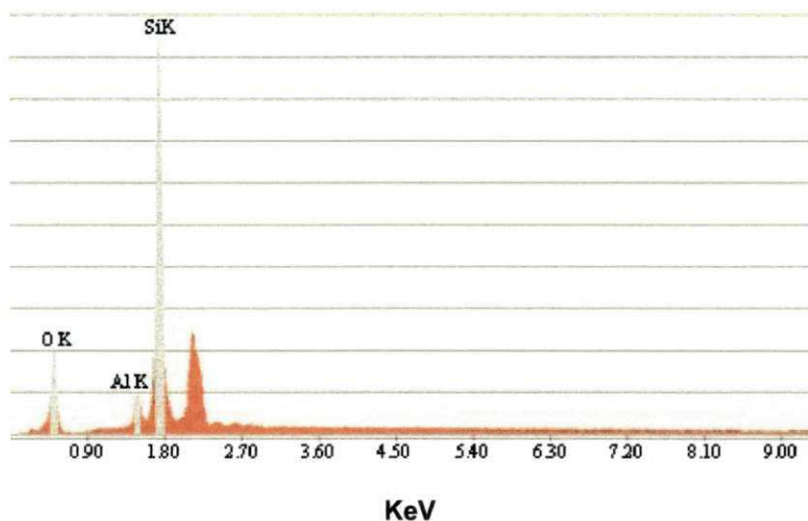


Figura 4.12 – EDX da zeólita Beta sódica sintetizada.

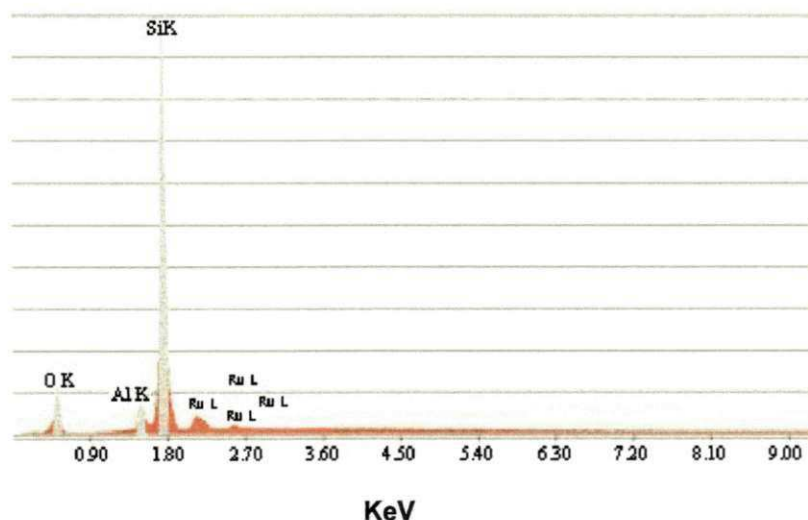


Figura 4.13 – EDX da zeólita Beta trocada com 0,002M da solução de Cloreto de Hexamino Rutênio.

A Figura 4.12 apresenta uma análise de EDX da zeólita Beta sódica, no qual foi possível identificar a presença dos componentes primordiais de uma zeólita (Si, Al e O). Já na Figura 4.13, foi possível verificar a presença do rutênio, confirmando, dessa maneira, que o sódio, antes presente na amostra sódica, provavelmente, foi trocado pelo rutênio, durante o processo de troca iônica.

Não foi possível identificar a presença do ferro nas análises de EDX, provavelmente, porque a partícula onde foi concentrado o feixe de elétrons não continha o elemento ferro. Mas, o mesmo foi identificado nas análises químicas, quando foi mostrado que o teor de sódio nas amostras trocadas com ferro, foi consideravelmente reduzido, conforme pode ser visto nos itens 4.3 e 4.4.

4.6 – Análises Térmicas (ATG e ATD)

Com a finalidade de observar as mudanças envolvendo a evolução do calor e da massa sofrida pela amostra sódica com o direcionador ocluído em seus poros, submetemos a amostra à análise térmica, onde podemos identificar quatro regiões distintas. A primeira região ocorreu até 190°C (Tabela 4.3), apresentando um pico endotérmico que está associado com a desidratação da zeólita Beta.

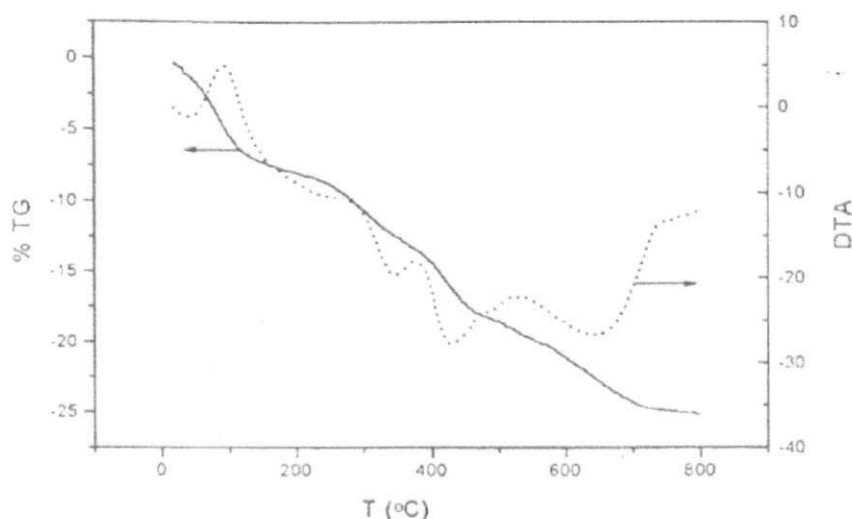


Figura 4.14 – Análises térmicas (TG e DTA) da zeólita Beta sódica.

No caso das outras regiões, elas se apresentam como transições exotérmicas e estão relacionadas com a oxidação do direcionador (TEAOH), conforme foi discutido no item 2.11.5.

Tabela 4.3 – Regiões de temperatura determinadas por análise térmica com fluxo de ar na zeólita Beta sódica.

ZEÓLITA BETA SÓDICA			
Região	Processo	°C	Efeitos
I	Endotérmico	18-184	Desidratação
II	Exotérmico	184-378	Oxidação do TEOH ocluído
III	Exotérmico	378-502	Oxidação do TEA ⁺ que compensa o Al
IV	Exotérmico	502-702	Oxid. Dos produtos da decomposição do TEA ⁺

Através da análise de TG, foi possível detectar as perdas de massa correspondentes a cada região. Na região I, houve uma perda de 7,6%, na região II, 4,9%, na região III a perda foi de 5,5% e finalmente na região IV, 6,3%. Totalizando uma perda de massa igual a 24,3% na zeólita Beta sódica, durante as etapas de aquecimento mostradas na Tabela 4.3.

É imprescindível ressaltar, que a temperatura de separação das regiões de perda de massa mencionadas, determinadas a partir das curvas de ATD e ATG, coincidem basicamente com os dados apresentados na Tabela 4.3, conforme foi encontrado por THOMPSON, (1989), para a zeólita Beta unicamente com Si e Al.

CAPÍTULO V

05 - CONCLUSÕES

Após as caracterizações na zeólita Beta, foi possível concluir:

- As amostras sintetizadas apresentaram uma única fase cristalina corresponde a zeólita Beta.
- Não houve alteração na cristalinidade da amostra após a troca do sódio por ferro e rutênio, bem como não houve presença de outra fase cristalina diferente da zeólita Beta. Todo o ferro trocado e todo o rutênio, estão compensando a carga deixada pelo sódio e que o mesmo não está na rede cristalina.
- A morfologia das partículas da zeólita Beta apresenta-se de forma ligeiramente ovalada e uniforme, com partículas de tamanho médio de 0,5 μ m.
- A quantidade de sódio que se encontrava na amostra original foi consideravelmente reduzida, quando comparada com as amostras que foram trocadas com as soluções de nitrato de ferro (0,1M e 1M). O sódio, antes presente na amostra original, provavelmente migrou para a solução sobrenadante. Havendo uma eficiência em torno de 95% na troca com ferro a 0,1M.
- A zeólita Beta apresentou uma boa eficiência de troca, mesmo com o direcionador ocluído em seus poros.

- A composição das amostras sódica e trocada com rutênio pode ser identificada por EDX, mostrando assim, que houve a troca do sódio pelo rutênio.
- A desidratação da zeólita ocorreu a 190° e as outras variações apresentaram-se como transições relacionadas com a oxidação do direcionador.

CAPÍTULO VI

6.- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar outros métodos de troca iônica (como a impregnação, por exemplo) de Fe e Ru sobre a zeólita Beta e a sua influência na distribuição das partículas dos metais.
- Realizar estudo de troca iônica com outros metais como Ni, Pt, Pd etc. sobre a zeólita Beta e sobre outros materiais micro e meso porosos, com o intuito de compará-los.
- Estudar o efeito da calcinação sobre a distribuição dos metais.
- Avaliar o desempenho (atividade, seletividade e estabilidade) dos materiais sintetizados em reações que necessitam de sítios bifuncionais como isomerização de n- parafinas.
- Identificar os tipos de coque formados após a desativação dos catalisadores na reação anterior.
- Efetuar estudo detalhado sobre a distribuição dos metais na zeólita e o seu efeito numa reação modelo de isomerização de n-parafinas.

CAPÍTULO VII

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANUNZIATA, O. A., PIERELLA, L. B., LEDE, E., REQUEJO, F., LOPEZ, J. R. RESASCO, D. e MIRO. E., "*Síntesis y Caracterización de Zeolitas con In y Fe como Especies Activas para SCR de Nox*", Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise & 1º Congresso de Catálise do Mercosul – A Catálise no Novo Milênio, 832 - 837, 2001.

ARAÚJO, A. S., "*Catalisadores e Análise Térmica: TG/DTG e DTA*", 2º Curso Ibero-americano sobre Caracterização de Catalisadores e adsorventes, São Carlos, Brasil, 265-268, 2001.

BARRER, R. M. "*Zeolite Science and Technology*", 1ª ed., N. Y., Academic Press, 360, 1982.

BARRER, R. M. "*Hydrothermal Chemistry of Zeolites*", 1ª ed., N. Y., Academic Press, 360, 1982.

BARRER, R. "*Zeolites and their synthesis*". Zeolites, 1: 130 - 140, October, 1981.

BARTHOMEUF, D. "*Zeolite Acidity Dependence on Structure and Chemical Environment. Correlations with Catalysis*". Materials Chem. And Phys 17; 49, 1987.

BERGERET, G., GALLEZOT, P. & IMELIK, B., "*X - ray Study of the Activation, Reduction, and Reoxidation of Palladium in Y-Type Zeolites*", J. Phys. Chem., 85; 411 - 416, 1981.

BERGERET, G., TRI, T.M. & GALLEZOT, P., "X-ray Study of Palladium Location in Y Zeolite During in Situ Hydrogen Reduction, Benzene Adsorption, and Benzene Hydrogenation", *J. Phys. Chem.*, 87, 1160 - 1165, (1983).

BITART, A. M., BORGES, A. P. S., NOGUEIRA, L., LACHTER, E. R. e MOTA, C. J. A., "Alquilação de Friedel – Crafts por Zeólita FeY: Um método de Potencial Aplicação em Química Fina", Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise & 1º Congresso de Catálise do Mercosul – A Catálise no Novo Milênio, 877 - 880, 2001.

BRECK, D.W., "Zeolite Molecular Sieves - Structure, Chemistry and Use", Malabar, Florida, Robert E. Krieger Publishing Co., Reprint, 1 - 18, 1984.

BONETTO, L., CAMBLOR, M. A., CORMA, A. e PÉREZ-PARIENTE, J. "Zeólita Beta como catalizador y como aditivo para la producción de olefinas en craqueo de gasoil". Anais do Ibero Americano 759 - 762, 1992.

CARDOSO, D., "Seletividade de forma em zeólitas", Anais do 6º Seminário Brasileiro de Catálise, 582 – 594, Salvador, Brasil, 1991.

CARL, P. J. and LARSEN, S. C., "Characterization of Ruthenium-Exchanged Zeolites (Beta, Y, and ZSM-5) by EPR Spectroscopy", *Journal of Catalysis*, 196, 352-361, 2000.

CARVALHO, M.W.N.C., CARDOSO, D., "Efeito do teor de direcionador TEA+ nas propriedades da zeólita Beta", *Tese de doutorado*, São Carlos, UFSCar, 1996.

CARVALHO, M. W. N. C, CARDOSO D, FREITAS, J. C. C., BONAGAMA, T. J. e PANEPUCCI, H. "Aplicação da Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por RMN de ¹³C à Análise dos Processos de Remoção do Direcionador de Zeólita Beta". XVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu - MG, 1996.

CAULLET, P., HAZM, J., and GUTH, J. L. "Synthesis of zeolite Beta from nonalkaline fluoride aqueous aluminosilicate gels", *Zeolites*, 12, 354 - 361, 1992.

CAMBLOR, M. A., MIFSUD, A., PÉREZ-PARIENTE, J. "Influence of the synthesis conditons on the cristallization of zeolite Beta". *Zeolites*, vol. 11. November/December, 1991.

CHAO, K. J., SHEU, S. P., LIN, L. H., GENET, M. J. e FENG, M. H., "Characterization of Incorporated Gallium in Zeta Zeolite", *Zeolites*, 18, 18 – 24, 1977.

CORDERO, R. L., "Metales Soportados en Tamices Moleculares", 2º Curso Iberoamericano Sobre Peneiras Moleculares, 91; 93; 95, Maio, 1995.

CORMA, A., FORNÉS, V., MELO, F., e PÉREZ – PARIENTE, J., "Modified β -Zeólita and its Application in Catalytic Reation", *ACS Symp. Ser.*, 375, 49, 1988.

CORMA, A., FORNÉS, V., MONTÓN, J. B., e ORCHILLÉS, A. V., "Catalytic Activity of Large-Pore High Si/Al Zeolites: Cracking of Heptane on H-Beta and Dealuminated H-Y Zeolites", *Journal of Catalysis*, 107, 288 – 295, 1987.

CORRÊA, M. L. S., ARAÚJO, G. C., RANGEL, M. C., "Desempenho de Catalisadores do Tipo Fe-MCM-41 e Fe-ZSM-5 na Reação de HTS", III Encontro Norte/Nordeste de Catálise – Catálise para o Novo Milênio, 29 - 30, Novembro, 2000.

CORRÊA, R. J. e MOTA, C. J. A., "Efeito do Cátion de Compensação na Reatividade de Cloreto de *t*-Butila sobre Zeólita Y", 11º Congresso Brasileiro de Catálise & 1º Congresso de Catálise do Mercosul – A Catálise no Novo Milênio, 776 – 780, 2001.

COSTA, R. A. S., "Remoção de Pb^{2+} de Efluente Sintético Utilizando a Zeólita Estilbita e Argila Bentonítica Natural", *Dissertação de Mestrado*, 13, Campina Grande, UFCG, 2002.

CREMERS, A., "Ion Exchange in Zeolites". In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLECULAR SIEVES, 4, Zurique, 1977. Molecular Sieves... Washington: American Chemical Society, 1977. 732p. 179 – 193 (ACS Symposium series, 40).

DUTTA, P. K., SHIEH, D. C. e PURI, M., "Raman Spectroscopic study of the synthesis of zeólita Y", J. Phys. Chem., 2332 – 2336, 1987.

FAHLKE, B., STARKE, P., SEEFELD, V., WIEKER, W. e WENDLAND, K. P., "On the intermediates in zeolite y syntesis", Zeolites, 7; 209 – 213, May, 1987.

FERNÁNDEZ, M. A. C., PARIENTE, J. P., "Síntesis de Zeolita Beta – Estúdio de la Substitución Isomórfica de Al y Si por Ga, Ge y Ti", Tese de doutorado. Instituto de Tecnologia Química (C.S.I.C. – U.P.V.) Universidad Autonoma de Madrid, 17; 30, 1992.

GALEZOT, P., ALARCON-DIAZ. A., DALMON, J. A., RENOUPREZ, A. J. & IMELIK, B., "Location and Dispersion of Platinum in PtY Zeolites", J. Catalysis, 39; 334 - 349, 1975.

GAMERO, P., ZARATE, R., BERMUDEZ, O "Factores affecting the synthesis of pentasil zeolites". ACS Symposium Series 248; 219 - 251, 1984.

GARRALON, G., Fornés, V., and Corma, A., "Faujasites dealuminated with ammonium hexafluorosilicate: Variables affecting the method of preparation". zeolites, 8; 268, 1998.

GHENO, S. M., NATAL, A. M. D., SOARES, R. e MARQUES, C. M. P., "Reforma do Metano Utilizando Ru/NaY e Ru/USY Modificados com Titânio", 11º Congresso Brasileiro de Catálise & 1º Congresso de Catálise do Mercosul – A Catálise no Novo Milênio, 815 – 820, 2001.

GIANNETTO, G. P., "Zeólitas: Características, Propriedades y Aplicaciones industriales". Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1, 65, 1990.

GIANNETTO, G., MONTES, A., MONQUE, R., PRADA, R., "Catalisis Bifuncional: hidroisomerizacion e hidrocraqueo de parafinas e gasoleos". 2º Curso Iberoamericano Sobre Peneiras Moleculares, 259; 262, Maio, 1995.

GIANNETTO, G., MONQUE, R., Galiasso, R., "Catalysis Reversible", Sc Eng., 36(2), 271, 1994.

GONZÁLES, E. A. U., "Efeito da Composição e Estrutura de zeólitas no Desproporcionamento de Etilbenzeno" Tese de doutorado, São Carlos, SP, 1, 1992.

GROFFMAN, A., PETERSON, S., BROOKINS, D., "Removing lead from wastewater using zeolite" Water Environment & Technology, Alexandria, Va, Vol.4, N°. 5, 54 – 59, 1992.

GUTH, J. L. e CAULLET, Ph. "Syntheses Des Zeolites. Perspectives d'Avenir". J. Chimie Physique, 83(3), 155 - 175, 1986.

HARI, P. R., UEYAMA, K. and MATSUKATA, M. "Synthesis of High Silica Beta Zeolite by a dry Gel Conversion Technique", 11th Zeol. Int. Conf., 1996.

HIGGINS, J. B. et al.; "The Framework Topology of Zeolites Beta", Zeolites 8; 446 - 452, 1988.

JORDÃO, C. M. H., Silva, M. R. M., KOBAYASHI, F. K., SIMÕES, V., CARDOSO, D., "Isomerização do n-hexano com catalisadores bimetálicos: Modelo para o aumento da octanagem", III Encontro Norte/Nordeste de Catálise – Catálise para o Novo Milênio, 2 - 3, Novembro, 2000.

JORDÃO, C. M. H., Silva, M. R. M., KOBAYASHI, F. K., CARDOSO, D., "Caracterização de catalisadores bimetálicos por RTP: Pd/Ni; Pt/Ni e Cu/Pt Suportados na Zeólita HUSY", III Encontro Norte/Nordeste de Catálise–Catálise para o Novo Milênio, 55 - 57, Novembro, 2000.

KACIREX, H. e LECHERT, H., "*Rates of crystallization and model for the growth of NaY zeolite*", The Journal of Physical Chemistry, 80; 1291 – 1976, 1976.

Krell, A. – "Zeólitos" - <http://members.tripod.com/alkimia/zeolitos.htm>

LE PAGE, J. F., "*Catalyse de Contact*", Ediciones Technip, Paris, 1978.

LOK, B., CANNAN, T., e MESSINA, C. "*The role of organic moleculares in molecular sieve synthesis*". Zeolites, 3; 282 - 291, 1983.

LUNA, F. J., e SCHUCHARDT, U., "*Modificação em Zeólitas para o Uso em Catálise*", Química Nova, Vol. 24, N° 6, 885 – 892, 2001.

LUZ, A. B., da, "*Zeólitas: Propriedades e usos industriais*", Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

MAES, A., CREMERS, A., "*Ion exchange in synthetic zeolite X and Y with Co⁺⁺, Ni⁺⁺ and Zn⁺⁺ ions*", Jornal of the Chemical Society. Faraday – tramactions, London, 265–277, 1975.

MEIER, V. P. and OLSON, D. H., "*Atlas of Zeolite Structure Types*", Zeolites, 12; 512, 1992.

MINACHEV, K. M., ANTOSHIN, G. V., SHPIRO, E. S., YUSIFOV, Y. A., en "*Proc. 6th Int. Congress Catalysis*", London, 32, 1976.

MOCZYDLOWER, P., PASTORE, H. O., e MONTEIRO, J. L. F., "*Isomerização Esqueletal de Butenos sobre Zeólita MCM-22*", 11º Congresso Brasileiro de Catálise & 1º Congresso de Catálise do Mercosul – A Catálise no Novo Milênio, 1029-1034, 2001.

MONTEIRO, J. L. F., "*Introdução sobre peneiras moleculares*", 2º Curso Iberoamericano Sobre Peneiras Moleculares, 5–6, Maio, 1995

NAGY, J. B.; BODART, P.; HANNUS, I.; KIRICSI, I.; "Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials", DecaGen Ltd Hungary, 1998.

NEWSAM, J. M. at al.; " Structural Characterization of Zeolite Beta ", Proc. R. Soc. Lond. A., 420; 375 - 405, 1988.

PARIENTE, J. P., "Aspectos Termodinamicos y Cineticos de la Sintesis de Zeolitas", 2º Curso Iberoamericano Sobre Peneiras Moleculares, 19–20, Maio, 1995.

PERRONE, R. C. "Introdução à Refinação de Petróleo". Centro de Aperfeiçoamento de Petróleo (CENAP) – RJ, 1965.

RIBEIRO, F., Tesis doctoral. Université de Poitiers, Francia, 1980.

RIBEIRO, F., MARCILLY, C. y THOMAS, C. R., Academy SC. Paris, 287 – C, 431, 1978.

RIBEIRO, F., MARCILLY, C. & GUISET, M., "Hydroisomerization of n-Hexane on Platinum Zeolites. I. Kinetic Study of the Reaction on Platinum/Y - Zeolite Catalysts: Influence of the Platinum Content." J. Catalysis, 79; 267-274, 1982.

RIBEIRO, M. B., CARVALHO, M.W.N.C., CARDOSO, D. "Síntese e Troca Iônica da Zeólita Beta", Campina Grande, UFPB, 1999 (Relatório Final do Projeto de Iniciação Científica - PIBIC).

RIVES, V., Catalysis Today, 56, 357, 2000.

ROLLMANN, L. D. "Synthesis of Zeolites, an Overview", Zeolites: Science and Technology. Ribeiro, F. R. at al.; (ed.). NATO ASI Series 80, 1984.

ROLLMANN, L. D and VALYOCSEK, E. W., in "Inorganic Syntheses" (Holt, S. L., Ed), p. 61, Vol. 22. Wiley Interscience, New York, 1983.

SACHTLER, W.M.H., "Zeolite-supported Transition Metal Catalysis by Design", Catalysis Today, 15; 419 - 429, 1992.

SALGADO, A. L. S. M., PASSOS, F. B., SCHMAL, M., "Estudo da Reação de Redução do NO sobre os Catalisadores de Paládio e Molibdênio Suportados em HZSM-5", 11º Congresso Brasileiro de Catálise & 1º Congresso de Catálise do Mercosul – A Catálise no Novo Milênio, 939-944, 2001.

SATTERFIELD, C. N. "Heterogeneous catalysis in practice". 1ª ed., USA, McGraw- Hill, 416, 1980.

SILVA, D., F., "Influência do Tamanho do Cristalito sobre as Propriedades Físico – Químicas de Zeólitas Y", Dissertação de Mestrado, 4, Rio de Janeiro, RJ, 1993.

SILVA, M. A., PASSOS, F. e SCHMAL, M., "Efeito da Adição do Re sobre Catalisadores Pt/NaY", 11º Congresso Brasileiro de Catálise & 1º Congresso de Catálise do Mercosul – A Catálise no Novo Milênio, 911 - 915, 2001.

SHELDON, R.A.; *Curr. Opin. Solid State & Mat. Sci.* **1996**, 1, 101.

SHERMAN, J. D. "Ion exchange separations with molecular sieve zeolites" In: NATO ADVANCED STUDY INSTITUTE ON ZEOLITES. Zeolites: science and technology. Boston, 1984. (NATO Advanced Studies Institute Series – Ser. E – applied science, n. 80).

SILVA, M. A., BARIERI, L. G., GIOTTO, M. V., CARDOSO, D. e PASTORE, H. O., "Estudo da Incorporação de Magnésio na Rede da Estrutura VII", 11º Congresso Brasileiro de Catálise & 1º Congresso de Catálise do Mercosul – A Catálise no Novo Milênio, 839 - 843, 2001.

SNIART, M., Zeolites. CEH Product Review. In: Chemical Economic Handbook. Stanford: SRI, 1988.

SOHN, J. R. et al.; "Acid Catalysis by Dealuminated Zeolites Y: Role of the Aluminum", J. Phys. Chem. 90; 4847, 1986.

STACH et al.; "Relationship Between Acid Strength and Framework Aluminum Content in Dealuminated Faujasite", Cat. Letters, 13, 339, 1992.

SUBOTI, B., "Influence of autocatalytic nucleation on zeolite crystallization processes", American Chemical Society, 110–123, 1989.

SZOSTAK, R., "Molecular Sieves - Principles of Synthesis and Identification", Van Nostrand Reinhold, New York, 1st Edition, 3-7, 1989.

SZOSTAK, R., "Molecular Sieves-Principles of Synthesis and Identification", New York. Van Nostrand Reinhold, 1st Edition, 53-118, 1989.

THOMPSON, R. W., WARZYWODA, J., EDELMAN, R. D., KUDALKAR, D. V e ONG, T., "Crystallization phenomena in seeded zeolite synthesis", Zeolites, 9, 496–502, November, 1989.

TOWNSEND, R., P., "Ion exchange in zeolite: some recent developments in theory and practice". In: INTERNATIONAL ZEOLITE CONFERENCE, 7, Tóquio, 273–282, 1986

TZOU, M.S., JIANG, H.J. & SACHTLER, W.M.H, "Chemical Anchoring of Platinum in Zeolites", Appl. Catalysis, 20, 231-238, 1986.

TZOU, M.S., TEO, B.K. & SACHTLER, W.M.H, "Formation of Pt particles in Y-type Zeolites", J. Catalysis, 113, 220-235, 1988.

VEDRINE, J. C., et al.; "Infrared, Micro calorimetric, and Electron Spin Resonance Investigations of the Acidic Properties of the H-ZSM-5". J. Phys Chem., 90, 322-325, 1990.

WADLINGER, R. L., KERR G. T. AND ROSINSKI "Catalytic Composition of a crystalline zeolite", US Pat. 3308069, 1967; and reissued US Pat. Re 28 341' 1975.

WHAN, D. A. "Structure and catalytic activity of zeolites". Chem. Britain, 17(11): 532-535, November, 1985.

YANG, O. B., WOO, S. I. & RYOO, R., "¹²⁹Xe NMR Proof for the Distribution of Platinum Species During Pt/NaY Preparation by H₂PtCl₆ Impregnation and Pt(NH₃)₄²⁺ Cation Exchange Methods", J. Catalysis, 123; 345-382, 1990.

ZHDANOV, S. P. e SAMULEVICH, N. N., "Nucleation and crystal growth of zeolites in crystallizing aluminosilicate gels", in proceedings of the 5th International Conference on Zeolites", Naples, Italy, 2; 75–93, 1980.