

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**



**ZEÓLITAS SINTETIZADAS COM FONTES ALTERNATIVAS DE
SILÍCIO E ALUMÍNIO. APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE.**

Diego Ivan Petkowicz

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Maio 2009

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**ZEÓLITAS SINTETIZADAS COM FONTES ALTERNATIVAS DE
SILÍCIO E ALUMÍNIO. APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE.**

Diego Ivan Petkowicz

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos e co-orientação do Prof. Dr. Sibebe Berenice Castelã Pergher, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

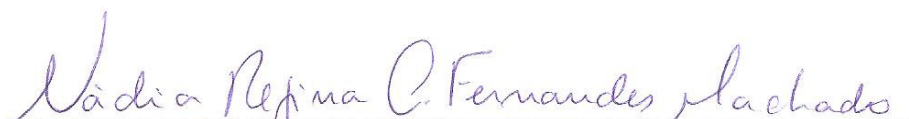
Porto Alegre

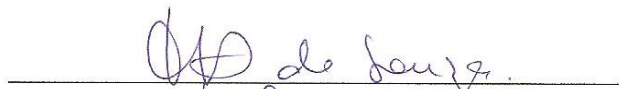
2009


UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

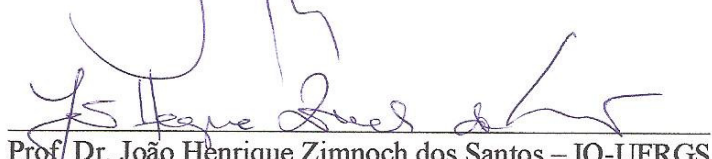
A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor Diego Ivan Petkowicz, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre Junho de 2007 a Maio de 2009, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Sob orientação do Professor Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos e co-orientação da Professora Dr. Sibebe Berenice Castelã Pergher. A dissertação intitulada, ZEÓLITAS SINTETIZADAS COM FONTES ALTERNATIVAS DE SÍLCIO E ALUMÍNIO. APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Comissão Examinadora:


Prof.^a Dr. Nádya Regina Camargo Fernandes Machado – DEQ-UEM


Prof.^a Dr. Michéle Oberson de Souza – IQ-UFRGS


Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira – IF-UFRGS


Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos – IQ-UFRGS
Orientador


Prof.^a Dr. Sibebe Berenice Castelã Pergher – URI-Campus Erechim
Co-orientadora

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus pais, Ivalino e Estefânia e aos meus irmãos Aline e Júlio (*in memoriam*), pela dedicação em momentos difíceis e por serem meu grande exemplo de vida. Não esquecendo a Meire que mesmo de longe está sempre presente. E à avó Helena Brzostek pelo amor, incentivo e sua curiosidade.

Aos meus orientadores João Henrique Zimnoch dos Santos e Sibebe Berenice Castelã Pergher pelo aprendizado, dedicação e confiança depositada em mim no decorrer deste trabalho.

Ao SAMA (Minaçu, GO), Sr. William Bretas Linares pelo fornecimento de amostras de crisotila.

À Degussa pelo fornecimento da amostra de titânia P25.

Ao Renato e ao Otelo pelas análises de difração de raios-X e horas de conversa.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS pelas análises de SEM e SEM-EDX.

À professora Zênis N. da Rocha do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia por realizar as análises eletroquímicas.

Ao Rodrigo Brambilla pela disposição em fazer as análises de força atômica (sem quebrar nenhuma ponta).

Ao Cláudio Radtke pelas análises de XPS.

Aos colegas e ex-colegas do laboratório K-106, em especial: Rodrigo, Gilvan, Daniela, Estevam, Adriano, Fernando, Fabiana, Angélica, Carlos, Rubens, Larissa, Ariane, Cristiane, Silene, Wilian, Patrícia, Péricles pela amizade e toda ajuda prestada. A todas as pessoas e amigos que de alguma forma estiveram comigo durante esta jornada, meu muito obrigado a todos vocês (Desculpem se esqueci de algum nome).

À Capes pela bolsa de mestrado, apoio fundamental para a realização deste trabalho.

Aos amigos espalhados pelos laboratórios do prédio K e arredores pela amizade, jogos de futebol, almoços no RU e outras atividades.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA DISSERTAÇÃO

1. Diego Ivan Petkowicz, Reus Tiago Rigo, Cláudio Radtke, Sibeles B.C. Pergher, João H.Z. dos Santos - *Zeolite NaA from Brazilian chrysotile and rice husk* -Microporous and Mesoporous Materials 116 (2008) 548–554.
2. Diego Ivan Petkowicz, Rodrigo Brambilla, Cláudio Radtke, Carlos Daniel Silva da Silva, Zênis N. da Rocha, Sibeles B. Pergher, João H. Z. dos Santos - *Photodegradation of methylene blue by in situ generated titania supported on a NaA zeolite* - Applied Catalysis A: General 357 (2009) 125–134.
3. Diego Ivan Petkowicz, Sibeles B.C. Pergher, Carlos D.S. da Silva, Zênis Novais da Rocha, João H. Z. dos Santos - *Catalytic photodegradation of dyes by in situ zeolite - supported titania* – Submetido para Journal Hazardous Materials em Abril de 2009.

SUMÁRIO GERAL

AGRADECIMENTOS.....	IV
TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA DISSERTAÇÃO	V
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE ESQUEMAS.....	XI
RESUMO	XII
ABSTRACT.....	XIV
INTRODUÇÃO.....	1
1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	3
1.1 DEFINIÇÃO DE ZEÓLITAS	3
1.2 ESTRUTURA CRISTALINA E CLASSIFICAÇÃO DAS ZEÓLITAS	3
⇒ Zeólita A:.....	7
⇒ Zeólitas X e Y:	9
1.3 SÍNTESE DE ZEÓLITAS	11
1.3.1 Principais fatores que interferem na síntese das zeólitas	13
⇒ Tempo e temperatura de cristalização	13
⇒ Agitação da mistura reacional	13
⇒ Adição de semente	13
⇒ Alcalinidade do sistema de cristalização	14
⇒ Diluição do sistema de cristalização.....	14
⇒ Razão entre Si e Al.....	14
⇒ Cátions inorgânicos.....	15
1.3.2 Síntese da zeólita A	15
1.3.3 Fontes de silício e alumínio comumente usadas na síntese das zeólitas.....	16
⇒ Casca de arroz.....	19
⇒ Crisotila.....	20
1.4 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DAS ZEÓLITAS.....	21
1.4.1 Processos Oxidativos Avançados.....	22
⇒ Princípios da fotocatalise heterogênea.....	23
⇒ Moléculas investigadas.....	26
⇒ Fotocatalisadores.....	26
⇒ Formas de utilização do fotocatalisador	28
⇒ Substâncias que prejudicam o desempenho do catalisador em uma amostra real	29
⇒ TiO ₂ /Zeólitas	30
2 OBJETIVOS.....	33
3 PARTE EXPERIMENTAL	34
3.1 TRATAMENTO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	34
3.1.1 Crisotila (CR).....	34
3.1.2 Casca de arroz (CA).....	35
3.2 METODOLOGIA EMPREGADA NA SÍNTESE DAS ZEÓLITAS.....	35
3.3 TROCA CATIONICA	36
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	37
3.4.1 Análise elementar (CHN).....	37
3.4.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	37
3.4.3 Análise de adsorção de N ₂	37
3.4.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	37
3.4.5 Espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS)....	38
3.4.6 Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis).....	38
3.4.7 Espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível (UV-Vis-DRS).....	38
3.4.8 Espectroscopia de emissão de raios-X por dispersão de energia (SEM-EDX).....	38
3.4.9 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).....	39
3.4.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	39
3.4.11 Microscopia de força atômica (AFM).....	39
3.4.12 Difratomia de raios- X (XRD)	39

3.4.13 Medidas eletroquímicas.....	40
3.5 APLICAÇÃO DAS ZEÓLITAS EM SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS	40
3.5.1 Impregnação da titânia nas zeólitas	40
3.5.2 Metodologia empregada nos ensaios de degradação dos compostos orgânicos	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
4.1 MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS COMO FONTE DE SÍLCIO	44
4.1.1 Casca de arroz	44
4.1.2 Crisotila.....	49
4.1.3 Sílica oriunda de rejeito.....	54
4.2 MATERIAS USADOS COMO FONTE DE SILÍCIO NA SÍNTESE DE ZEÓLITA	57
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAS SINTETIZADOS	57
4.3.1 Síntese padrão das zeólitas	57
4.3.2 Influência do tempo de cristalização na metodologia empregada.....	64
4.3.3 Influência da razão Si/Al na zeólita cristalizada	65
4.3.4 Efeito do uso de fontes alternativas de Si e Al na síntese da zeólita A.....	71
4.4 USO DA ZEÓLITA A COMO SUPORTE PARA A TITÂNIA	74
4.4.1 Diferentes teores de Ti suportados na zeólita A.....	74
4.4.2 Zeólita A produzida por diferentes fontes de Si como suporte para titânia.....	84
4.5 REAÇÕES DE FOTODECOMPOSIÇÃO	92
5 CONCLUSÕES.....	102
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Esquema estrutural da zeólita, onde X representa o cátion de compensação.	4
Figura 2.	Esquema do crescimento de materiais zeolíticos partindo da unidade básica primária, o tetraedro TO_4	5
Figura 3.	Unidades secundárias de construção (SBU) ⁷	7
Figura 4.	(a) Caixa sodalita ou caixa β e (b) cubo simples D4R.	8
Figura 5.	Estrutura da Zeólita A.	9
Figura 6.	Estrutura da zeólita X e/ou Y.	10
Figura 7.	Posição dos sítios catódicos e dos átomos de oxigênio.	11
Figura 8.	Esquema do mecanismo de formação da zeólita.	12
Figura 9.	Esquema representativo da formação estrutural da crisotila, onde: o Si está posicionado na parte interna e o Mg posicionado na parte externa da lamela (adaptado da literatura ⁴⁶).	21
Figura 10.	Número de trabalhos sobre fotocatalise publicados no site “web of science” entre os anos 1998 a 2008.	23
Figura 11.	Imagens: (a) CA; (b) CATT600; e (c) CALTT600.	44
Figura 12.	Difratogramas de raios – X: (a) CATT600; e (b) CALTT600.	45
Figura 13.	Espectros de FTIR: (a) CATT600; e (b) CALTT600.	46
Figura 14.	DRIFTS: (a) CA; (b) CATT600; e (c) CALTT600.	46
Figura 15.	Termograma da CA. Atmosfera de N_2 . Rampa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	47
Figura 16.	Imagens de SEM: (a) CATT600; e (b) CALTT600.	48
Figura 17.	Espectro <i>Survey</i> de XPS da amostra CATT600.	49
Figura 18.	Imagens: (a) CR; (b) CRL; (c) CRTT600; (d) CRF; e (e) CRTT900.	49
Figura 19.	Difratogramas de raios-X das amostras: (a) CRL, (b) CRF, (c) CRTT600, (d) CRTT900 e (e) CR.	50
Figura 20.	Espectro FTIR: (a) CRL; (b) CRF; (c) CRTT600; (d) CRTT900; e (e) CR.	51
Figura 21.	Termograma da CR. Atmosfera de N_2 . Rampa e $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	52
Figura 22.	Imagens de SEM para: (a) CRL, (b) CRF, (c) CRTT600, (d) CRTT900 e (e) CR.	53
Figura 23.	Espectro <i>Survey</i> de XPS da amostra CRL.	54
Figura 24.	Difratograma de raios-X da amostra SR.	55
Figura 25.	Espectro de FTIR da amostra SR.	55
Figura 26.	Imagens de SEM: (a) SR (visão geral); e (b) SR (ampliação de uma estrutura cristalina presente na amostra).	56
Figura 27.	Imagem de SEM-EDX para a amostra SR.	56
Figura 28.	Difratogramas dos materiais sintetizados: (a) CR-4hE; (b) CRL-4hE; (c) CALTT600-4hE; (d) CATT600-4hE; (e) SR-4hE; e (f) SC-4hE.	58
Figura 29.	Espectros de FTIR dos materiais sintetizados: (a) CR-4hE; (b) CRL-4hE; (c) CALTT600-4hE; (d) CATT600-4hE; (e) SR-4hE; e (f) SC-4hE.	59
Figura 30.	Espectro <i>Survey</i> de XPS da (a) CRL-4hE e (b) CATT600-4hE.	60
Figura 31.	Termograma das zeólitas sintetizadas: (a) CR-4hE, (b) CRL-4hE, (c) CALTT600-4hE, (d) CATT600-4hE e (e) SC-4hE. Atmosfera de N_2 . Rampa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	61
Figura 32.	Imagens de SEM dos materiais sintetizados: (a) CR-4hE; (b) CRL-4hE; (c) CALTT600-4hE; (d) CATT600-4hE; (e) SR-4hE; e (f) SC-4hE.	63
Figura 33.	Difratogramas das sínteses a partir da CRL, em diferentes tempos de cristalização: (a) 4 h; (b) 8 h; (c) 24 h; e (d) 48 h.	64
Figura 34.	Imagens de SEM das zeólitas sintetizadas a partir da CRL, em diferentes tempos de cristalização: (a) 4 h; (b) 8 h; (c) 24 h; e (d) 48 h.	65
Figura 35.	Difratogramas dos materiais produzidos a partir da CATT600 em diferentes relações molares de Si/Al: (a) 1; (b) 2; (c) 3; e (d) 4. Sistema estático.	66
Figura 36.	Difratogramas dos materiais produzidos a partir da CATT600 em diferentes relações molares de Si/Al: (a) 1; (b) 2; (c) 3; e (d) 4. Sistema sob agitação.	67
Figura 37.	Imagens de SEM das zeólitas sintetizadas a partir da CATT600 em diferentes relações molares de Si/Al, nos sistemas estático (E) e sob agitação (A): (a) CATT600-4hE-1; (b) CATT600-4hE-2; (c) CATT600-4hA-1; e (d) CATT600-4hA-2.	68
Figura 38.	Difratogramas dos materiais produzidos a partir da CRL em diferentes relações molares de Si/Al: (a) 1; (b) 2; (c) 3; e (d) 4. Sistema estático.	69
Figura 39.	Imagens de SEM das zeólitas sintetizadas a partir da CRL em diferentes relações molares de Si/Al: (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 4. Sistema estático.	70
Figura 40.	Difratogramas dos materiais produzidos a partir da CRL em diferentes relações molares de Si/Al: (a)	

	1, (b) 2, (c) 3 e (d) 4. Sistema sob agitação.	70
Figura 41.	Imagens de SEM das zeólitas sintetizadas a partir da CRL em diferentes relações molares de Si/Al: (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 4. Sistema em Agitação.	71
Figura 42.	Difratograma dos materiais sintetizados com papel alumínio e diferentes fontes de silício: (a) SR-PA-4hE, (b) CATT600-PA-4hE e (c) CRL-PA-4hE.	72
Figura 43.	Imagens de SEM dos materiais sintetizados com papel alumínio e diferentes fontes de silício: (a) SR-PA-4hE, (b) Ampliação de (a), (c) CATT600-PA-4hE e (d) CRL-PA-4hE.	73
Figura 44.	Difratogramas das amostras: (a) SC-Ti-5%, (b) SC-Ti-10%, (c) SC-Ti-20% e (d) P25.	75
Figura 45.	Distribuição de Ti suportado nas zeólitas para os sistemas: (a) SC-Ti-5%; (b) SC-Ti-10%; e (c) SC-Ti-20%.	75
Figura 46.	Espectro FTIR das amostras: (a) SC-4hE, (b) SC-Ti-5%, (c) SC-Ti-10% e (d) SC-Ti-20%.	76
Figura 47.	Espectro de DRIFTS das amostras: (a) SC-4hE, (b) SC-Ti-5%, (c) SC-Ti-10% e (d) SC-Ti-20%.	77
Figura 48.	Espectro de XPS na região do Ti 2p (a) e da região do O 1s (b) das amostras: SC-Ti-5%; SC-Ti-10%; e SC-Ti-20%. Os pontos representam os dados experimentais. A curva sólida corresponde ao fundo.	78
Figura 49.	Imagens e contorno obtidos por AFM dos sistemas: (a) SC-4hE; (b) SC-Ti-5%; (c) SC-Ti-10%; (d) SC-Ti-20%; e (e) P-25.	81
Figura 50.	DRS-UV-Vis das amostras: (a) SC-4hE; (b) SC-Ti-5%; (c) SC-Ti-10%; (d) SC-Ti-20%; e (e) P25. Ampliação: detalhes do espectro na região entre 320-420 nm.	83
Figura 51.	Imagens de SEM das amostras (a) SC-Ti-10 %; e SC-Ti-20 %	84
Figura 52.	Difratogramas das amostras: (a) CRL, (b) CALTT600, (c) CATT600, (d) ZC, (e) CATT600-CaA e (f) P25. Todos os catalisadores suportados contêm 10% de titânio.	85
Figura 53.	Espectro de DRS-UV-Vis das amostras: (a) CRL, (b) CALTT600, (c) CATT600, (d) ZC, (e) CATT600-CaA e (f) P25. Todos os catalisadores suportados contêm 10% de titânio.	86
Figura 54.	Imagens de SEM da: (a) CATT600, (b) ZC, (c) CATT600-CaA e (d) P25. Todos os sistemas com 10% de titânio impregnado.	87
Figura 55.	Voltamograma de pulso diferencial do TiO ₂ : (a) varredura catódica e (b) varredura anódica. Em solução aquosa pH=1. Velocidade de varredura (v)=25 mV/s.	88
Figura 56.	Voltamograma de pulso diferencial dos materiais (a) SC-4hE e (b) CATT600-CaA-4hE. Em solução aquosa pH=1. Velocidade de varredura(v)=25 mV/s.	89
Figura 57.	Voltamograma de pulso diferencial dos materiais: (a) varredura anódica para CALTT600-Ti-10% e varredura catódica para: (b) CATT600-Ti-10%, (c) CRL-Ti-10%, (d) CALTT600-Ti-10%, (e) SC-Ti-10% e (f) CATT600-CaA-Ti-10%. Em solução aquosa pH=1. Velocidade de varredura(v)=25 mV/s.	90
Figura 58.	Fotodecomposição do azul de metileno por: (a) SC-4hE + UV; (b) UV; e (c) SC-4hE.	92
Figura 59.	Fotodecomposição do azul de metileno por: (a) SC; (b) CALTT600; (c) CRL; (d) CATT600; e (e) P25. Todos catalisadores contêm 10% de Ti.	93
Figura 60.	Voltamograma de pulso diferencial do MB: (a) na ausência e (b) na presença do eletrodo de titânia (CATT600-Ti-10%). Em solução aquosa pH=1. Velocidade de varredura(v)= 100 mV/s.	94
Figura 61.	Voltamograma de pulso diferencial do eletrodo de titânia (CATT600-Ti-10%): (a) antes e (b) após a irradiação com luz UV. Em solução aquosa pH=1. Velocidade de varredura(v)= 100 mV/s.	95
Figura 62.	Voltamograma de pulso diferencial do MB: (a) na ausência e (b) na presença do catalisador. Foram realizadas medidas antes e após a irradiação com UV. Em solução aquosa pH=1. Velocidade de varredura(v)= 100 mV/s.	95
Figura 63.	Porcentagem de decomposição dos compostos orgânicos pelos catalisadores de titânio suportado e P25, após uma hora de irradiação UV.	96
Figura 64.	Voltamograma de pulso diferencial do paracetamol em solução aquosa (pH=1) e v=100 mV/s. (a) (varredura anódica e catódica) eletrodo de trabalho: grafite-CATT600-Ti-10% e (b) (varredura catódica) eletrodo de trabalho: grafite-CATT600-CaA-Ti-10%. Antes e após irradiação com luz UV (15 min).	97
Figura 65.	Voltamograma de pulso diferencial ((a) varredura anódica e (b) varredura catódica) do AZ71 em solução aquosa (pH=5) e v=100 mV s ⁻¹ . Eletrodo de trabalho: grafite-P25. Antes e após 15 minutos de irradiação com luz UV.	98
Figura 66.	Voltamograma de pulso diferencial com varredura anódica do AZ71 em solução aquosa (pH=5) e v=100 mV s ⁻¹ . Eletrodo de trabalho: carbono vítreo antes e após 15 minutos de irradiação com luz UV.	99
Figura 67.	Fotodegradação da água do córrego contaminada com uma conhecida concentração de AL8 (30 mg/L). Em 1 hora de irradiação com luz UV.	100
Figura 68.	Ciclos de fotodecomposição do AL8 por CATT600-Ti-10% e P25, após uma hora de irradiação com luz UV.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros ⁷	6
Tabela 2.	Características gerais das zeólitas ⁷	6
Tabela 3.	Fontes de silício, alumínio e cátions usados como matéria-prima para a síntese de zeólitas.	17
Tabela 4.	Fontes alternativas de silício e respectivas zeólitas sintetizadas.	18
Tabela 5.	Classificação dos processos oxidativos avançados ^{69,71}	22
Tabela 6.	Potencial redox de algumas espécies oxidantes ⁷⁰	22
Tabela 7.	Degradação de compostos orgânicos por fotocatalise heterogênea ⁶⁸	26
Tabela 8.	Variedade de suportes, para a titânia, usados na fotocatalise.	29
Tabela 9.	Tipos de zeólitas usadas como suportes e compostos fotodegradados.	31
Tabela 10.	Reagentes, solventes e gases utilizados.....	34
Tabela 11.	Tipos e condições de tratamentos aplicados à cristolita.	35
Tabela 12.	Equações da reta obtidas das curvas de calibração (N=7).....	42
Tabela 13.	Percentual de carbono da casca de arroz (CA) e seus derivados obtidos a partir da lixiviação e do tratamento térmico.....	48
Tabela 14.	Composição química da CR, CRL e da CRF em termos de percentuais mássicos dos elementos, determinada por SEM-EDX.	54
Tabela 15.	Composição química da amostra SR em termos de percentuais mássicos dos elementos, determinada por SEM-EDX.....	57
Tabela 16.	Valores da área específica da zeólita A obtida a partir das várias fontes de silício, antes e após a troca iônica com Ca ²⁺ . Erro da análise ± 10%.....	61
Tabela 17.	Razão molar Si/Al e porcentagem mássica (%) de Ca e Mg obtida por SEM-EDX, dos materiais sintetizados.....	62
Tabela 18.	Razão molar Si/Al em relação ao percentual molar obtida por SEM-EDX, dos materiais obtidos da síntese em 4h estático a partir da: SR-PA; CATT600-PA; e CRL-PA.....	73
Tabela 19.	Resultados de rugosidade para os sistemas de zeólita modificada com titânia determinado por imagens de AFM. (Resolução de X: 1.3 µm × Z: 724 nm).	82
Tabela 20.	Valores do <i>gap</i> de energia e do início da banda de absorção das amostras com titânio.	83
Tabela 21.	Valores do <i>gap</i> de energia e do início da banda de absorção das amostras com titânio.	86
Tabela 22.	Valores da área específica de três sistemas catalíticos, antes e após a impregnação de TiCl ₄ . Erro da análise ± 10%.	87

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1.	Mecanismo simplificado para a fotoativação de uma partícula semicondutora [adaptado de ^{68,96}].	24
Esquema 2.	Estruturas cristalinas do TiO ₂ : (a) anatase; (b) rutilo; (c) brookita.	27
Esquema 3.	Rota da síntese da zeólita A.	36
Esquema 4.	Reator fotocatalítico tipo batelada usado na degradação dos compostos orgânicos.	41
Esquema 5.	Esquema representativo das ligações Ti-O-X (X=Si ou Al) entre o suporte (zeólita A) e a fase de titânia.	79
Esquema 6.	Formação da titânia em função do teor de TiCl ₄ impregnado.	80
Esquema 7.	Redução do Ti(IV) em sistemas suportados.	91

RESUMO

No presente estudo, casca de arroz submetida à calcinação e lixívia ácida, crisotila na forma natural e após lixívia ácida, uma sílica oriunda de rejeito e papel alumínio foram utilizados com fontes de silício e alumínio na síntese da zeólita A. Para fins comparativos, sílica pirogênica comercial também foi empregada como fonte de silício. As matérias-primas, bem como os produtos obtidos, foram caracterizados por um conjunto de técnicas espectroscópicas, térmicas, eletroquímicas, volumétricas e microscópicas, a saber: Difractometria de raios-X (XRD), espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X (XPS), espectroscopia molecular de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS), adsorção de nitrogênio, análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível (DRS), microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de emissão de Raios-X por dispersão de energia (SEM-EDX) e voltametria cíclica diferencial (DPV).

Os parâmetros de síntese avaliados foram: (i) natureza da fonte de silício e alumínio; (ii) tempo de cristalização; (iii) razões molares Si/Al no gel de síntese e (iv) influência da agitação na cristalização. Excetuando a crisotila natural, para todas as demais situações, zeólita A com alta cristalinidade e pureza foi obtida. A zeólita A sintetizada a partir da crisotila lixiviada mostrou alta estabilidade estrutural por períodos mais longos de síntese. A variação da razão molar Si/Al levou à formação da zeólita Y pura, quando usada a casca de arroz calcinada a 600°C como fonte de Si, e uma mistura de zeólita A e Y quando usada a crisotila lixiviada. Zeólitas A, com alta cristalinidade e com grandes tamanhos de grãos foram obtidas a partir da síntese usando sílica oriunda de rejeito, crisotila lixiviada e casca de arroz calcinada a 600°C como fonte de silício e papel alumínio como fonte de alumínio.

A degradação de corantes (azul de metileno, azul direto 71 e amarelo direto 8) e fármaco (paracetamol) foi avaliada para uma série de catalisadores suportados de titânia obtidos pela impregnação do TiCl_4 em zeólitas, sintetizadas usando casca de arroz e crisotila como fonte de silício, submetidas posteriormente à calcinação. A titânia gerada apresenta-se na forma anatase. Atividade catalítica elevada foi observada para as amostras com 10% de Ti, apresentando atividade catalítica comparável àquela da titânia comercial (P25) após uma hora

de irradiação com luz UV. Experimentos realizados com luz solar levou à decomposição de 92 % do corante azul de metileno. A atividade fotocatalítica de um catalisador de titânia suportada foi monitorada por vários ciclos, permanecendo constante até o quinto ciclo.

ABSTRACT

In the present study, alternative silicon and aluminum sources for zeolite A synthesis were exploited, namely: rice husk submitted to calcination and to acid leaching, chrysotile in its natural form and after acid leaching, silica from reject material and aluminum foil. For comparative reasons, commercial pyrogenic silica was also employed as a silicon source. Raw materials, as well as the corresponding resulting ones were characterized by a group of spectroscopical, thermal, electrochemical, volumetric and microscopy techniques, namely: X-ray Diffraction (XRD) spectrometry, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmittance Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR), Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS), nitrogen adsorption, thermogravimetric analysis (TGA), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (DRS), atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), electron scanning microscopy combined with energy dispersive X-ray analysis (SEM-EDX) and differential pulse voltammetry (DPV).

For the zeolite synthesis, the evaluated parameters were: (i) nature of the silicon and aluminum sources; (ii) crystallization time; (iii) Si/Al molar ratio on the synthesis gel and (iv) influence of the stirring in the crystallization. Excepting for raw chrysotile, the other cases afforded the production of zeolite A with high crystallinity and purity. The synthesized zeolite A started from the leached chrysotile showed high structural stability for longer periods of synthesis. Variation in Si/Al molar ratio led to the formation of the zeolite Y, which was pure when rice calcinated to 600°C was employed as the source of silicon and, which resulted in a mixture of zeolite A and Y when used the leached chrysotile. Zeolite A with high crystallinity and with big size grains were obtained in the case of using silica (reject), leached chrysotile and rice calcined at 600°C as silicon source and aluminum foil as the source of aluminum.

Degradation of dyes (methylene blue, direct blue 71 and yellow direct 8) and pharmaceutical (paracetamol) was evaluated by a series of in situ generated titania supported catalysts obtained from the impregnation of TiCl₄ onto a series of zeolite, synthesized using rice husk and chrysotile as the silicon source, which were later submitted to calcination. The resulting titania were in the form of anatase phase. The highest catalyst activity was reached with samples having 10 wt.% Ti, being comparable to that exhibited by commercial P25 after one hour of UV light exposition. Experiments carried out in natural sunlight reached 92% decomposition of the methylene blue dye. The catalyst activity of a supported titania catalyst was shown to be kept until five cycles.

INTRODUÇÃO

As zeólitas devido às suas propriedades particulares de troca de cátions, adsorção e catálise, possuem significativas aplicações industriais. A utilização de zeólitas naturais ou produzidas a partir de materiais alternativos, que sirvam como fonte de Si e ou Al, se apresenta como uma tecnologia limpa de fácil aplicação e baixo custo. Atualmente são conhecidas mais de 190 diferentes tipos de estrutura zeolíticas¹, podendo-se destacar a zeólita A como uma das zeólitas de maior importância industrial. A zeólita A apresenta as mais diversas aplicações, tais como, em detergentes para abrandamento de água (adsorventes), secagem industrial de gases, separação de hidrocarbonetos lineares de ramificados. Outros campos de aplicação incluem sensores, conversão de energia solar e transformação orgânica por fotoquímica^{2,3,4}.

De forma geral, o grande interesse pelo uso da zeólita tem impulsionado um crescente número de trabalhos visando seu desenvolvimento, alavancando as pesquisas visando à transformação e o aproveitamento de resíduos industriais e agrícolas. Este campo se mostra extremamente interessante visto que materiais como argila, carvão, crisotila e casca de arroz são resíduos e subprodutos abundantes no Brasil.

Na área agrícola, o Brasil é um dos maiores produtores de grãos, sendo o primeiro da América Latina na produção de arroz. A produção anual de arroz em casca na safra 2007/2008, segundo o IBGE, foi de 12,1 milhões de toneladas sendo o Rio Grande do Sul o principal produtor com 61,5% da produção nacional. Possuindo alta concentração de sílica (SiO_2), a casca do arroz (CA) pode ser útil na indústria dos silicatos. Em média, 23% do arroz colhido correspondem à casca e 3% a resíduos inorgânicos, ou seja, sílica amorfa. Assim, se toda casca fosse aproveitada seriam gerados aproximadamente 360.000 toneladas de sílica amorfa. A extração de sílica da CA por processos envolvendo lixiviação ácida, combinada com a calcinação, é de baixo custo e de extrema eficiência. Desta forma é possível obter sílica de alta pureza e com estrutura amorfa de grande reatividade, o que a torna interessante para a produção de zeólitas.

A crisotila é outro material natural abundante no Brasil, e pode ser usada na fabricação de materiais à base de sílica, já que aproximadamente 50% de sua composição corresponde à SiO_2 . A extração da sílica da crisotila é facilmente realizada por um processo envolvendo lixíviação ácida, resultando em uma sílica com estrutura amorfa de grande reatividade, o que

também a torna interessante para a produção de zeólitas. Segundo a publicação Mineral Commodity Summaries – jan/2007 (DNPM/DIDEM), em 2006 as reservas mundiais de crisotila foram estimadas em 200 milhões de toneladas de fibras. O Brasil tem a reserva estimada de 15 milhões de toneladas. Em 2006, a produção brasileira de crisotila correspondeu a 227 mil toneladas de fibra (9,73% do montante) ocupando o 5º lugar na produção mundial.

De grande relevância para a economia do Brasil, a indústria têxtil encontra-se entre os 8 setores mais importantes da atividade industrial. Sendo que nas regiões Sul e Sudeste estão instaladas 80% destas indústrias, segundo o diagnóstico realizado pelo Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior – DICE (2006). Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pelo setor têxtil. Na busca de novas tecnologias para resolver o problema, a fotocatalise aparece como uma alternativa tecnológica extremamente importante, principalmente pela possibilidade do uso de fotocatalisadores de titânio impregnados *in situ* em zeólitas produzidas a partir de matéria-prima natural e abundante no país.

O escopo do presente trabalho envolveu a síntese da zeólita A utilizando como fonte de Si materiais naturais como crisotila e casca de arroz e sua aplicação como suporte catalítico para geração *in situ* de titânia, potencial fotocatalisador para decomposição de corantes. Na presente dissertação, o capítulo 1 apresentará uma revisão de aspectos relacionados à estrutura cristalina, fontes de silício e alumínio e fatores que interferem na síntese das zeólitas, bem como suas aplicações em processos fotocatalíticos. O capítulo 2 apresenta os objetivos do trabalho. No capítulo 3, detalhes experimentais são apresentados. Os resultados obtidos são discutidos no capítulo 4, onde é apresentada a caracterização das matérias-primas, dos materiais obtidos a partir das sínteses, bem como a caracterização e aplicação das zeólitas modificadas com Ti em reações de fotodecomposição de compostos orgânicos. Finalmente, o capítulo 5 reúne as principais conclusões obtidas no presente trabalho.

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 DEFINIÇÃO DE ZEÓLITAS

A história das zeólitas começou em 1756 quando o mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt percebeu que um mineral natural (hoje conhecido como estilbita) liberava violentamente vapor de água quando aquecido na chama. Quando este mineral esfriava, voltava a se hidratar, de maneira que poderia ser submetido a sucessivos ciclos de hidratação-desidratação. Por apresentar tal característica, seu descobridor propôs denominar esse novo tipo de mineral como zeólita; em grego significa pedra que ferve (*zein* = pedra; *lithos* = ferver)⁵.

Como primeira definição, as zeólitas foram chamadas de aluminosilicatos cristalinos com estrutura cristalina e aberta. Mais recentemente, a definição do termo zeólita foi expandida para incluir uma vasta classe de materiais que são estruturalmente semelhantes, mas que contenham em sua composição outros elementos além do Si e Al, tais como: B, Be, Co, Ga, Ge, Fe, P e Zn. A definição que aparece na quinta edição revisada do *Atlas de Estruturas do Tipo Zeólitas* editado por Meier, Olson e Baerlocher⁶, em nome da comissão de estruturas da Associação Internacional de Zeólitas (IZA), diz que qualquer estrutura de rede tridimensional composta de átomos tetraedricamente coordenados unidos entre si por átomos de oxigênio e com uma densidade estrutural menor que 21 átomos coordenados tetraedricamente (átomos-T) por 1000Å^3 podem ser considerados como sendo materiais semelhantes às zeólitas. Dessa forma, silicatos puros, aluminofosfatos (AlPO), silicaluminofosfatos (SAPOs), aluminofosfatos contendo metais (MeAlPO) e assim por diante, todos são considerados zeólitas⁷. Neste trabalho, a abordagem ficará restrita às zeólitas do tipo aluminosilicatos.

1.2 ESTRUTURA CRISTALINA E CLASSIFICAÇÃO DAS ZEÓLITAS

Estruturalmente as zeólitas são compostas por tetraedros TO_4 (T = Si, Al), unidos entre si pelo átomo de oxigênio, ou seja, cada átomo de oxigênio é compartilhado por dois tetraedros. Em uma estrutura compostas apenas por tetraedros de silício, a combinação das unidades de TO_4 (T = Si) levam à formação de uma sílica (SiO_2) neutra, por exemplo, o quartzo. Entretanto, a substituição de átomo de Si^{4+} da estrutura da sílica por átomos de Al^{3+} , cria um desequilíbrio eletrônico, deixando a estrutura carregada negativamente. Para preservar a neutralidade eletrônica da estrutura se faz necessária a presença de cátions extra-

estruturais (tanto cátions inorgânicos como orgânicos). Para cada átomo de Al substituído estará sendo criada uma carga negativa que será neutralizada por uma carga positiva fornecida por um cátion de compensação de carga (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , TMA, etc) que se mantêm eletrostaticamente preso à estrutura da zeólita, conforme esquema apresentado na Figura 1.

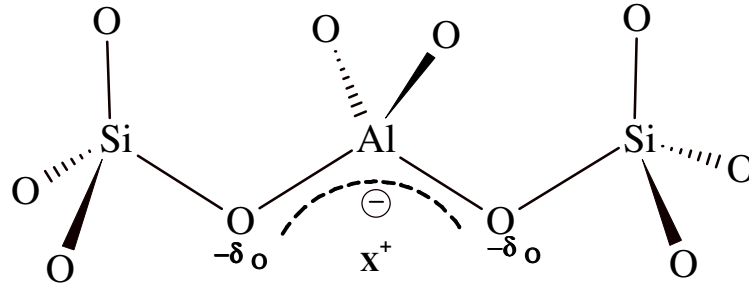
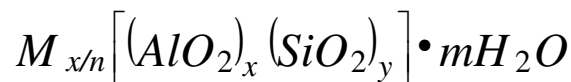


Figura 1. Esquema estrutural da zeólita, onde X representa o cátion de compensação.

De forma genérica, a fórmula estrutural das zeólitas e a composição da malha elementar são:



Onde: M = Cátion de valência n

n = valência do cátion M

m = Número de moléculas de água

$x + y$ = Número de total de tetraedros por malha elementar

y/x = Razão atômica Si/Al, que pode variar de 1 até infinito

(regra de Loewenstein^{*})

Resumidamente, o complexo processo de crescimento estrutural das zeólitas parte de um tetraedro TO_4 isolado até a estrutura final. A base dos materiais zeolíticos, a unidade básica primária indispensável para construir a estrutura, é sempre um tetraedro TO_4 . A união de um pequeno número de tetraedros gera as unidades secundárias de construção, como por exemplo, anéis formados por quatro ou seis tetraedros, anéis duplos, ou até estruturas poliédricas. A terceira e última ramificação é obtida através das várias maneiras com que as

^{*} Segundo a regra de Loewenstein não existe Al-O-Al na rede cristalina, portando apenas 50% dos átomos de Si, da estrutura cristalina, podem ser substituídos por átomo de Al^{30} .

unidades secundárias se unem entre si, e finalmente, uma estrutura tridimensional é formada, contendo canais e poros interconectados.

Desta maneira, é possível estabelecer uma relação estrutural entre as distintas zeólitas em função do número de unidades secundárias de construção que as constituem. Este tipo de representação estrutural é freqüentemente usado porque oferece uma idéia clara das várias características das zeólitas. A Figura 2 representa esquematicamente o crescimento de materiais zeolíticos partindo da unidade básica primária, o tetraedro TO_4 , de três importantes zeólitas.

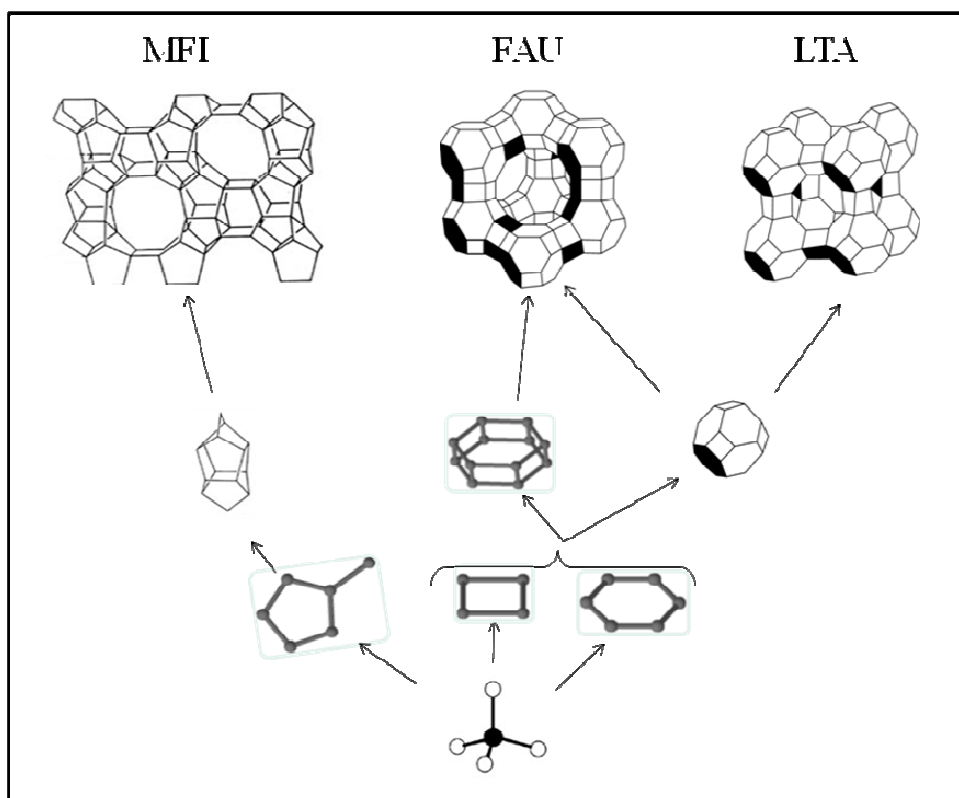


Figura 2. Esquema do crescimento de materiais zeolíticos partindo da unidade básica primária, o tetraedro TO_4 .

Na Figura 2, cada vértice está ocupado por um átomo de silício e/ou alumínio. O oxigênio ligado em pontes foi omitido para melhor apresentação.

Para a maioria das aplicações ainda é comum classificar as zeólitas conforme o tamanho dos poros que dão acesso ao espaço intercrystalino. A abertura dos poros está relacionada com o número de tetraedros T ($T = Si$ ou Al) que a forma. A Tabela 1 apresenta a classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros.

Tabela 1. Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros⁷.

<i>Zeólita</i>	<i>Número de átomos de O presente na abertura</i>	<i>Diâmetro do Poro (Å)</i>	<i>Exemplos</i>
Poros Extragrandes	>12	$\theta > 9$	MCM-9, VPI-5
Poros Grandes	12	$6 < \theta < 9$	Y, β , Ω
Poros Medianos	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poros Pequenos	8	$3 < \theta < 5$	Erionita, A

A Tabela 2 resume algumas características gerais das zeólitas. Estas características dependem essencialmente da estrutura e da composição química dos sólidos.

Tabela 2. Características gerais das zeólitas⁷.

Diâmetro de Poro:	2 a 14 Å
Diâmetro de Cavidade	6 a 14 Å
Superfície Interna	Centenas de m ² /g (Y: 1200m ² /g)
Capacidade de Troca Catiônica	0 a 650 meq/100g
Capacidade de Adsorção	<0,35 cm ³ /g
Estabilidade Térmica	de 200 a mais de 1000°C

Atualmente, a classificação da zeólita está baseada apenas na topologia da estrutura, ignorando-se a razão Si/Al, os cátions e as moléculas de água presentes nos canais zeolíticos. A formação das mesmas pode ser mais facilmente visualizada através de unidades estruturais comuns ou “unidades secundárias de construção” (SBU), originadas pela união dos tetraedros (Figura 3). A combinação simples destas unidades finitas conduzirá a diferentes estruturas cristalinas das zeólitas. Esta classificação se encontra mais bem detalhada no site da Associação Internacional de Zeólitas (IZA)¹.

Por outro lado, a estrutura zeolítica pode, em alguns casos, ser mais facilmente descrita através de unidades poliédricas. Um exemplo é a caixa sodalita que, quando unida de formas diferentes, origina diferentes estruturas, tais como a da zeólita A (LTA) e a Faujasita (FAU) apresentadas na Figura 2.

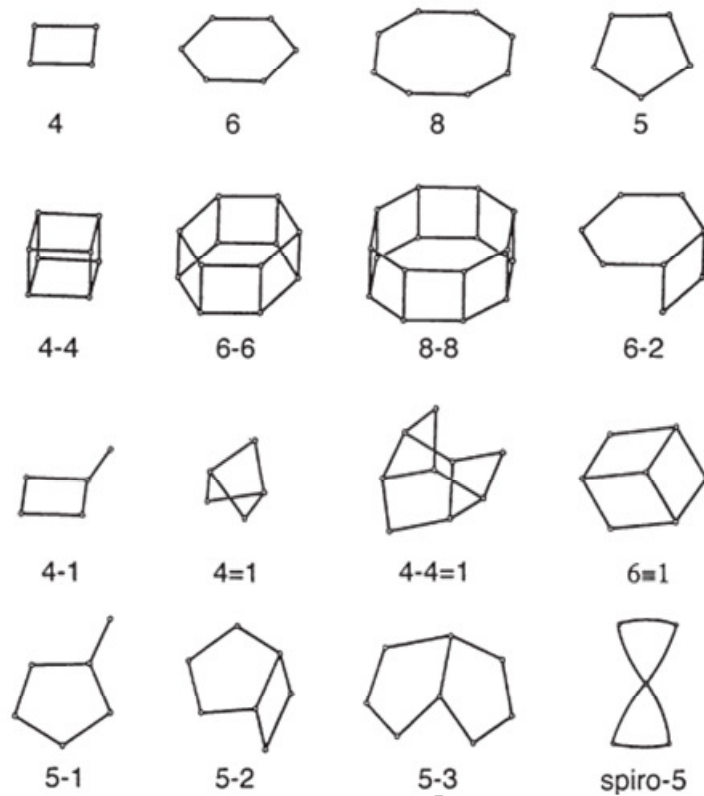


Figura 3. Unidades secundárias de construção (SBU)⁷.

A seguir será comentada a estrutura das zeólitas mais comuns, entre elas, as zeólitas A e a X e/ou Y⁷. Outras estruturas podem ser encontradas no Atlas publicado pela International Zeolite Association (IZA) ou no seu portal web¹.

⇒ Zeólita A:

A zeólita A, normalmente sintetizada na forma sódica, apresenta uma razão Si/Al = 1. Pertencente ao sistema cúbico, quando está completamente hidratada e na forma sódica a zeólita A tem um parâmetro de célula unitária igual 24,6 Å. A fórmula de sua célula unitária é: $\text{Na}_{96} \text{Al}_{96} \text{Si}_{96} \text{O}_{384} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$.

A estrutura cristalina da zeólita A pode ser descrita através da união de dois tipos de poliedros (Figura 4):

- um cubo simples, 4-4, formado pela união de dois anéis de quatro tetraedros (D4R);
- e um octaedro truncado formado pela combinação de 24 tetraedros, conhecido como caixa β ou caixa sodalita.

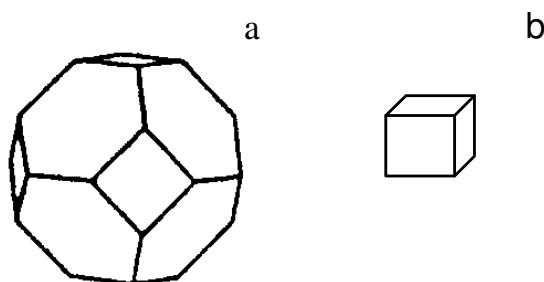


Figura 4. (a) Caixa sodalita ou caixa β e (b) cubo simples D4R.

A união das caixas sodalita, por quatro das suas faces quadradas, com os anéis duplos de quatro tetraedros conduz a um poliedro, o qual forma uma grande cavidade conhecida como “supercaixa α ”. A combinação desta supercaixa α entre si e com as caixas β origina a estrutura final da zeólita (Figura 5), a qual apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectados entre si:

- um sistema formado pela união das supercaixa α , que apresenta um diâmetro interno de 11,4 Å, acessível por aberturas circulares formadas por anéis de 8MR de diâmetro igual a 4,2 Å;
- um sistema de canais formado pela conexão alternada de caixas sodalita e supercaixa α , acessível por aberturas formadas por anéis 6MR de diâmetro igual a 2,2 Å.

Devido ao seu reduzido diâmetro, este segundo sistema de canais é inacessível às moléculas orgânicas e inorgânicas, já que as mesmas apresentam um diâmetro cinético superior a 2,5 Å. Por razões similares, o acesso ao primeiro sistema de canais (formado por 8MR) está limitado às moléculas com diâmetros cinéticos inferiores a 4,5 Å (como são os alcanos lineares, água, CO₂, etc) conferindo à zeólita A um grande poder de peneiramento molecular.

Dos 192 íons Na⁺ existentes nesta zeólita, 67% encontram-se localizados perto das posições axiais dos anéis de seis membros, mas no interior da supercaixa α . Os íons restantes são encontrados dentro da supercaixa α , coordenados às moléculas de água, as quais se unem entre si formando estruturas dodecaédricas pentagonais.

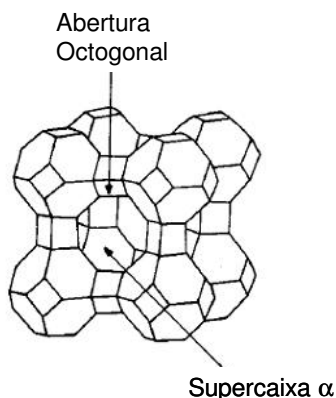


Figura 5. Estrutura da Zeólita A.

Devido à posição que ocupam os cátions na estrutura zeolítica, o diâmetro efetivo do poro pode variar dependendo do tipo de cátion de compensação. Se o cátion é potássio, o diâmetro efetivo do poro é aproximadamente 3 Å e a zeólita é conhecida como zeólita 3A, se é sódio é de 4 Å e se chama zeólita 4A e se finalmente é cálcio é de 5 Å e denomina-se zeólita 5A.

⇒ Zeólitas X e Y:

Embora estas zeólitas possuam nomes diferentes, elas topologicamente apresentam a mesma estrutura cristalina. A diferença está na razão Si/Al intra-reticular: enquanto a zeólita X apresenta uma razão Si/Al compreendida entre 1,0 e 1,5, esta razão é superior a 1,5 para a zeólita Y.

Estas zeólitas pertencem ao sistema cúbico, quando hidratadas e na forma sódica apresentam parâmetros de célula unitária que variam entre 25,0 e 24,2 Å, dependendo da razão Si/Al da estrutura cristalina, possuindo 192 tetraedros por célula unitária. A estrutura cristalina destas zeólitas pode ser descrita basicamente da mesma forma que a zeólita A. A diferença consiste em que, no lugar de unidades secundárias de construção 4-4, são anéis duplos de seis tetraedros 6-6: com quatro das faces hexagonais da caixa sodalita forma-se um poliedro, o qual forma uma grande cavidade, a supercaixa α, mas agora com um diâmetro interno igual a 12,4 Å, acessível através de aberturas ou poros delimitados por anéis de 12 membros, com uma abertura livre de aproximadamente 8 Å.

Em analogia à zeólita A, a combinação da supercaixa α entre si com a caixa sodalita originam a estrutura final da zeólita X ou Y (Figura 6). A mesma apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectados entre si:

- um sistema formado pela união de supercaixa α , acessível por aberturas formadas por anéis de 12MR de diâmetro igual a 7,8 Å;
- um sistema de canais formado pela conexão alternada de caixas sodalita e supercaixa α , acessível por aberturas formadas por anéis de 6MR de diâmetro igual a 2,2 Å.

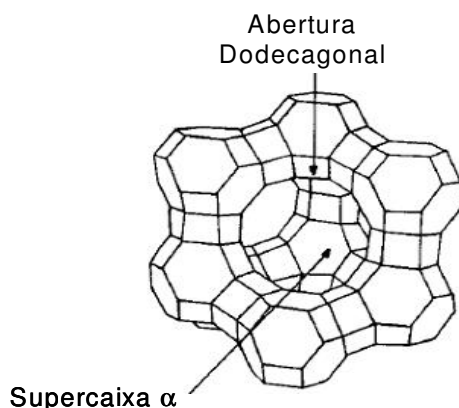


Figura 6. Estrutura da zeólita X e/ou Y.

Se este segundo sistema de canais, devido ao seu pequeno tamanho de poro, é inacessível para moléculas orgânicas e inorgânicas, o primeiro é o suficientemente grande para permitir o acesso da maioria das moléculas orgânicas normalmente utilizadas como reagentes, o que lhe confere a grande utilização industrial desta zeólita como catalisador em processos de refino.

Com respeito aos cátions de compensação, foi proposta uma nomenclatura para designar a sua localização no interior da estrutura (Figura 7):

- os sítios S(I) localizados no centro dos prismas hexagonais (16 sítios S(I) por malha);
- os sítios S(I') situados no interior das caixas sodalita e perto da base dos prismas hexagonais (32 sítios S(I') por malha, 4 por caixa sodalita);
- os sítios S(II) situados no mesmo eixo que os precedentes, mas localizados nas supercaixas α (32 sítios S(II) por malha);
- os sítios S(II') simétricos aos precedentes, em relação ao plano das faces hexagonais das caixas sodalita (32 sítios S(II') por malha).

Estas zeólitas trocadas por cátions multivalentes e/ou sob forma protônica são utilizadas em numerosos processos de refino e petroquímica, especialmente no craqueamento catalítico.

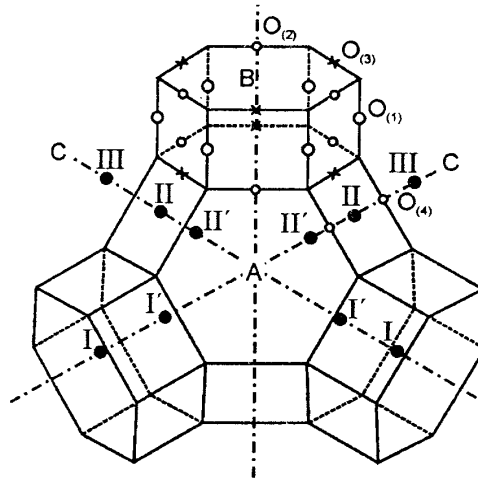


Figura 7. Posição dos sítios catódicos e dos átomos de oxigênio.

1.3 SÍNTESE DE ZEÓLITAS

A síntese de zeólitas ocorre pelo processo hidrotérmico com os reagentes que são uma fonte de silício, uma fonte de alumínio, um agente mineralizante como OH^- , e, para zeólitas com alta razão Si/Al, moléculas orgânicas que atuam com agente direcionador de estrutura. Os cátions metálicos inorgânicos, como Na^+ ou K^+ , têm importante papel, para a neutralização da carga da estrutura. A complexidade do processo de síntese, incluindo a presença de numerosas espécies solúveis na fase amorfa e reações de polimerização e despolimerização, tornam a síntese suscetível aos efeitos físicos, tais como, a agitação, o envelhecimento e a ordem de adição dos reagentes²³. Vários processos independentes ocorrem paralelamente, incluindo nucleação de várias estruturas, cristalização, bem como a dissolução de fases metaestáveis. É comum observar que a conversão do gel para cristais é muito rápida uma vez que o processo de cristalização é iniciado. Isto sugere que a nucleação é a etapa limitante e é coerente com estudos que reportam que a adição de cristais de semente diminui o tempo de indução²³. Tezak⁸ sugeriu, há várias décadas atrás, que ao invés de ver o processo de síntese como sendo apenas nucleação e cristalização devemos considerar pelo menos quatro subsistemas:

1. simples formação e polimerização de aluminossilicatos;
2. agregação destes complexos para formar embriões;
3. nucleação com formação de agregados como partículas bem ordenadas e formação de micelas (partículas primárias);

4. e finalmente, a agregação das partículas primárias por meio de agregação orientada.

Os processos físico-químicos que ocorrem durante a cristalização são muito complexos, e a velocidade de cristalização, os tipos de zeólitas formadas, e suas propriedades particulares (distribuição tamanho de poro, morfologia) dependem de um grande número de parâmetros^{22,30}. Di Renzo⁹ classificou estes parâmetros como condições de cristalização (temperatura, agitação, adição de semente) e os parâmetros que dependem da composição (alcalinidade, diluição, razão entre Si e outros elementos que formam tetraedros, concentração do direcionador de estrutura (*template*), concentração iônica, presença de impurezas na cristalização). Todos estes parâmetros mencionados podem influenciar na taxa de nucleação e na taxa de crescimento cristalino.

Devido à inexistência de técnicas apropriadas, os mecanismos de nucleação e cristalização proposto até o momento são somente teorias especulativas. Atualmente assume-se para o mecanismo de formação dos cristais de zeólita é aquele onde os cristais são produzidos na solução. Desta forma, o surgimento dos germes cristalinos e o seu posterior crescimento resultam das reações de condensação entre algumas espécies presentes na solução. Estas espécies migram para a solução pela dissolução da fase sólida da mistura reacional que atua como um reservatório de reagentes. A Figura 8 ilustra o mecanismo de formação da zeólita⁷.

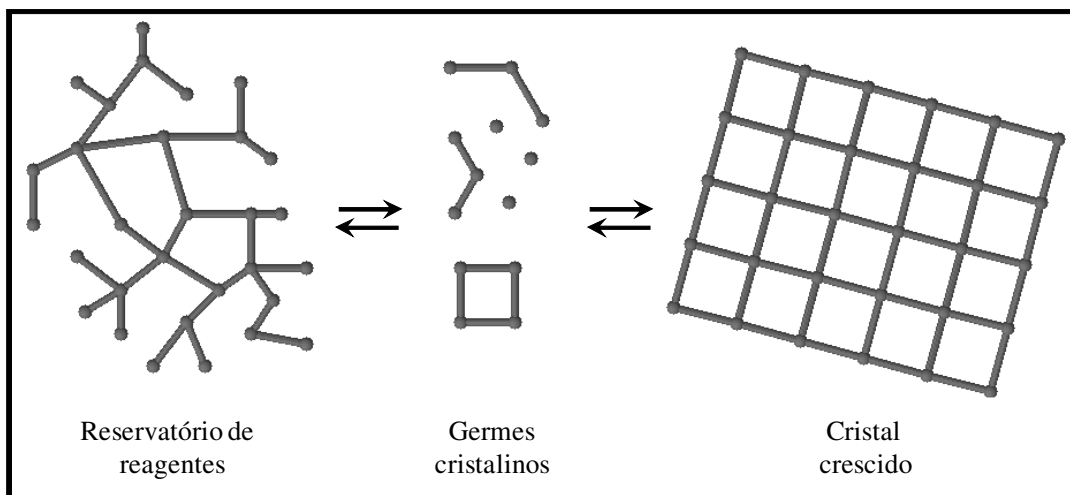


Figura 8. Esquema do mecanismo de formação da zeólita.

1.3.1 Principais fatores que interferem na síntese das zeólitas

A seguir, será detalhado o efeito dos parâmetros experimentais mais importantes que influenciam na síntese das zeólitas.

⇒ Tempo e temperatura de cristalização

Dependendo da zeólita que se deseja sintetizar e das condições operacionais aplicadas, (em particular a temperatura de síntese), o tempo de cristalização pode variar de algumas horas (zeólita do tipo A) a até várias semanas (zeólita beta). Normalmente, um método de síntese pode ser modificado para produzir zeólitas em um período de tempo menor. Algumas medidas cinéticas da taxa de crescimento realizadas para a zeólita A¹⁰, analcima¹¹, sodalita¹² e ZSM-5¹³ têm mostrado que a velocidade de crescimento cristalino aumenta com o aumento da temperatura de cristalização, demonstrando assim que, na grande maioria dos casos, tempo e temperatura estão diretamente relacionados. O tempo também é importante em sistemas onde uma fase é metaestável em relação à outra. De acordo com a regra de *Ostwald*, muitas substâncias podem existir sob várias formas polimórficas mas tendem a cristalizar-se para outras estruturas mais estáveis (de menor energia) por transformações sucessivas²³.

A temperatura de cristalização das zeólitas está compreendida entre a temperatura ambiente e 300°C. O limite de temperatura num processo hidrotérmico aberto é a temperatura de ebulição da água, isto é, 100° C. Para se obter temperaturas acima de 100 °C, o sistema usado é fechado como, por exemplo, em autoclaves.

⇒ Agitação da mistura reacional

A agitação é responsável pela homogeneização da mistura reacional, aumentando assim, a criação dos núcleos de um produto desejável, como no caso da zeólita do tipo A, ou ainda a cristalização indesejável de uma fase de impureza como a gmelinita em uma síntese de faujasita. Em alguns casos, a agitação não é aconselhável. As zeólitas como X e Y são formadas em géis estáticos, já no sistema em agitação do mesmo gel conduzirá a outros produtos, como a zeólita A⁷.

⇒ Adição de semente

A adição de uma pequena quantidade de semente (cristais da zeólita) no sistema de

síntese é realizada quando se quer direcionar a cristalização para um determinado tipo de zeólita. Quando, a partir das condições operacionais e composição do gel, for possível sintetizar duas zeólitas diferentes, por exemplo, as zeólitas philipsita e faujasita (zeólita Y), é comum usar semente para favorecer a cristalização de uma delas¹⁴.

⇒ Alcalinidade do sistema de cristalização

A alcalinidade do sistema de partida é um dos parâmetros mais importantes para o controle da cristalização da zeólita. O pH é usualmente de 8 a 12. O aumento da alcalinidade causa um aumento na velocidade de cristalização pelo aumento na velocidade de nucleação. Conseqüentemente, aumenta a concentração de silicatos reativos, aluminatos e espécies de aluminosilicato na fase líquida do sistema de cristalização, tendo em vista que esse aumento da alcalinidade do sistema favorece a rápida solubilidade dos (alumino) silicatos amorfos, se comparado com a solubilidade da zeólita cristalizada⁷.

⇒ Diluição do sistema de cristalização

Seguindo um princípio geral no qual a taxa de crescimento cristalino é proporcional à concentração dos reagentes, então não é inesperado que a diluição do sistema de cristalização (por exemplo, um aumento de conteúdo de água) causará uma diminuição da concentração de espécies reativas na fase líquida, e assim, uma diminuição da taxa de crescimento cristalino¹⁵. A água também promove a ruptura das ligações Si-O-Si, e com isso, aumenta a reatividade do sistema e também diminui a viscosidade do meio reacional, aumentando, por sua vez, a mobilidade das espécies e a dissolução dos componentes sólidos. A água pode também interagir fortemente, em alguns casos, com os cátions em solução, tornando-se ela própria parte do direcionador. As propriedades de transporte na mistura reacional e sua viscosidade variam com a quantidade de água. Uma alta quantidade de água na mistura reacional corresponde a baixas concentrações dos vários componentes (alumínio e silício) na fase líquida, resultando na formação de fases mais instáveis. Por outro lado, uma baixa quantidade de água na mistura reacional corresponde à concentração mais alta dos vários componentes na fase líquida, o que resulta na formação de fases zeolíticas mais estáveis³⁰.

⇒ Razão entre Si e Al

A razão Si/Al no gel reacional coloca uma restrição na composição da estrutura da zeólita a ser produzida. O aumento da razão Si/Al melhora a resistência a ácidos e a

estabilidade térmica, propriedades fundamentais para aplicações catalíticas. Por outro lado, em muitos processos de adsorção e troca iônica, a diminuição da razão Si/Al faz aumentar o teor de cátions, produzindo um adsorvente hidrofílico.

A razão Si/Al deverá ser alcançada por um ajuste desta razão na mistura de síntese. Variando-se a razão Si/Al na mistura reacional para produzir a zeólita com o teor desejado de alumínio, pode causar não só uma variação na concentração de alumínio na estrutura zeolítica, mas também pode resultar na obtenção de um produto diferente. Por exemplo, pode-se obter analcima com a razão entre 4-5 e mordenita com uma razão em torno de 8.

Porém, nem todas as zeólitas são tão sensíveis à composição da mistura reacional. Por exemplo, a zeólita ZSM-5 geralmente cristaliza na presença de TPA (tetrapropilamônio) em sistema com razão entre 20 e infinito. Porém, em relações abaixo de 20, com ou sem a presença orgânica de TPA, a fase mordenita começa a aparecer³⁰.

⇒ Cátions inorgânicos

Além de agir como compensador para equilibrar as cargas eletrônicas das estruturas da zeólita, os cátions inorgânicos presentes na mistura reacional frequentemente aparecem como o fator dominante, determinando qual estrutura será obtida, e ao mesmo tempo podem influenciar o caminho do processo de cristalização. A presença de cátions inorgânicos pode também alterar a morfologia da zeólita cristalizada, de modo a favorecer a nucleação de um novo cristal ou aumentar a seletividade do crescimento cristalino em uma determinada direção³⁰.

1.3.2 Síntese da zeólita A

Devido à importância comercial da zeólita A, há grande interesse em se determinar vários parâmetros de síntese que afetam o tamanho do cristalito, a morfologia e taxa de formação. Conhecendo os fatores que influenciam o produto final, as propriedades das zeólitas podem ser modeladas para um propósito específico. Por exemplo, para o uso da zeólita A em detergentes, é preferível usar cristais sem arestas bem definidas para prevenir danos aos tecidos, ao mesmo tempo em que se espera uma uniforme distribuição no tamanho dos cristais para assegurar uma cinética de troca iônica uniforme¹⁶.

A composição do gel de síntese combinada com as condições de cristalização

influenciam na fase e nas características da zeólita cristalizada. Estudos têm sido desenvolvidos para determinar o tempo de aquecimento e temperatura¹⁷, a alcalinidade¹⁸ e a taxa de crescimento¹⁹ na síntese da zeólita A. Estes fatores são considerados importantes, e cada um tem efeito na taxa de cristalização, como também no tamanho do cristalito, morfologia e distribuição. Outro fator que pode influenciar no crescimento dos cristais da zeólita A é a adição de agentes estabilizantes²⁰ no gel e a adição de sementes na síntese²¹.

As espécies de Si e Al, geradas pela dissolução parcial do gel proveniente do esqueleto de sílica e das espécies de alumina na forma de hidróxidos solúveis, reagem com os núcleos cristalinos no gel e o crescimento cristalino é iniciado. Este período de nucleação é fortemente influenciado pela temperatura e alcalinidade da mistura de síntese. O tempo de indução pode ser reduzido pelo aumento da temperatura ou pelo aumento da alcalinidade da mistura.

O crescimento dos microcristais de zeólita acontece rapidamente depois da nucleação do gel. Além disso, o tempo de cristalização também é influenciado pela temperatura. Para temperaturas relativamente baixas (60-80°C), o tempo de cristalização é mais longo. Elevando-se a temperatura, aumenta-se também a taxa de cristalização, diminuindo-se o tempo final cristalização¹⁷. Elevando a alcalinidade da mistura de síntese por adição de base, diminui o tempo de nucleação, produzindo uma maior quantidade de pequenos núcleos. Os pequenos núcleos no gel irão então formar pequenos cristalitos. Reciprocamente, diminuir a alcalinidade do sistema irá produzir cristais maiores, mas será necessário um tempo maior para cristalizar a zeólita da mistura de síntese. Agitar continuamente ou manter o sistema estático, somente afetará a distribuição do tamanho da partícula dos produtos.

Pela combinação da alta temperatura com alta alcalinidade da solução e mantendo-se agitação vigorosa da mistura reacional, é possível formar zeólita A em um curto período de tempo com uniforme distribuição de pequenos cristais. A preparação da zeólita A, no presente trabalho, foi adaptada da preparação descrita pela IZA e resultou em um material comparável aos produtos disponíveis comercialmente.

1.3.3 Fontes de silício e alumínio comumente usadas na síntese das zeólitas

As zeólitas têm sido amplamente usadas como catalisadores, adsorventes e reagentes para troca iônica²². A pureza da fase, a morfologia do cristal e o tempo de cristalização são muito dependentes do tipo de reagente usado, em particular das fontes de Si e Al. Uma grande

variedade de fontes de silício com diferentes características, como tamanho de partícula, impurezas e solubilidade em misturas alcalinas, têm sido utilizadas na síntese de zeólitas (vide Tabela 3)²³.

Zeólitas puras são sintetizadas a partir de soluções supersaturadas de aluminatos e silicatos em condições operacionais bem rígidas²², em analogia aos processos que ocorrem na natureza²⁴. Recentemente, o interesse pela síntese de zeólitas nanocristalinas tem crescido continuamente devido às novas aplicações tais como em fotoquímica^{25,26}, como semente para filmes finos²⁷, e para filmes com baixo potencial dielétrico²⁸, e em sensores químicos²⁹.

As matérias-primas normalmente utilizadas como fonte de Si e Al para essas sínteses são metassilicato ou silicato de sódio e aluminato de sódio. Existe uma grande variedade de fontes que podem ser usadas como reagentes nas sínteses hidrotérmicas das zeólitas. Na Tabela 3, são mostradas algumas das fontes de silício, alumínio e cátions mais comumente usados como matéria-prima para a síntese das zeólitas.

Tabela 3. Fontes de silício, alumínio e cátions usados como matéria-prima para a síntese de zeólitas³⁰.

Fontes de silício	Silicatos e silicatos hidratados Vidros solúveis Géis de sílica Vidros sintéticos e de sílica Minerais, incluindo argilominerais, feldspatos [†] e outras zeólitas Basalto e misturas de minerais Sedimentos Combinações de dois ou mais dos itens acima
Fontes de alumínio	Aluminatos de metais alcalinos Óxidos alcalinos de alumínio Sais de alumínio Vidros Sedimentos Minerais, especialmente argilominerais, feldspatóides, feldspatos e outras zeólitas
Fontes de cátions	Hidróxidos de metais alcalinos Hidróxidos e óxidos de metais alcalinos-terrosos Sais (fluorídricos, clorídricos, carbonatos, fosfatos, sulfatos e outros) Bases orgânicas e hidróxidos de amônio, especialmente Bases quaternárias

[†] O feldspato pertence ao grupo de silicatos de alumínio com potássio, sódio, cálcio e mais raramente bário.

Na busca por matérias-primas mais econômicas, vários pesquisadores têm buscado e encontrado boas alternativas provenientes de fontes naturais, tais como carvão, argilas, cinza da casca de arroz, crisotila entre outros. A Tabela 4 apresenta uma lista de fontes alternativas juntamente com as zeólitas já sintetizadas para as respectivas fontes. Por não terem muitos trabalhos referentes, à síntese de zeólitas a partir da crisotila, foram incluídas outras referências para exemplificar alguns materiais que já foram obtidos partindo da crisotila.

Tabela 4. Fontes alternativas de silício e respectivas zeólitas sintetizadas.

<i>Fontes Si</i>	<i>Tipo de zeólita</i>	<i>Referências</i>
LUDOX® AS-40 [‡]	A	31
Casca de arroz	A e Y	32
	BEA	33
	X	34
	ZSM – 5	35, 36, 37
	ZSM – 48	38
Crisotila	SiO ₂	39
	SiO ₂ amorfo	40
	Crisotila modificada	41, 42
	Nano-fibras SiO ₂	43
	Crisotila-zeólita (ZSM-5)	44
	SiO ₂	45
	Sílica	46
Caulim	A	47, 48, 49, 50
	SOD, CAN, JBW	51
	MOR	52
Cinza de carvão	NaP1	53
	A e Y	54, 55, 56
	ANA	57

Conforme dito anteriormente, a fonte de Si e Al têm grande influência nas características químicas e morfológicas da zeólita sintetizada. E, em contrapartida, quando usamos fontes naturais estamos adicionando ao sistema, junto com Si ou Al, alguns contaminantes que permanecem insolúveis durante a cristalização, e poderão ocasionar formação de espécies indesejáveis durante a síntese. Portanto, dependendo da zeólita desejada e da aplicação pretendida para o produto, é aconselhável usar substâncias químicas puras como materiais de partida. Em aplicações menos nobres são usadas fontes de materiais menos puros para reduzir o custo, o que pode ser considerando um ponto importante⁵⁸. Além disso, a

[‡] LUDOX ® AS-40 é uma suspensão aquosa que contém 40% de sílica coloidal.

fonte pode vir a afetar outras características texturais ou morfológicas. Por exemplo, Fan e colaboradores⁵⁹ estudaram o efeito de diferentes fontes de silício (TMA, TEOS e Ludox SM 30) no tamanho de cristal obtido, e concluíram que o raio crítico para o crescimento do núcleo é dependente da fonte de Si usada.

A seguir, vamos detalhar duas fontes de Si que foram empregadas, na presente dissertação, na síntese de zeólitas: a casca de arroz e a crisotila.

⇒ Casca de arroz

Os principais constituintes orgânicos da casca são celulose (aproximadamente 48%), lignina (aproximadamente 23%) e o restante correspondendo a outros compostos orgânicos como óleos e proteínas. Na planta, a palha contém alta concentração de sílica, com aproximadamente 13% em peso. Também são encontrados compostos tais como: K₂O, CaO, MgO, Al₂O₃, MnO, P₂O₅ em proporções que dependem da natureza do solo e da variedade da planta. Tratam-se de impurezas porque eles mudam as propriedades da sílica⁶⁰.

A sílica amorfa é a forma predominante de silício no arroz, embora a sílica cristalina seja encontrada em várias plantas. Devido à casca do arroz ser uma fonte de energia renovável, com um teor energético razoável de 12-18 MJ/Kg⁶¹ e por ter um alto custo de transporte em face ao baixo empacotamento, esta acaba sendo usada como combustível no próprio processo de beneficiamento do arroz. A queima, dependendo das condições, produz um resíduo negro que contém em média 15% de carbono e o restante de sílica. Este resíduo, conhecido como cinza da casca de arroz, apresenta como principais impurezas K, Ca, Mg e Al e é danoso para o meio ambiente e à saúde humana⁶². Vários processos têm sido propostos para o aproveitamento da sílica da casca do arroz. Devido ao elevado teor de sílica da cinza da casca de arroz, foi estudada a sua aplicação na fabricação de vidros, isolantes térmicos, tijolos prensados, materiais refratários, cimento e agregado em argamassas⁶³. A cinza da casca de arroz também tem aplicação na indústria farmacêutica, cosméticos, detergentes, ligantes e agentes adesivos⁶⁴.

Diferentes métodos de obtenção da sílica afetam sua estrutura e morfologia, que, por sua vez, influenciam na sua reatividade. A sílica amorfa é em geral extremamente reativa para a síntese da zeólita³². Existem essencialmente, dois métodos para a obtenção da sílica a partir da casca de arroz: calcinação com atmosfera controlada (entre 400 e 700°C) e lixiviação em

meio alcalino.

Em condições controladas o primeiro produz uma sílica reativa com uma superfície específica de cerca de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ e baixo valor econômico. Recentes estudos mostraram que a remoção dos óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos da casca de arroz, que atuam com fundentes com parte da sílica produzindo vidros soda-cal e diminuindo a superfície específica, podem ser removidos por lixívia ácida⁶⁰.

No segundo método, a sílica amorfa pode ser extraída por lixiviação em baixa temperatura (cerca de 90°C). A solubilidade da sílica amorfa é muito baixa em $\text{pH} < 10$ e aumenta bruscamente com $\text{pH} > 10$ ⁶⁴. Este comportamento único permite a extração de sílica, em uma forma pura, por solubilização sob condições alcalinas, e uma subsequente precipitação em baixo pH ⁶⁵.

⇒ Crisotila

Outra fonte natural de silício é a crisotila, que é um silicato lamelar 1:1 com fórmula química igual a $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$. Devido ao desajuste entre as duas lamelas, a lamela 1:1 apresenta-se enrolada, sendo a folha de silicato do lado interno e a folha de brucita do lado externo, formando uma estrutura fibrosa. A Figura 9 mostra esquematicamente a formação estrutural da crisotila⁴⁶.

Trabalhos reportados na literatura mostram ser possível obter sílica amorfa partindo da crisotila. Submetendo as fibras de crisotila ao tratamento com ácido, a camada de brucita (óxido de magnésio) pode ser completamente removida da estrutura⁶⁶. Em outro estudo, constatou-se que após a lixívia ácida, a sílica hidratada presente está na forma fibrosa conforme o material original. Contudo, após caracterização do material, é confirmada a completa remoção das folhas de brucita, restando apenas sílica com estrutura amorfa³⁹. Wang e colaboradores também obtiveram sílica amorfa na forma de nanofibras, através da lixívia ácida⁴³. Mais recentemente, Liu e colaboradores também apresentaram em seu trabalho a obtenção de nanofios de sílica amorfa a partir da lixívia ácida da crisotila natural⁴⁰.

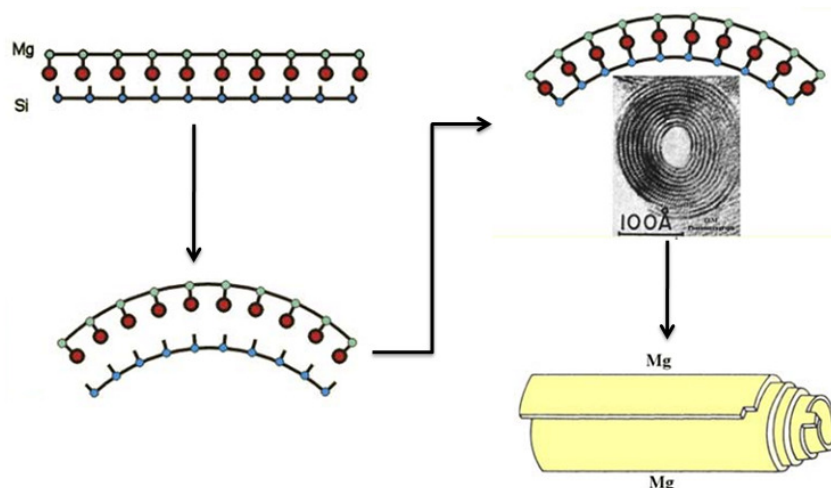


Figura 9. Esquema representativo da formação estrutural da crisotila, onde: o Si está posicionado na parte interna e o Mg posicionado na parte externa da lamela (adaptado da literatura⁴⁶).

O uso da crisotila para a síntese de zeólitas ainda é pouco explorado. Apenas dois trabalhos relatam a síntese das zeólitas ZSM-5 e NaA usando, como fonte de Si, a crisotila natural^{44,67}.

1.4 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DAS ZEÓLITAS

Conforme mencionado anteriormente, a estrutura das zeólitas apresenta características especiais, como rede tridimensional aberta, geralmente ordenada em canais de tamanho de ordem molecular. Além disso, sua estrutura pode apresentar um excesso de cargas negativas, como consequência da substituição isomórfica de átomos de Si^{4+} por Al^{3+} . Estas características lhes conferem numerosas propriedades, dentre elas destacam-se a adsorção, a capacidade de troca iônica e a catálise.

Dentre as numerosas áreas de uso das zeólitas podemos citar sua aplicação: na agricultura, na nutrição animal, na catálise em refino de petróleo, dissecadores, separação gasosa, aplicações médicas, purificação de gás natural, controle de odor, carga de papel, tratamento de esgoto e energia solar.

Tendo em vista a viabilidade da produção da zeólita a partir de fontes de alternativas Si e Al, torna-se interessante juntar suas propriedades estruturais e catalíticas explorando sua aplicação em áreas ambientais, como por exemplo, na fotocatalise para a decomposição de compostos orgânicos.

1.4.1 Processos oxidativos avançados

Por muitos anos têm-se desenvolvido novas tecnologias de tratamento de água que permitem degradar compostos presentes em rejeitos industriais até então não degradados pelos sistemas convencionais. Dentre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os denominados “Processos Oxidativos Avançados” (POAs) vêm atraindo grande interesse. Estes processos são baseados na formação de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), agente altamente oxidante. Esses radicais, devido a sua alta reatividade ($E^\circ=2,8$ eV), podem reagir com uma grande variedade de compostos promovendo sua total mineralização, produzindo CO_2 e H_2O . Os POAs podem ser classificados em dois grandes grupos, homogêneos e heterogêneos, conforme apresentado na Tabela 5^{68,69,70,71}.

Tabela 5. Classificação dos processos oxidativos avançados^{69,71}.

<i>Sistemas</i>	<i>Sem irradiação</i>	<i>Com irradiação</i>
Homogêneos	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	O_3/UV
	O_3/OH^-	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton*)	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
		UV/vácuo
		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$
Heterogêneos	Fenton	Semicondutor/ O_2/UV
		Semicondutor/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

* Fenton é um processo caracterizado pela geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) por meio da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisada por Fe^{+2} em meio ácido⁷².

A Tabela 6 apresenta o potencial redox de uma série de espécies oxidantes⁷⁰. De acordo com a Tabela 6, o radical hidroxila é um dos oxidantes com maior potencial redox conhecido, sendo somente inferior ao do flúor, elemento do topo da série eletroquímica, justificando assim, o grande interesse em buscar novas tecnologias para o seu uso.

Tabela 6. Potencial redox de algumas espécies oxidantes⁷⁰.

<i>Espécie</i>	<i>Potencial (eV)</i>
F_2	3,0
$\text{HO}\cdot$	2,8
O_3	2,1
H_2O_2	1,8
KMnO_4	1,7
HClO	1,5
ClO_2	1,5
Cl_2	1,4
O_2	1,2

Contudo, entre os POAs, a fotocatalise heterogênea tem recebido atenção especial nos últimos anos. A Figura 10 apresenta um levantamento do número de trabalhos publicados, relacionados à fotocatalise, nos últimos 10 anos. Os dados foram obtidos do site “web of science”, cuja palavra-chave usada foi “Photocatalyst”.

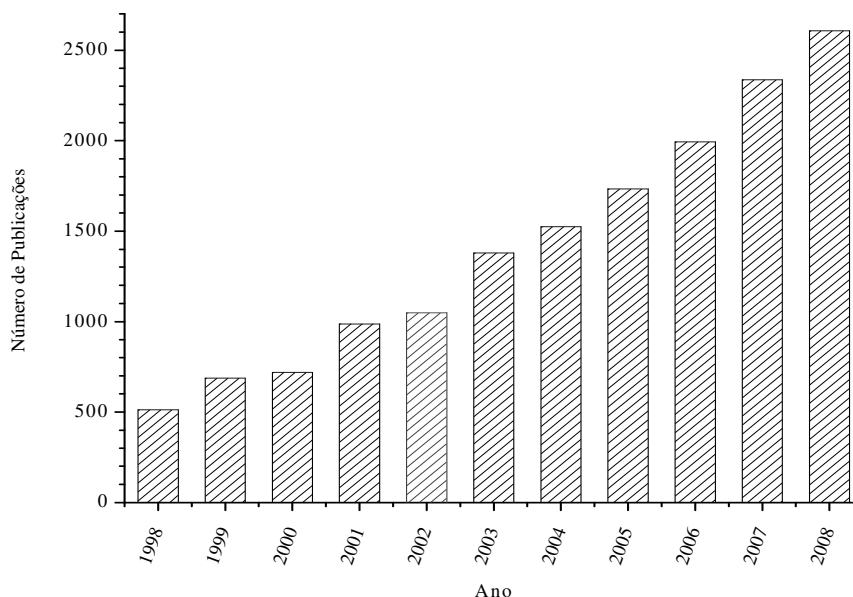


Figura 10. Número de trabalhos sobre fotocatalise publicados no site “web of science” entre os anos 1998 a 2008.

De acordo com a Figura 10, observa-se um crescente aumento nas pesquisas envolvendo processos fotocatalíticos: em 1998, pouco mais de 500 trabalhos foram publicados. Já em 2008, esse número passa de 2000 publicações.

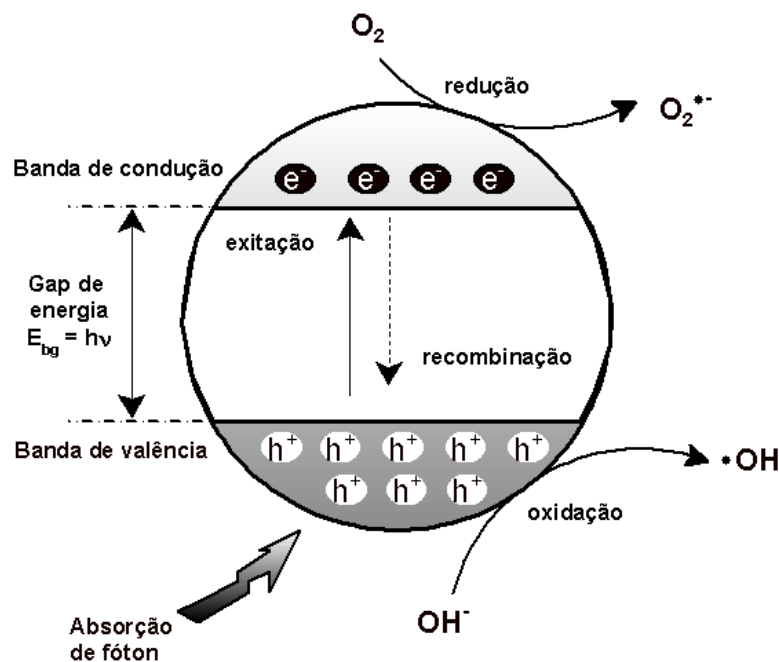
Dentre as diversas publicações envolvendo a fotocatalise, uma série de revisões abordam a aplicação deste processo à descontaminação. Uma breve conceitualização do termo fotocatalise e discussão sobre princípios do processo e influência de diversos parâmetros, tais como tipo e concentração do catalisador, formas de utilização, entre outros, serão apresentados a seguir.

⇒ Princípios da fotocatalise heterogênea

O termo fotocatalise foi introduzido na literatura científica em 1930 e ainda não existe uma definição única para o termo. De uma forma genérica dizemos que a fotocatalise é a divisão da química que estuda as reações catalíticas que acontecem sob o efeito da luz⁷³. A fotocatalise heterogênea, utilizando semicondutores, vem sendo estudada desde 1976⁷⁴ e tem se mostrado uma boa opção para descontaminação de águas, dependendo de características

como tipo de poluente, carga orgânica e concentração^{75,76}.

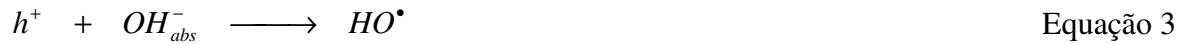
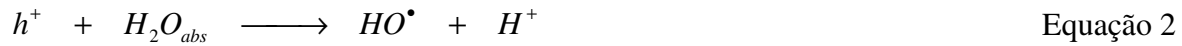
O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semiconductor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. Um semiconductor é caracterizado como um estado intermediário entre os condutores, onde há um entrelaçamento das bandas de valência (BV) e de condução (BC), e os não-condutores, onde as bandas de valência e de condução estão afastadas de tal forma que não permitem transição eletrônica entre estas bandas. Nos semicondutores as bandas não se entrelaçam, mas a distância entre elas referida como *gap* de energia (E_{bg}) é pequena e com absorção de pequena quantidade de energia, os elétrons saltam da banda de valência para a banda de condução. É a formação desse par de elétron/lacuna que promove reações fotocatalíticas⁷⁷. Mecanismo simplificado para a fotoativação de uma partícula semicondutora é mostrado no Esquema 1.



Esquema 1. Mecanismo simplificado para a fotoativação de uma partícula semicondutora [adaptado de^{68,96}].

A absorção de fótons com energia superior a E_{bg} resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração simultânea de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V que são suficientemente positivos para gerar radicais $\text{HO}\cdot$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor (Equações 1-3), os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o

processo de recombinação do par elétron/lacuna, o qual resulta na liberação de calor (Equação 4):



Estudos mais recentes têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila (HO^\bullet), mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ($O_2^{\bullet-}$, HO_2^\bullet , etc.) formadas pela captura de elétrons foto gerados^{77,78}:



Um aspecto interessante da fotocatalise heterogênea é a possibilidade de utilização da luz solar para ativação do semicondutor. Muitos trabalhos têm demonstrado ser possível a completa degradação de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros na presença de titânia iluminada com luz solar^{79,80,81}. Entretanto, devido a E_{bg} de 3,2 eV, rendimentos maiores do processo são limitados pela absorção, por este semicondutor, de radiações até 385 nm, que corresponde a aproximadamente 3% do espectro solar.

A energia é diretamente proporcional à frequência da radiação e pode ser representada pela Equação 7.

$$E = h.n = h.\frac{V}{\lambda} \quad \text{Equação 7}$$

Onde: E = energia do quantum
 h = constante de Plank
 V = velocidade da luz
 λ = comprimento de onda
 n = frequência da radiação

Desta maneira, radiações de menor comprimento de onda têm maior energia. Assim, para energias menores serão necessárias frequências menores. Por exemplo, para um E_{bg} de 3 eV, a radiação é de aproximadamente 413 nm.

⇒ Moléculas investigadas

Além do tratamento de efluentes industriais, desinfecção de água de abastecimento e de esgoto doméstico, outras aplicações potenciais da fotocatalise heterogênea são: remediação de águas subterrâneas, descontaminação do solo, descontaminação do ar em recintos fechados, tratamento de gases, superfícies auto-limpantes e auto-esterilizantes, etc^{82,83,84}. Existe uma grande variedade de classes de compostos orgânicos tóxicos que podem ser degradados por fotocatalise heterogênea. Na maior parte, a fotodegradação leva à total mineralização dos poluentes gerando CO_2 , H_2O e íons do heteroátomo presente. Nestas classes de compostos, podemos citar os alcoóis, clorofenóis, alcanos, cloroalifáticos, ácidos carboxílicos, fenóis, herbicidas, surfactantes e corantes. Alguns destes exemplos estão apresentados na Tabela 7.

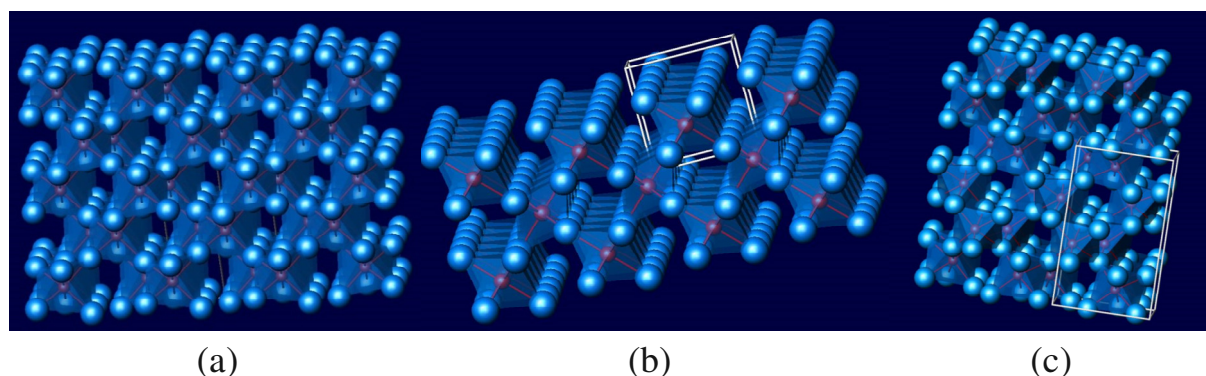
Tabela 7. Degradação de compostos orgânicos por fotocatalise heterogênea⁶⁸.

<i>Classes</i>	<i>Compostos</i>
Hidrocarbonetos	1,3-butadieno; hexano; ciclohexano
Cloroaromáticos	Clorobenzenos; benzenos
Cloroalifáticos	Ácido dicloroacético; clorofórmio; tricloroetileno
Álcoois	2-propanol; metanol; etanol
Fenóis e clorofenóis	Fenol; 4-clorofenol; pentaclorofenol
Ácido carboxílicos	Ácido acético; ácido fórmico; ácido benzóico; Ácido benzóico
Herbicidas	Atrazina; carbetamida; diuron
Surfactantes	Dodecilbenzenosulfonato de sódio
Corantes	Azul de metileno; alaranjado de metila
Dioxinas	2,7-diclorodibenzeno- <i>p</i> -dioxina

⇒ Fotocatalisadores

Diversos óxidos, tais como, TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , V_2O_5 , e alguns sulfetos como ZnS , CdS ^{85, 86} podem atuar como semicondutores para processos redox de redução pela luz devido a sua estrutura eletrônica. Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes satisfatória, como por exemplo, o semicondutor CdS que apesar de absorver radiação até 510 nm sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando Cd^{2+} e enxofre, inviabilizando sua utilização em processos de descontaminação.

Entre os vários semicondutores, o dióxido de titânio (titânia – TiO_2), provou ser o mais adequado para uma ampla faixa de aplicações ambientais⁸⁷, por ser, biologicamente e quimicamente inerte, resistente à corrosão luminosa e química, apresentar baixo custo, não ser tóxico e poder ser ativado pela radiação UV natural (solar)^{87,88}. O dióxido de titânio pode se apresentar sob três formas cristalinas distintas: rutilo, anatase e brookita que são apresentadas na Esquema 2.



Esquema 2. Estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) anatase; (b) rutilo; (c) brookita.

O rutilo é a fase termodinamicamente estável, a anatase é metaestável e a brookita é formada em condições hidrotérmicas⁸⁹. As energias das BV e BC da TiO_2 da fase anatase são respectivamente +3,1 e -0,1 eV. Assim, o E_{bg} é +3,2 eV, e por isso, absorve luz UV ($\lambda < 387$ nm)⁸⁸. O rutilo também pode absorver comprimentos de onda próximos ao visível. Como o rutilo pode absorver luz em um espectro mais amplo que a anatase, parece correto assumir que este seria mais ativo como fotocatalisador. Contudo, na realidade, a anatase exibe uma atividade fotocatalítica maior. Algumas teorias tentam explicar a maior atividade fotocatalítica da fase anatase em relação ao rutilo. Uma delas é que a forma anatase apresenta uma taxa de formação de radicais, $\text{OH}\cdot$ mais alta que a forma rutilo. Isso se dá devido ao rutilo não ser capaz de adsorver O_2 e, conseqüentemente, a recombinação do elétron com a lacuna é muito elevada⁹⁰. Outros autores atribuem à maior atividade fotocatalítica da anatase por esta ter um E_{bg} (3,23 eV, 384 nm) maior que a da forma rutilo (3,02 eV, 411 nm). A recombinação elétron/lacuna ocorre com maior freqüência e probabilidade na forma rutilo. Essa tem sido considerada como a causa principal para explicar a maior atividade fotocatalítica da forma anatase^{89,91}. Outra explicação é que a banda de condução da anatase é mais negativa que a do rutilo e, por isso, o poder redutor da anatase é superior ao do rutilo⁸⁹. Dado a todos estes fatores, a anatase exibe, em geral, uma atividade fotocatalítica mais alta que a do rutilo.

Comercialmente existe o dióxido de titânio (Degussa) denominado P25, que é usado como fotocatalisador padrão em aplicações ambientais^{91, 92, 93}. O P25 apresenta cerca de 80% de anatase e 20% de rutilo. É um material meso-macro poroso, tem área específica de aproximadamente 50 m²/g, e um diâmetro médio de partícula de 25 nm. As posições das BV e BC para o P25 foram calculadas como +2,9 e -0,3 V, respectivamente. Assim, o E_{bg} de energia é +3,2 eV⁹². Segundo os fabricantes, a fotoreatividade deste material é atribuída à baixa recombinação entre elétrons foto gerados e as lacunas, resultante do processo de fabricação. A vida longa dos pares de elétrons/lacunas foto gerados, asseguram altas taxas de degradação⁹⁴.

⇒ Formas de utilização do fotocatalisador

Um fotocatalisador pode ser usado de duas maneiras: em suspensão na solução ou aderido sobre um suporte como vidro, membranas cerâmica, alumínio, aço inoxidável, sílica gel, zeólita, fibra óptica e outros, que, por sua vez, podem ser dividido em dois grupos: fotocatalisadores dispersos em uma matriz que serve de suporte e fotocatalisadores em forma de recobrimentos ou películas^{95,96,97}. O uso do catalisador em suspensão resulta em maior eficiência do que o mesmo catalisador imobilizado, pois o transporte de massa é mais efetivo com o catalisador na forma suspensa, por se tratar de uma reação de superfície⁹⁸. Podemos citar alguns fatores que influenciam na atividade fotocatalítica da titânia imobilizada quando utilizada na desinfecção e na degradação de matéria orgânica⁹⁹:

- diminuição da superfície específica do catalisador acessível à luz e aos compostos a serem degradados;
- o material suporte do catalisador pode aumentar a recombinação dos pares elétron/lacuna foto gerados;
- o percurso óptico da luz para atingir as camadas de TiO₂ que estão em contato com a solução aumenta com a concentração de TiO₂ fixado, porque a fonte de luz é externa ao sistema de reação;
- limitação da difusão de oxigênio nas camadas mais profundas de TiO₂;
- aumento da distância média entre os compostos e o TiO₂ que diminui a probabilidade de ataque do radical •OH quando comparado ao TiO₂ suspenso.

Pesquisas foram realizadas com intuito de comparar a eficiência dos sistemas reacionais: catalisador imobilizado e em suspensão. Os resultados indicaram que a eficiência

do processo TiO_2/UV é maior no reator com o catalisador em suspensão quando comparada à eficiência do reator com o catalisador imobilizado^{100,101}. Mas, por outro lado, no final de um processo, usando o catalisador em suspensão só será possível recuperar o catalisador por filtração, centrifugação ou coagulação, gerando aumento de custos. A complexidade do sistema de tratamento é ainda maior quando o catalisador for em escala nanométrica, no caso da P25. Para esse sistema é necessário usar técnicas de microfiltração tangencial[§] para recuperar o titânia (P25, Degussa) da fase aquosa¹⁰².

Uma alternativa para aproveitar as vantagens do sistema em suspensão, sem grandes perdas de atividade fotocatalítica, é de usar o TiO_2 suportado em uma matriz, tais como, zeólitas, sílicas, argilas naturais, cerâmicas entre outros. Na Tabela 8 são apresentados alguns exemplos de suportes para a titânia.

De acordo com a Tabela 8, observa-se que a natureza do suporte é a mais variável, incluindo óxidos (sílica, alumina), alumino-silicatos (montmorilonita) e materiais predominantemente orgânicos (celulose).

Tabela 8. Variedade de suportes, para a titânia, usados na fotocatalise.

<i>Suporte</i>	<i>Referência</i>
Zeólita NaY	104
Zeólita Beta	105
Mordenita/ZSM-5	106
Óxido de Alumínio	107
Montmorilonita	108
Cerâmica	109, 110
Bambu	111
Sílica	112, 113
Carbônio mesoporoso	114, 115
MCM-41	116
Fibras de celulose	117

⇒ **Substâncias que prejudicam o desempenho do catalisador em uma amostra real**

A oxidação fotocatalítica pode ser prejudicada pela presença de determinadas espécies

[§] Sistema de filtração onde o líquido desloca-se tangencialmente ao longo de uma membrana. ¹⁰³.

inorgânicas no meio reacional, tais como, fosfatos, sulfatos, cloretos, carbonatos e nitratos, quando estas substâncias encontram-se adsorvidas na superfície do TiO_2 ^{118,119,120}. Por exemplo, íons inorgânicos podem inibir a degradação fotocatalítica do dicloroetano de duas maneiras¹¹⁹. A mais significativa é pela afinidade dos íons pelo TiO_2 , ocorrendo a competição na adsorção do composto a ser degradado. A segunda forma de atuação é pela inibição das reações de fotodegradação na superfície do catalisador.

Os ácidos húmicos também provocam efeito negativo em sistemas de fotocatalise heterogênea, catalisados por TiO_2 ¹²¹. Os bicarbonatos também são considerados inibidores da oxidação fotocatalítica por consumirem radicais hidroxila¹²².

⇒ *TiO₂/Zeólitas*

As zeólitas não absorvem luz na região de UV e visível, de forma que é possível então irradiar materiais que estão incorporados dentro de seus microporos⁹⁶.

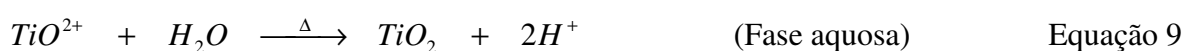
O TiO_2 pode ser incorporado dentro dos microporos das zeólitas por dois diferentes métodos, o primeiro é a partir da absorção dos vapores de TiCl_3 ou TiCl_4 e o segundo é por troca iônica. Ambos têm, em comum, o uso de titânio na forma molecular, tendo um único átomo de titânio que subsequenteiramente irá se oligomerizar formando ligações Ti-O-Ti. No primeiro caso, os vapores de TiCl_3 ou TiCl_4 são inicialmente absorvidos dentro dos poros da zeólita, totalmente ou parcialmente desidratada, seguido da hidrólise e da oligomerização do TiO_2 por tratamento térmico na presença de umidade^{123, 124}. O nível de desidratação da zeólita pode induzir a formação dos aglomerados de TiO_2 dentro ou fora dos poros das zeólitas. Quando os poros contêm água, a formação dos aglomerados pode se dar predominantemente fora dos microporos ou no interior dos microporos, quando os átomos de titânio são absorvidos depois da hidrólise.

A desvantagem deste primeiro método está na dificuldade em se usar o TiCl_3 , que é explosivo e pirofórico. Além disso, tanto o TiCl_3 como o TiCl_4 , formam, a partir da hidrólise, vapores de HCl altamente corrosivos. Estas condições ácidas geradas nesse meio reacional podem danificar a estrutura da zeólita, proporcionando a perda parcial da cristalinidade^{125,126}.

Outra maneira de formar aglomerados de TiO_2 no interior da zeólita é por meio de troca iônica, usando uma solução de sal de titânio¹²⁷. Estes sais (por exemplo, titanil oxalato de amônio) são comercialmente disponíveis, não são corrosivos e o processo de troca iônica

pode ser feito em água. Após a troca iônica, a hidrólise e a oligomerização do titânio podem ser realizadas por tratamento térmico à cerca de 150 °C. A principal dificuldade deste processo é o de controlar a quantidade de titânio incorporado nas zeólitas, principalmente para baixas concentrações.

As Equação 8 e Equação 9 representam as duas diferentes metodologias usadas para induzir a formação dos aglomerados subnanométricos de TiO₂ no interior das cavidades da zeólita.



Em impregnações usando o método de TiCl₄ em baixas concentrações pode ocorrer a formação de pequenos agregados isolados de titânios (mono-, bi-, ou tridentado), ou seja, material amorfo, ancorado na estrutura da zeólita, o que não é desejado. Em altas concentrações pode levar à formação de aglomerados cristalinos (por exemplo, anatase e rutilo), na qual ligações Ti-O-Ti encontram-se presentes¹²⁸.

Tabela 9. Tipos de zeólitas usadas como suportes e compostos fotodegradados.

<i>Zeólita</i>	<i>Diâmetro médio de poro (Å)</i>	<i>Composto</i>	<i>Referência</i>
ZSM-5	5,6	Epoxidação do propileno	129
		EDTA	130
		C ₂ H ₄ /CH ₃ /alaranjado metilo	131
		Benzeno	132
		Indigo carmim	133
		NO	134, 135
Zeólita Y	7,4	Etanol	136
		Bisfenol A	137
		Propeno	138
		Violeta básico10	139
		Alaranjado metilo	104, 97
		NO	140
		MOR	5,7
TS-1	5,6	4-nitrofenol	142
		Ácido acético	143
MCM-41	100	Alaranjado II	144
		NO	145
		CO ₂	146
		2-Propanol	147
USY	7,4	2-Propanol	147
NaA	4,2	Vermelho ácido 3B/corante 4BS	148
		Fenol	149

A Tabela 9 apresenta alguns tipos de zeólitas e de compostos frequentemente usados como suporte para o TiO_2 com exemplos de aplicações desses fotocatalisadores. O diâmetro médio dos poros varia de 4 Å (zeólita NaA) até 100 Å (MCM-41). Controlando a formação dos aglomerados de TiO_2 , dentro ou fora dos poros, a zeólita que contiver este aglomerado dentro dos poros pode tornar uma reação fotocatalítica seletiva, controlada pelo tamanho médio destes poros, devido ao acesso restrito às moléculas que poderão difundir ao interior das cavidades da zeólita. Só terão acesso ao interior das cavidades, as moléculas que tiverem diâmetro menor que os poros da zeólita em questão, ficando assim propensa à rápida degradação. Outra variável a ser explorada é a capacidade de adsorção que as zeólitas apresentam. Um fotocatalisador suportado em zeólitas pode atrair as moléculas do poluente para perto dos sítios fotocatalíticos, tornando o sistema mais eficiente.

Ao nosso conhecimento, inexistem estudos combinando fontes alternativas de silício e de alumínio para síntese de zeólitas e suas aplicações como suporte catalítico na obtenção de fotocatalisadores. Dessa forma, surgiram alguns questionamentos: a natureza da fonte alternativa de Si afeta significativamente as propriedades estruturais, texturais e morfológicas das zeólitas sintetizadas? Da mesma forma, a natureza das fontes alternativas afeta a performance catalítica dos fotocatalisadores gerados?

2 OBJETIVOS

⇒ **Objetivo Geral:**

Investigar a potencialidade do uso de zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de Si e Al como suportes catalíticos para obtenção de fotocatalisadores à base de titânia.

⇒ **Objetivos específicos:**

- Otimizar as condições de tratamento das fontes naturais para obtenção de silício ativo para síntese de zeólitas

- Correlacionar natureza da fonte de Si e Al e as propriedades estruturais, texturais e morfológicas das zeólitas resultantes

- Avaliar a atividade catalítica de titânia gerada *in situ* na fotodecomposição de corantes e fármacos orgânicos.

3 PARTE EXPERIMENTAL

A Tabela 10 apresenta a lista de reagentes empregadas na presente dissertação.

Tabela 10. Reagentes, solventes e gases utilizados

<i>Produto</i>	<i>Procedência</i>	<i>Grau de Pureza</i>
Hidróxido de Sódio	Quimex	≥ 97 %
Sílica Pirogênica	Wacker HDKN20	-
Aluminato de Sódio	Aldrich	≥ 99 %
Cloreto de cálcio	Vetec	≥ 99 %
Óxido de titânio	Degussa	-
Casca de arroz	Região agrícola de Criciúma (Brasil)	-
Crisotila	SAMA – Mineração de Amianto Ltda - Uruaçu (Brasil)	-
Sílica (rejeito)	Sílica coletada junto ao Centro de gestão e tratamento de resíduos químicos (CGTRQ) do Instituto de Química da UFRGS	-
Paracetamol		-
Azul de metileno		-
Azul marinho direto		-
Amarelo direto		-
Ácido clorídrico	Nuclear	P.A.
Tetracloro de titânio	Merck	99 %
Hexano	Merck	P.A.
Ciclohexano	Merck	P.A.
Etanol	Nuclear	P.A.
Água Purificada		Destilada e deionizada em sistema Millipore 60

3.1 TRATAMENTO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

3.1.1 Crisotila (CR)

A obtenção de sílica amorfa (SiO_2) a partir da crisotila (CR) foi realizada através de tratamentos térmicos (TT), lixiviação (L) com HCl e fusão alcalina (F) com NaOH.

A

Tabela 11 apresenta os tipos de tratamentos realizados nas amostras de crisotila natural. O tratamento térmico consistiu em submeter a crisotila a um aquecimento gradual da

temperatura (patamares de 100 em 100 °C) até atingir a temperatura máxima (600 ou 900 °C, dependendo do caso), na qual permaneceu por 4 horas. O material resultante foi denominado de CRTT. Em uma condição típica de lixiviação, cerca de 15 g de CR em presença de 500 mL de uma solução de HCl (5 mol/L) foi refluxada sob agitação magnética por 48 h. Após, o solvente foi filtrado e o material lavado com água destilada e secado a 110 °C por 12 horas¹⁵⁰. O material foi denominado de CRL. No processo de fusão alcalina, misturou-se CR e NaOH (1:1 e 1:2) em cadinho de porcelana e aqueceu-se gradualmente (patamares de 100 em 100 °C) até atingir 500 °C, temperatura na qual permaneceu por 4 horas. Este material foi denominado de CRF.

Tabela 11. Tipos e condições de tratamentos aplicados à crisotila.

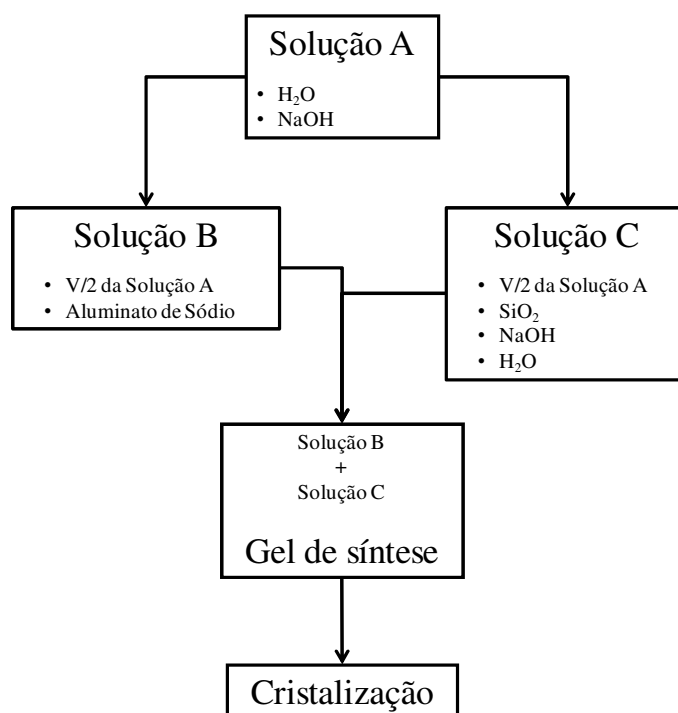
<i>Tipo de Tratamento</i>	<i>Condição</i>	<i>Nomenclatura</i>
Tratamento térmico	600 °C	CRTT600
	900 °C	CRTT900
Lixívia com HCl	5 mol/L	CRL
Fusão alcalina	1:1 (CR:NaOH)	CRF

3.1.2 Casca de arroz (CA)

Foram aplicados dois tipos de tratamentos à casca de arroz (CA): um térmico e outro químico. O tratamento térmico consistiu em submeter a CA a um aquecimento gradual da temperatura (patamares de 100 em 100 °C) até atingir a temperatura máxima (600 °C), na qual permaneceu por 4 horas. O material resultante foi denominado CATT600. A lixiviação consistiu em refluxar a 100 °C, cerca de 25 g de CA em 500 mL de uma solução de HCl (1 mol/L) por 2 horas¹⁵¹. Após a lixiviação, a casca residual foi lavada com água deionizada, seca a 110 °C por 4 horas e submetido ao mesmo tratamento térmico descrito acima, resultando no material denominado CALTT600.

3.2 METODOLOGIA EMPREGADA NA SÍNTESE DAS ZEÓLITAS

Para a síntese da zeólita A foi seguida a metodologia descrita no site da IZA (International Zeolite Association)¹, conforme ilustra o Esquema 3.



Esquema 3. Rota da síntese da zeólita A.

Inicialmente preparou-se solução básica contendo 16 mL de água deionizada e 0,15 g de NaOH (Solução A) que foi dividida em dois Béqueres de polipropileno, em volumes iguais (Soluções B e C). À solução B adicionou-se 1,65 g de aluminato de sódio e à solução C adicionou-se o equivalente a 0,89 g de SiO₂, 1,17 g de NaOH e 1,3 mL de água deionizada. Ambas as soluções foram homogeneizadas com agitador magnético por 10 minutos à temperatura ambiente. Após este período, verteu-se a solução B na solução C, que foi submetida à agitação magnética por 15 minutos à temperatura ambiente para a formação do gel de síntese. O gel foi então transferido para uma autoclave de Teflon®, que foi tampada e aquecida em estufa a 100 °C. O sólido obtido foi lavado com água deionizada até atingir o pH 9 e seco a 100 °C por 15 horas, rendendo aproximadamente 2 g de zeólita.

Os parâmetros de síntese investigados foram o tempo (4 a 48 horas) de cristalização, a variação da razão Si/Al (1 a 4), a agitação do sistema e o uso de fontes alternativas de alumínio.

3.3 TROCA CATIÔNICA

Foram realizados experimentos de troca catiônica com as zeólitas sintetizadas. Em um sistema de refluxo foram adicionados aproximadamente 4 g de zeólita A (como sintetizada) e

100 mL de uma solução de cloreto de cálcio (CaCl_2) com concentração de 1 mol/L. Este sistema foi mantido a 80 °C e em agitação magnética por 16 horas. Após, a zeólita foi filtrada e lavada com água deionizada e secada a 110°C.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As zeólitas sintetizadas e modificadas foram caracterizadas por um conjunto de técnicas complementares. A maioria das análises foi realizada em equipamentos disponíveis na UFRGS. Para aquelas realizadas em outras Instituições, o local encontra-se descrito no texto.

3.4.1 Análise elementar (CHN)

As análises de CHN foram realizadas em triplicata em um analisador Perkin Elmer M CHNS/O modelo 2400. A massa de amostra utilizada para cada análise foi em torno de 2 mg.

3.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um analisador TGA Q50 V6.4 Build 193. As amostras (cerca de 5 mg) foram aquecidas no intervalo de 25 a 800 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de N_2 .

3.4.3 Análise de adsorção de N_2

A caracterização textural dos materiais foi realizada em dois aparelhos cujas especificações são: AUTOSORB - 2 da Quantachrome (Departamento de química da URI-Campus de Erechim) e Gemini 2375 (Micromeritics). O pré-tratamento das amostras (100-200 mg) foi realizado sob vácuo (10^{-1} bar) a uma temperatura de 300°C por 3 h.

3.4.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os dados foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR Shimadzu modelo 8300. Todos os espectros foram coletados no intervalo 4000-400 cm^{-1} , 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . Para a análise de infravermelho foram preparadas pastilhas dos materiais com o uso de um pastilhador e uma prensa hidráulica manual. Na análise dos materiais obtidos foram

preparadas pastilhas de aproximadamente 0,5 mm de espessura e 5 mm de diâmetro. A diluição (cerca de 10% de amostra) foi realizada com KBr.

3.4.5 Espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS)

As amostras sólidas foram analisadas em acessórios de reflectância difusa. Os dados foram obtidos à temperatura ambiente no espectrômetro Shimadzu modelo 8300 com o acessório da Spectra-Tech acoplado. Os espectros foram coletados em unidades *single beam* e posteriormente, convertidos em unidades de reflectância (Kubelka-Munk). Todos os espectros foram coletados no intervalo 4000-400 cm^{-1} , 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

3.4.6 Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis)

As soluções resultantes da centrifugação dos catalisadores de titânio suportados e a solução dos contaminantes orgânicos foram analisadas por espectroscopia ultravioleta-visível entre 200 e 800 nm. As análises foram realizadas em um equipamento Varian (Cary 100).

3.4.7 Espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível (UV-Vis-DRS)

Os catalisadores suportados foram analisados por ultravioleta-visível no estado sólido. O equipamento Varian (Cary 100) com o acessório DRA-CA-301 (Labsphere) acoplado foi utilizado para a análise das amostras em modo de reflectância. Uma pequena quantidade de amostra foi espalhada sobre uma célula com janela de quartzo confeccionada para análise de DRS.

3.4.8 Espectroscopia de emissão de raios-X por dispersão de energia (SEM-EDX)

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura-espectrômetro de energia dispersiva de raios X JEOL, modelo JSM 5800 operando em 20 kV. Cada amostra foi preparada pela deposição dos sólidos em fita dupla face colada em um porta-amostra de alumínio e posterior metalização com ouro. A coleta de dados pode ser feita de várias formas, pode ser do *bulk*, pontual ou ainda percorrendo uma linha de tendência que pode ser traçada na amostra.

3.4.9 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

As medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) foram realizadas, à temperatura ambiente, em um equipamento que possui um analisador de energia do tipo hemisférico (CHA – Concentric Hemispherical Analyser) da Omicron modelo EA 125 usando radiação Mg/K α / (1253,6 eV), operando a 225 W. A energia do passo foi de 50 eV. O pó foi suportado sobre fita de cobre com dupla face e introduzida no equipamento através de uma câmara de transferência. Nas regiões específicas de interesse como 1s e 2p Ti foram analisadas com uma resolução mais alta (energia do passo de 10 eV). O ângulo de detecção dos fotoelétrons (Θ), com relação ao normal para a amostra (*take-off* ângulo), foi fixado em 0° para todas as medidas. O sinal do carbono advindo do C 1s em 285 eV foi usado como referência interna de energia. Todos os espectros foram ajustados partindo do princípio de correção de fundo Shirley. As linhas foram montadas em base nas funções Gaussianas (80%) e Lorentzianas (20%), ajustando o valor da largura à meia altura para cada linha. O dublete Ti 2p foi simulado em duas linhas com um razão de área (Ti 2p^{1/2} / Ti 2p^{3/2}) de 0,5 e um desdobramento spin-órbita de 5,75 eV.

3.4.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo SSZ 550 (Shimadzu) operando em 20 kV. Cada amostra foi preparada pela deposição dos sólidos em fita dupla face colada em um porta-amostra de alumínio e posterior metalização com ouro.

3.4.11 Microscopia de força atômica (AFM)

As imagens foram obtidas utilizando um microscópio de força atômica Nanoscope IIIa ® fabricado pela Digital Instruments Co., operando em modo contato e utilizando sondas de nitreto de silício. Para o tratamento das imagens, o programa WSxM 4.0 da Nanotec Eletronic S.L. foi utilizado. As amostras foram pastilhadas e fragmentadas para serem analisadas.

3.4.12 Difractometria de raios- X (XRD)

As análises por difração de raios X foram realizadas em dois difratômetros, cujos modelos são: Siemens D500 com monocromador de grafite (Instituto de Física da UFRGS) e um Siemens D5000 com filtro de Ni (Geologia UFRGS) ambos utilizando radiação

$Cu-K\alpha$ ($\lambda=1,54\text{\AA}$). A análise qualitativa dos materiais foi feita comparativamente com padrões de raios-X¹ e com o uso de DIFFRAC PLUS Evaluation, Release 2005, Version 11.0, da Bruker-AXS.

3.4.13 Medidas eletroquímicas.

As medidas de voltametria de pulso foram efetuadas com potenciostato/galvanostato marca Princeton Applied Research (PAR) modelo 273, acoplado a um microcomputador compatível (Instituto de Química da UFBA). Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, provida de tampa de teflon com cinco orifícios, onde foram inseridos os eletrodos. Utilizou-se, como eletrodo de trabalho, o carbono vítreo (área de 0,082 cm²) e eletrodo de titânia (área de 0,152 cm²). O eletrodo de trabalho com titânia foi preparado através da mistura de grafite com titânia na proporção 9:1 (em massa) com óleo mineral. Essa pasta foi aderida à superfície de um eletrodo de grafite. Foi empregado como eletrodo auxiliar um fio de platina e como eletrodo de referência utilizou-se eletrodo de Ag/AgCl em NaCl 3 mol/L. Foram adicionados 5 mL da solução de eletrólito suporte de NaBF₄ 0,1 mol/L em diferentes pH(s). Posteriormente, adicionou-se quantidade suficiente para uma concentração de aproximadamente 10⁻³ mol/L da espécie eletroativa.

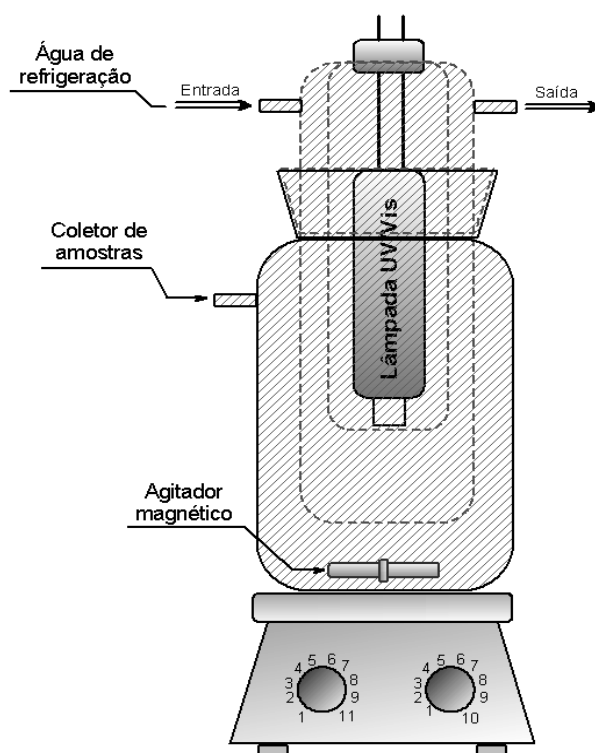
3.5 APLICAÇÃO DAS ZEÓLITAS EM SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS

3.5.1 Impregnação da titânia nas zeólitas

Para o preparo dos catalisadores de titânio foi usada a zeólita LTA como suporte para a geração *in situ* de titânia por impregnação de TiCl₄. A impregnação do TiCl₄ foi realizada em um sistema de refluxo aquecido em banho de areia a temperatura de 80 °C. Inicialmente, a zeólita foi dispersa em hexano (1 g_{zeólita} : 10 mL_{hexano}) com agitação magnética. Neste sistema foi adicionado o TiCl₄, mantendo esta suspensão em agitação por mais 1 hora. Após 1 hora da adição do TiCl₄ o solvente foi evaporado. O sólido resultante foi secado a 110 °C por 12 horas e calcinado a 400 °C por 4 horas. Foram preparados catalisadores com 5, 10 e 20% de titânio (Ti). Os catalisadores foram caracterizados complementarmente por SEM-EDX, DRS, XPS e voltametria cíclica.

3.5.2 Metodologia empregada nos ensaios de degradação dos compostos orgânicos

Os ensaios de degradação fotocatalítica dos diferentes compostos orgânicos em solução aquosa foram realizados em um reator de batelada, com o catalisador em suspensão. Este reator de quartzo foi equipado com um dedo frio, para circulação de água de refrigeração para isolar o calor liberado pela lâmpada e agitação magnética. Como fonte de radiação foi utilizado um filamento de uma lâmpada de vapor de mercúrio 250 W. A agitação do reator foi mantida constante, através de um agitador magnético, conforme mostrado no Esquema 4. Os ensaios foram feitos à temperatura ambiente. As soluções foram preparadas em balões volumétricos, utilizando água deionizada. Soluções de 10 e 30 mg/L foram feitas para cada um dos compostos orgânicos avaliados.



Esquema 4. Reator fotocatalítico tipo batelada usado na degradação dos compostos orgânicos.

Em uma reação típica foram adicionados 0,1 g de catalisador e 150 mL de solução de contaminante no reator. Esta suspensão foi agitada e irradiada por 1 hora. Alíquotas de amostra foram coletadas em diferentes tempos de irradiação (5, 10, 20, 30 e 60 minutos). As amostras coletadas foram centrifugadas a 3000 rpm por 3 minutos, visando a separação do catalisador da fase aquosa e a concentração foi monitorada por espectrofotômetro Varian (Cary-100).

Para se determinar as concentrações dos compostos orgânicos presente nas amostras,

foram realizadas curvas de calibração variando a concentração das soluções entre 0,5 e 30 mg/L. A curva foi gerada relacionando a intensidade máxima da banda de absorção à concentração dos compostos. A Tabela 12 apresenta as equações usadas para os cálculos das concentrações das amostras analisadas, obtidas a partir das curvas de calibração respectivas para cada comprimentos de onda (λ). Também foram realizados experimentos com amostra de água coletadas em um córrego da cidade de Porto Alegre, com auxílio do GoogleEarth o ponto de coleta está localizado nas seguintes coordenada (30°06'52,46'' S) e (51°06'22,75'' N). Para os experimentos com amostra de água do córrego foram contaminadas com uma concentração conhecida de corante. Após, o procedimento de decomposição seguiu conforme descrito anteriormente para os demais experimentos.

Tabela 12. Equações da reta obtidas das curvas de calibração (N=7).

<i>Compostos</i>	<i>R</i>	<i>Equações</i>	<i>λ (nm)</i>
Azul de metileno	0,99892	$Y = 0,00495 + 0,09372 * X$	291
Azul marinho direto	0,99996	$Y = 0,01280 + 0,02879 * X$	585
Amarelo direto	0,99949	$Y = 0,00102 + 0,01332 * X$	394
Paracetamol	0,99983	$Y = 0,00416 + 0,06520 * X$	243

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As matérias-primas, bem como os produtos obtidos, foram caracterizados por um conjunto de técnicas espectroscópicas, térmicas, eletroquímicas, volumétricas e microscópicas.

Por difratometria de raios-X (XRD) foram obtidas informações referentes às fases presentes nos materiais. A técnica de espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X (XPS) permitiu determinar a energia de ligação dos átomos presentes na superfície, bem como estimar a densidade eletrônica relativa em ambientes químicos distintos. Por espectroscopia molecular de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) foi possível obter informações sobre a natureza das espécies presentes nas amostras, *bulk* e em sua superfície, respectivamente. Por espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível (DRS) foram obtidas informações eletrônicas das espécies de titânia.

Informações sobre a área específica dos materiais foi monitorada por adsorção de nitrogênio. Com o auxílio da técnica de análise termogravimétrica (TGA) foi estudada a estabilidade térmica dos materiais.

As técnicas de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (SEM) permitiram obter informações em termos da morfologia dos materiais. Para investigar a composição química dos materiais, bem como para mapear a distribuição atômica nos grãos utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de emissão de Raios-X por dispersão de energia (SEM-EDX). Finalmente, a técnica de voltametria cíclica diferencial (DPV) permitiu o estudo de processos de reação redox, a identificação de intermediários reacionais, bem como informações acerca da estabilidade de produtos reacionais.

A seguir, serão apresentados e discutidos os dados referentes ao tratamento e caracterização das matérias-primas. Em uma segunda etapa será discutido o efeito dos diversos parâmetros experimentais investigados nas características das zeólitas resultantes. Finalmente, esse capítulo tratará da aplicação das zeólitas sintetizadas no desenvolvimento de fotocalisadores de titânia suportados.

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS COMO FONTE DE SÍLCIO

Este item traz informações sobre a caracterização das matérias-primas usadas como fonte de silício para a síntese da zeólita A. As matérias-primas estudadas foram a casca de arroz (CA), a crisotila (CR) e uma sílica (SR), coletada como rejeito.

4.1.1 Casca de arroz

A casca de arroz e as sílicas resultantes dos tratamentos estão apresentadas na Figura 11, sendo possível visualizar a textura e a cor destes materiais. A CA (a) está na forma de palha, a sílica denominada CATT600 (b), apresenta cor cinza e textura fina, e a sílica denominada CALTT600 (c) cor branca e textura fina. A natureza da estrutura cristalina das sílicas derivadas da casca de arroz em palha foi investigada por difração de raios-X (XRD).

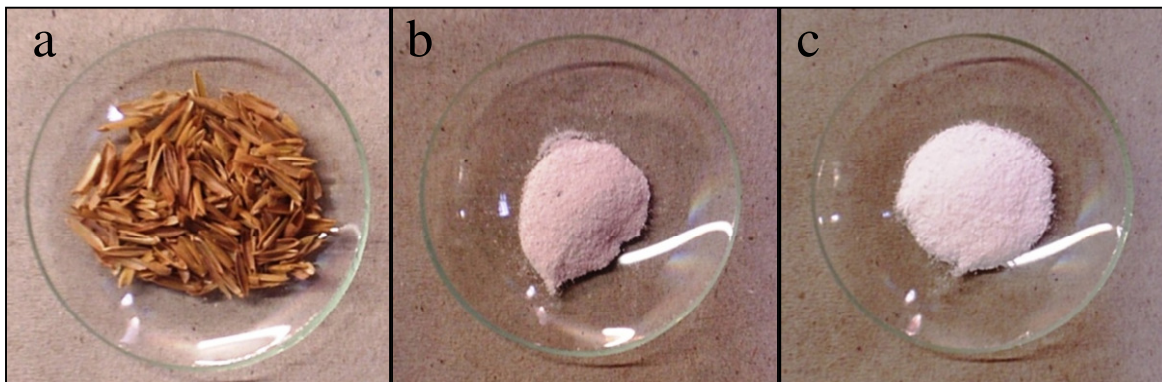


Figura 11. Imagens: (a) CA; (b) CATT600; e (c) CALTT600.

A Figura 12 mostra o difratograma da casca de arroz submetida a diferentes tipos de tratamento, CATT600 e CALTT600.

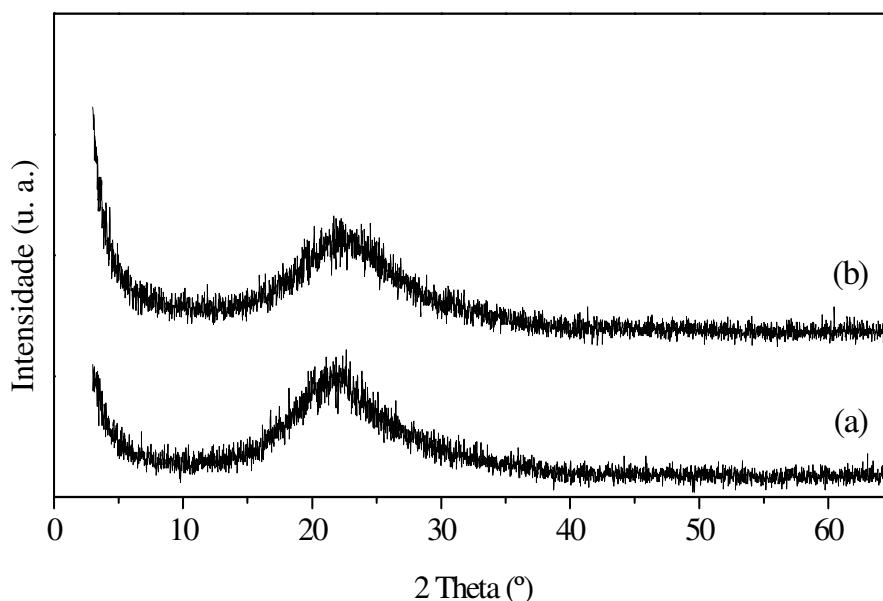


Figura 12. Difratogramas de raios – X: (a) CATT600; e (b) CALTT600.

Na Figura 12 observamos um pico alargado na região entre 15 e 30° em 2 theta, indicando a presença de sílica amorfa em ambas as amostras. Comparando os difratogramas das sílicas derivadas da casca de arroz com o difratograma de uma sílica amorfa³⁸ foi possível observar que a largura meia altura (FWHM) do pico da sílica amorfa é similar àquele que se formou da casca de arroz, indicando que a sílica derivada da casca de arroz não tem estrutura cristalina.

A natureza das espécies presentes na sílica foi investigada por Espectroscopia molecular de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Por FTIR foi possível identificar os grupos funcionais presentes nas amostras. O espectro de FTIR na região de 1500 a 400 cm^{-1} da (a) CATT600 e (b) CALTT600 é mostrado na Figura 13.

Três sinais principais podem ser observados: uma banda larga e intensa em 1100 cm^{-1} e outras duas bandas bem definidas, uma em 803 cm^{-1} e a outra banda em 464 cm^{-1} . A vibração mais intensa presente na região entre 950-1250 cm^{-1} geralmente é observada em aluminossilicatos e sílicas polimorfos devido ao modo de estiramento O-Si(ou Al)-O. A banda em 1100 cm^{-1} é atribuída ao estiramento vibracional assimétrico do tetraedro SiO_4 , enquanto a banda em 803 cm^{-1} , indica que a ligação O-H dos grupos silanóis é estendida pela ligação de hidrogênio. A terceira banda presente em 464 cm^{-1} é atribuída ao modo de deformação angular do Si-O³³. Cabe ainda mencionar a presença de um ombro em 1200 cm^{-1} atribuído ao estiramento Si-O-Si (180°) entre dois tetraedros SiO_4 em posições inversas³⁹.

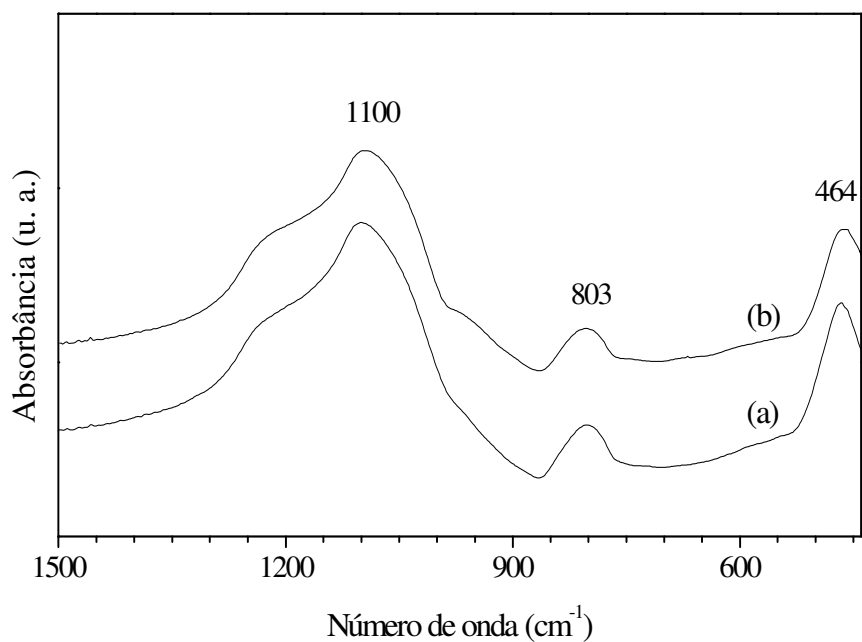


Figura 13. Espectros de FTIR: (a) CATT600; e (b) CALTT600.

A natureza das espécies presentes na superfície destes materiais foi investigada por espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS). O espectro de DRIFTS na região de 4000 a 2500 cm⁻¹, (a) CA; (b) CATT600 e da (c) CALTT600 é mostrado na Figura 14.

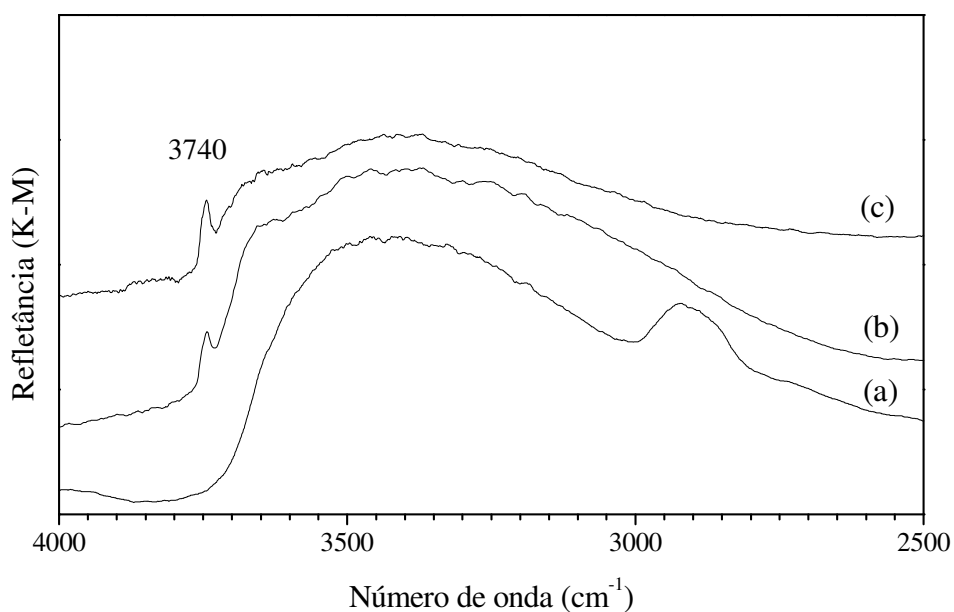


Figura 14. DRIFTS: (a) CA; (b) CATT600; e (c) CALTT600.

No espectro (a) da CA aparece uma banda larga abaixo de 3000 cm^{-1} indicando assim apenas a presença de compostos orgânicos alifáticos na superfície da casca. Os espectros (b) da CATT600 e (c) da CALTT600 apresentam uma banda em 3740 cm^{-1} que caracteriza a presença de grupos silanóis na superfície do material. Estes grupos silanóis não foram detectados no modo transmissão/absorção. Isso ocorre porque o DRIFTS é sensível à superfície.

A casca de arroz foi caracterizada complementarmente por análise termogravimétrica (TGA). Com esta técnica podemos avaliar a estabilidade térmica deste material. A Figura 15 mostra as curvas TG e DTG da casca de arroz.

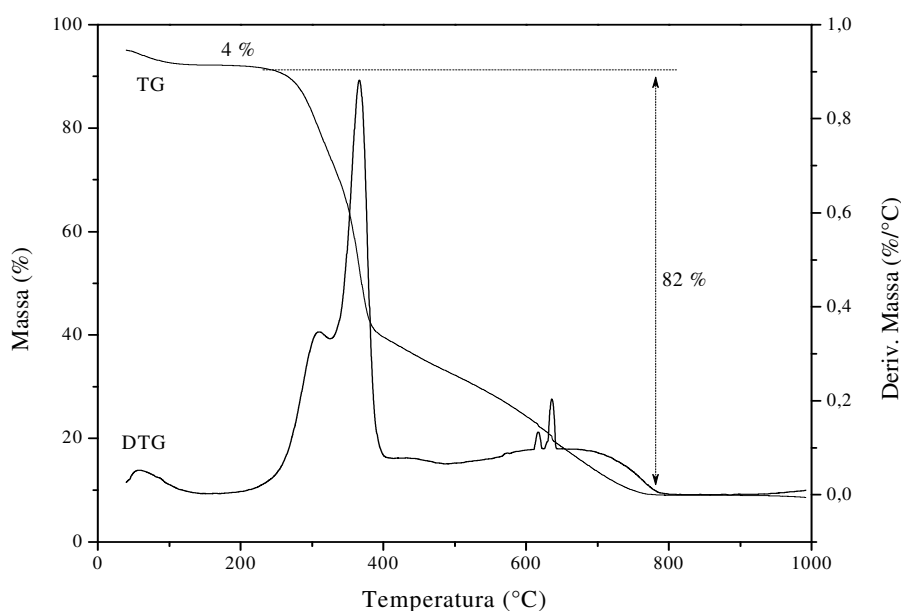


Figura 15. Termograma da CA. Atmosfera de N_2 . Rampa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

O termograma da Figura 15 mostra uma perda pouco acentuada de peso acontece na faixa de 100 a $250\text{ }^\circ\text{C}$, provavelmente devido à remoção de água adsorvida que corresponde a aproximadamente 4% da massa total. No entanto, o maior perda de massa percentual (82%) ocorre na faixa de 250 a $800\text{ }^\circ\text{C}$, provavelmente devido à decomposição da matéria orgânica. O peso de amostra se estabiliza depois de 86% de perda de peso à temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁵¹.

A casca de arroz e seus derivados foram caracterizados em termos de percentual mássico de carbono através de análise elementar (CHN). A Tabela 13 apresenta os percentuais mássicos de carbono da casca de arroz *in natura* e das sílicas obtidas a partir do tratamento químico e térmico. De acordo com a Tabela 13, o alto teor de carbono, conforme

esperado, só é observado na casca de arroz (36,39 %). Os demais produtos apresentam teores muito baixos de carbono.

Tabela 13. Percentual de carbono da casca de arroz (CA) e seus derivados obtidos a partir da lixiviação e do tratamento térmico.

<i>Amostra</i>	<i>Teor de carbono (%)</i>
CA	36,39
CATT600	0,13
CALTT600	0,21

As sílicas obtidas da CA foram caracterizadas em termos da morfologia por microscopia eletrônica de varredura (SEM). A Figura 16 mostra as imagens da casca de arroz calcinada a 600°C (imagem **a**) e da casca de arroz lixiviada e calcinada a 600°C (imagem **b**).

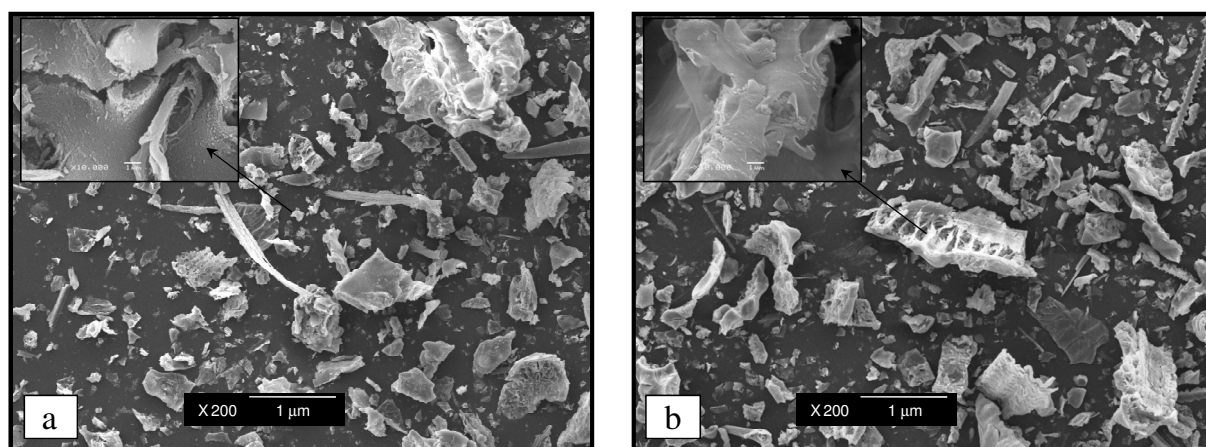


Figura 16. Imagens de SEM: (a) CATT600; e (b) CALTT600.

Pela análise da Figura 16, observa-se que as partículas da sílica obtida da casca de arroz, para ambos os tratamentos, apresentam aglomerados com uma morfologia irregular. O *insert* nas imagens mostra a ampliação de um destes aglomerados, é possível perceber que o material é totalmente irregular.

A presença de impurezas foi investigada por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS). A Figura 17 apresenta uma avaliação geral do espectro de XPS para a amostra CATT600. O espectro de XPS mostra essencialmente a presença de Si e O. C é também observado, como determinado por análise elementar (Tabela 13). Outros elementos (contaminantes) não foram detectados.

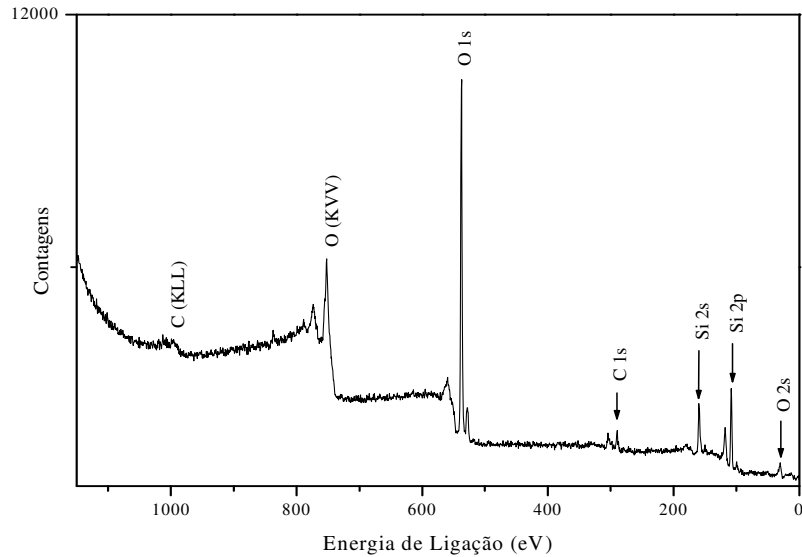


Figura 17. Espectro *Survey* de XPS da amostra CATT600.

4.1.2 Crisotila

A crisotila e os produtos derivados dos diferentes tratamentos estão apresentados na Figura 18, onde é possível visualizar a textura e a cor destes materiais. Na imagem da CR (a) observa-se uma cor cinza forte, na CRL (b) cor cinza mais clara, na CRTT600 (c) cor levemente vermelha, na CRF (d) cor rosada e na CRTT900 (e) temos uma cor vermelho fogo. Apenas a CRL (b) apresentou alteração na textura apresentando uma granulometria mais fina.

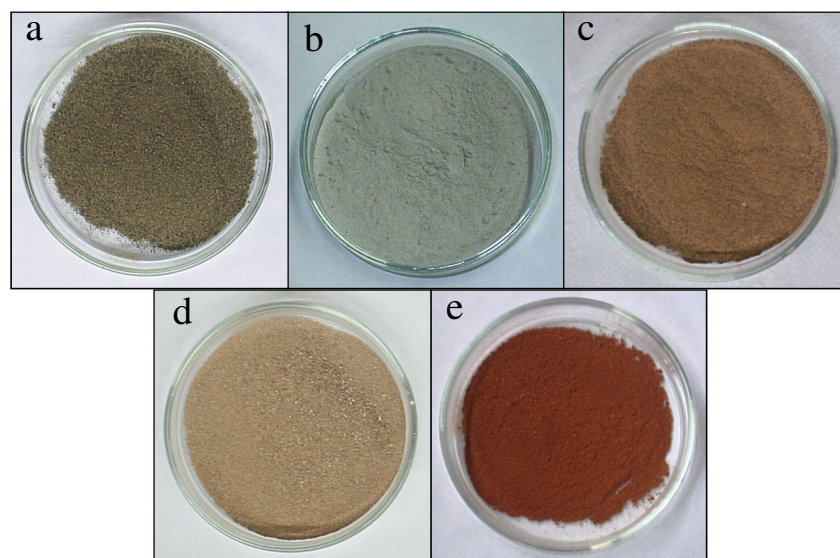


Figura 18. Imagens: (a) CR; (b) CRL; (c) CRTT600; (d) CRF; e (e) CRTT900.

A natureza da estrutura cristalina para a crisotila e seus derivados foi investigada por difração de raios-X (XRD). A Figura 19 apresenta a série de difratogramas correspondentes à crisotila submetida a diferentes tipos de tratamento CRL, CRF, CRTT600, CRTT900 e CR.

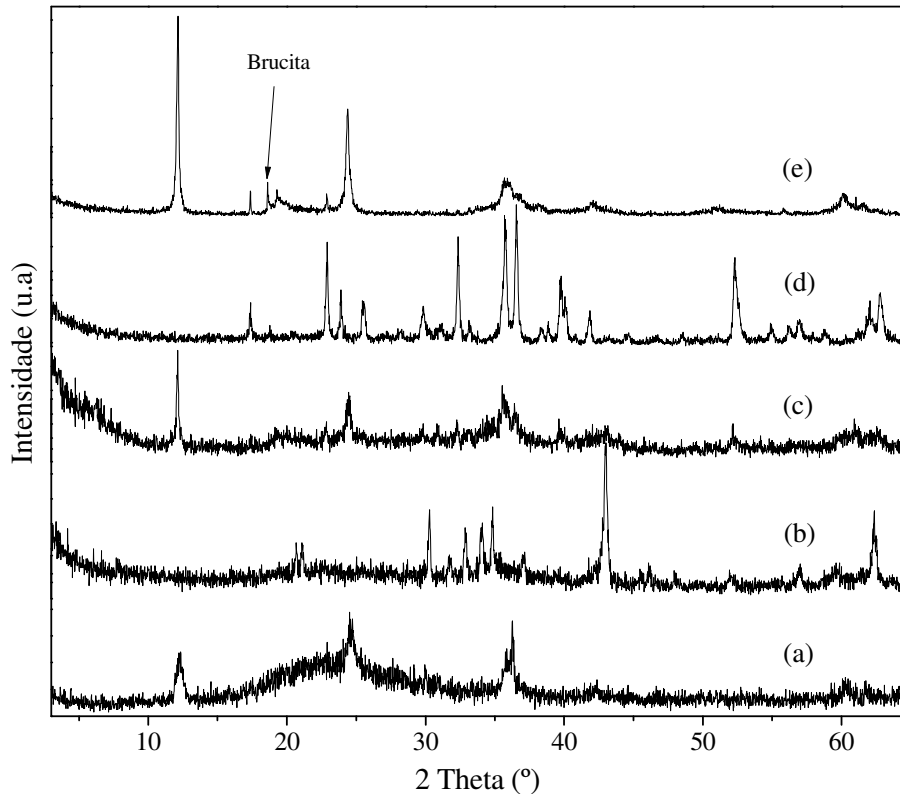


Figura 19. Difratogramas de raios-X das amostras: (a) CRL, (b) CRF, (c) CRTT600, (d) CRTT900 e (e) CR.

O difratograma do pó da crisotila natural (Figura 19 (e)) apresenta reflexões características da crisotila com alta cristalinidade, e a posição dos picos do padrão correspondem àqueles observados na literatura⁴³. Uma pequena quantidade de brucita está presente na crisotila (pico em $d = 0,491$ nm ou $18,60^\circ$ em 2 theta). Após o tratamento térmico de 600°C (Figura 19 (c)), o pico característico da brucita desaparece, sugerindo a ausência desta fase neste material. Após elevar a temperatura até 900°C (Figura 19 (d)), ocorre uma mudança de fase: de crisotila para forsterita. O difratograma da crisotila lixiviada é apresentado na Figura 19 (a). O pico alargado na região entre 15 a 30 em 2 theta confirma a natureza amorfa da sílica. Com a fusão alcalina da crisotila (Figura 19b) houve a formação, um óxido de magnésio, a periclase.

Por FTIR foi investigada a natureza das espécies presentes na crisotila e derivados. Estes espectros são mostrados na Figura 20.

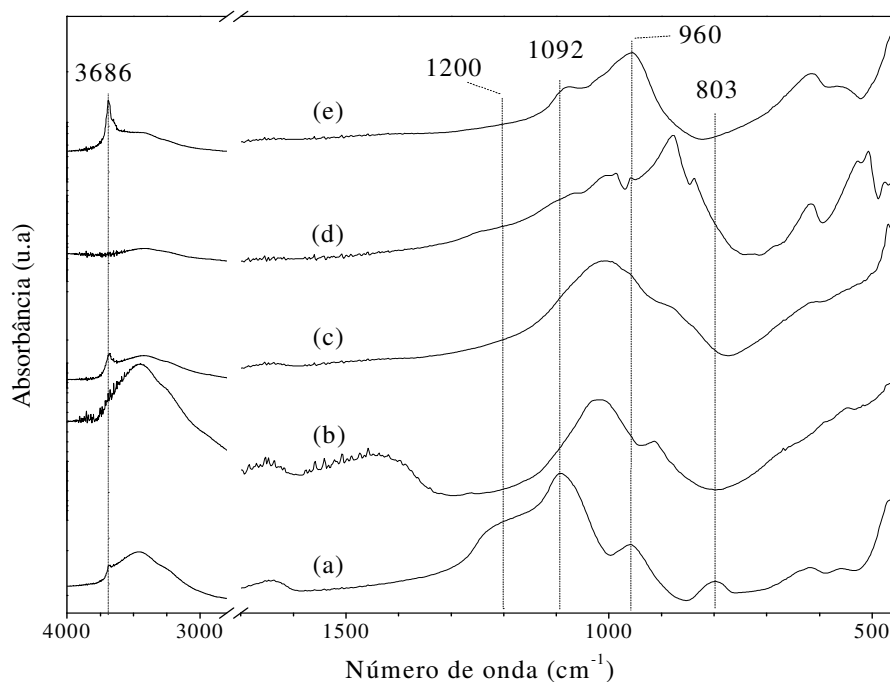


Figura 20. Espectro FTIR: (a) CRL; (b) CRF; (c) CRTT600; (d) CRTT900; e (e) CR.

O principal grupo químico da crisotila foi identificado por espectroscopia FTIR pela presença da banda característica em 3686 cm^{-1} , que é atribuída ao modo vibração do estiramento Mg-OH apresentado na Figura 20 (e). O decréscimo na intensidade desta banda é observado após o tratamento térmico a 600°C e a lixiviação, Figura 20 (c e a), estando completamente ausente após a fusão alcalina e o tratamento térmico a 900°C (espectros b e d da Figura 20). Este é um indicativo de que as lâminas de brucita presentes na crisotila foram destruídas. No espectro da crisotila lixiviada são observadas bandas a 1092, 960 são comuns tanto na CR (e) como na CRL (a). A presença destas bandas reforça a presença de sílica amorfa na amostra, dado coerente com os resultados de XRD (Figura 19a). O pico em 1092 cm^{-1} é atribuído aos modos vibracionais da estrutura Si-O que consiste nas ligações Si-O-Si e O-Si-O, e a banda de estiramento Si-O que é vertical ao prolongamento da fibra. A banda em 960 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração Si-OH. A banda nova em 803 cm^{-1} está associada à distorção da estrutura do tetraedro SiO_4 ^{151,152}. Cabe ainda ressaltar a presença de um ombro em 1200 cm^{-1} , atribuído ao estiramento Si-O-Si (180°) entre dois tetraedros SiO_4 em posições inversas¹⁵³.

A Figura 21 apresenta as curvas de TG e DTG da crisotila natural. O termograma (DTG) apresenta dois picos distintos: a temperatura ambiente e a 700°C . Estes dois picos são atribuídos à perda da água fisicamente adsorvida na superfície e nas nanofibras de sílica, bem como à água quimicamente adsorvida na Si-OH unidas por ligação de hidrogênio. O perfil da

curva de TG indica que a perda da massa adsorvida é de aproximadamente 14%⁴¹.

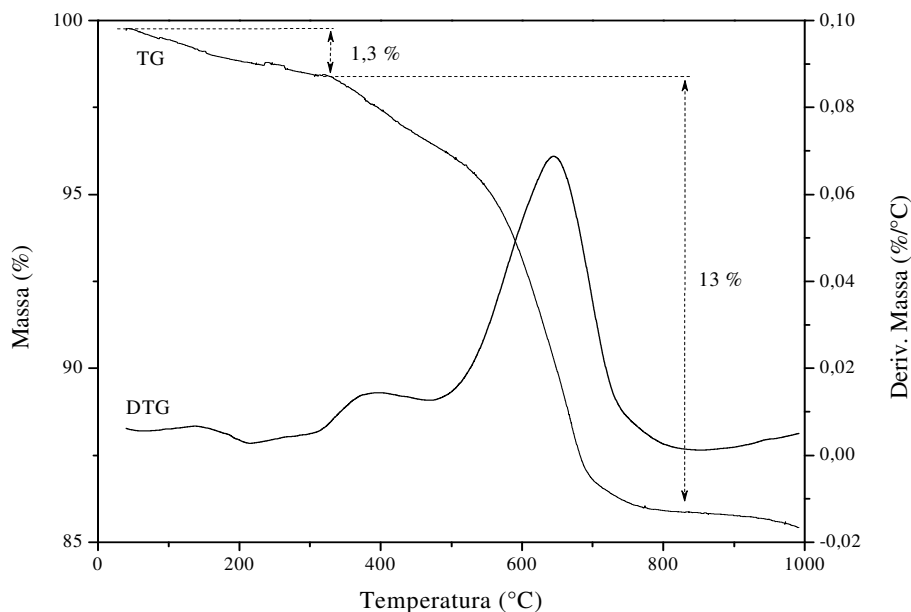


Figura 21. Termograma da CR. Atmosfera de N₂. Rampa e 10 °C/min.

A crisotila e os produtos derivados dos diferentes tratamentos foram caracterizados em termos da morfologia por SEM. A Figura 22 mostra as imagens da CRL (a), da CRF (b) da CRTT600 (c), da CRTT900 (d) e da CR (e). Na imagem e, observa-se a estrutura fibrosa da crisotila. Após o tratamento ácido (CRL, imagem a) observa-se que o material perde a periodicidade das fibras gerando sílica amorfa. Após a fusão alcalina (imagem b) a crisotila perde totalmente a forma fibrosa e é possível observar a presença de aglomerados de morfologia irregular, devido à formação da periclase, como mostrado na Figura 19. Quando a crisotila é submetida ao tratamento térmico de 600° C (imagem c) é observada uma perda parcial da estrutura fibrosa e a presença das fibras não é mais observada quando a crisotila é submetida ao tratamento térmico de 900° C (CRTT900, imagem d).

A crisotila foi caracterizada em termos de percentual mássico de carbono através de análise elementar (CHN). Conforme o esperado, a crisotila natural apresentou baixo teor de carbono (0,24 %).

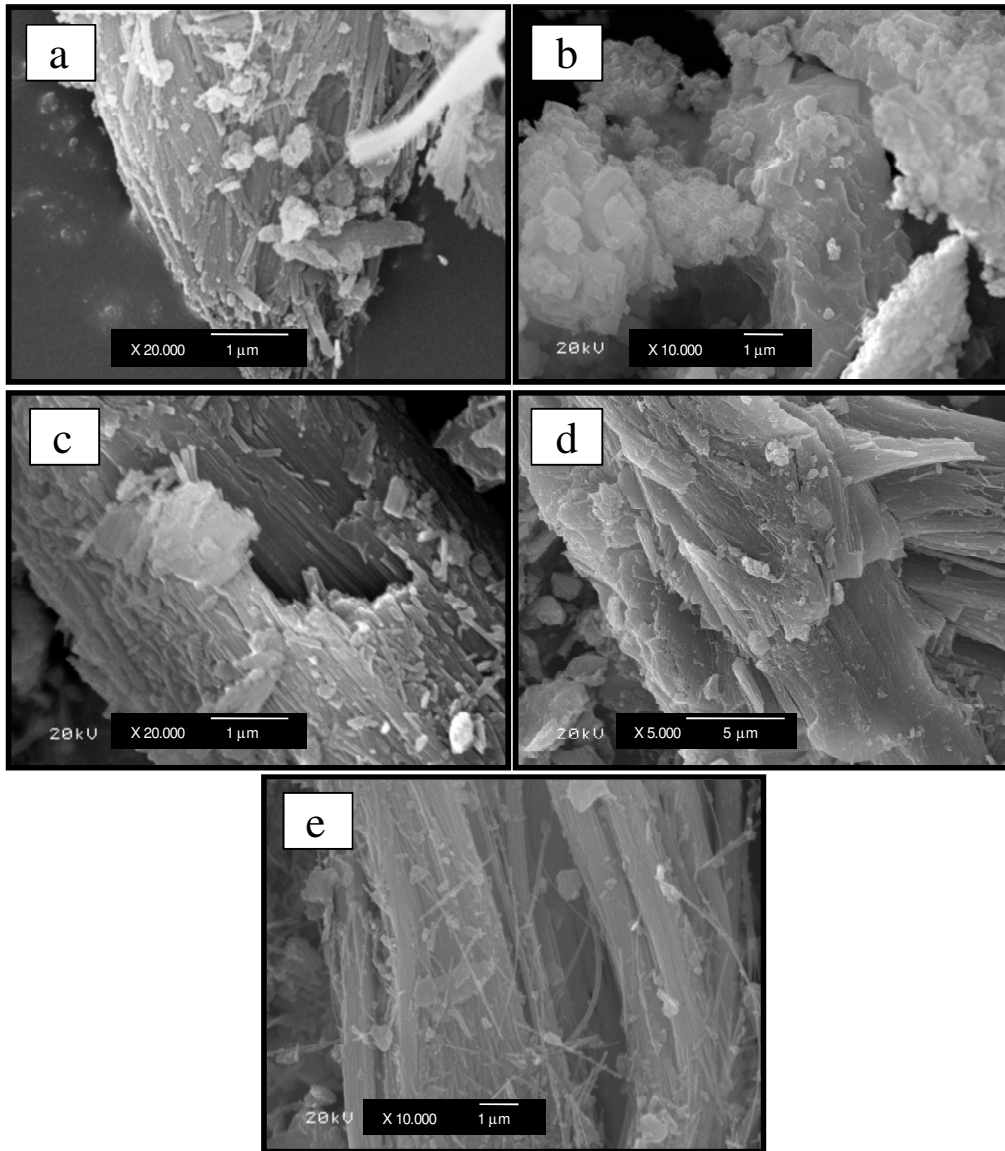


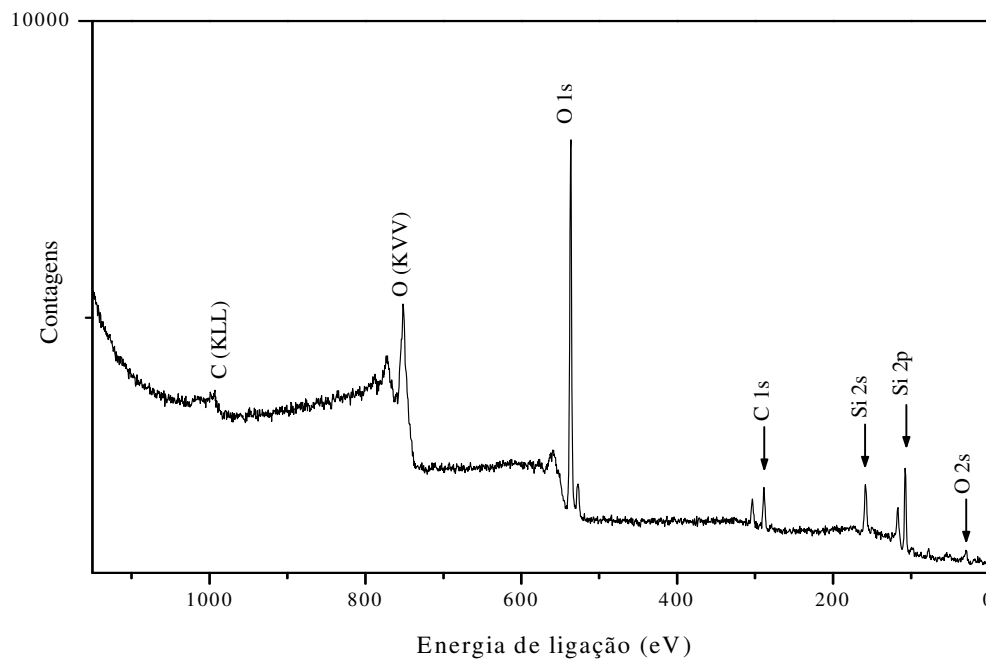
Figura 22. Imagens de SEM para: (a) CRL, (b) CRF, (c) CRTT600, (d) CRTT900 e (e) CR.

Para investigar a composição química da crisotila, CRF e da CRL utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica (SEM-EDX). Pelos dados mostrados na Tabela 14, observamos que com o tratamento ácido foi possível extrair grande quantidade de magnésio da estrutura fibrosa da crisotila, e a grande quantidade da sílica obtida é amorfa, conforme ressaltado anteriormente nas análises de XRD (Figura 19 a) e FTIR (Figura 20a). Para a fusão alcalina (CRF) ocorre um efeito inverso, observa-se um aumento na quantidade percentual mássica do magnésio. Possivelmente este resultado seja devido à formação de um silicato de sódio solúvel, extraído da amostra durante a lavagem do material.

Tabela 14. Composição química da CR, CRL e da CRF em termos de percentuais mássicos dos elementos, determinada por SEM-EDX.

Amostras	Percentual molar (%)	
	Si	Mg
CR	35,8	28,4
CRL	63,9	9,3
CRF	23,2	31,5

A presença de impurezas também foi investigada por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS). A Figura 23 apresenta uma avaliação geral do espectro de XPS para a amostra CRL. O espectro de XPS mostra essencialmente a presença de Si e O. C é também observado. Conforme determinado por análise elementar (CHN), o teor de carbono é de 0,36%. Nenhuma quantidade significativa de outros elementos (contaminantes) pôde ser detectada.

Figura 23. Espectro *Survey* de XPS da amostra CRL.

4.1.3 Sílica oriunda de rejeito

A estrutura cristalina da sílica oriunda de rejeito (SR) foi investigada por difração de raios-X. A Figura 24 apresenta o difratograma da SR. Este material foi usado nas sínteses da zeólita sem sofrer nenhum pré-tratamento.

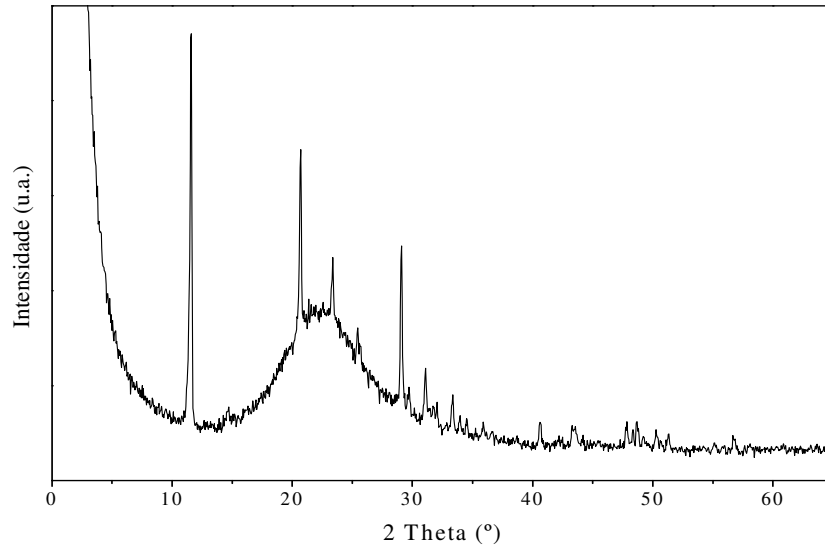


Figura 24. Difratoograma de raios-X da amostra SR.

O difratograma apresentado na Figura 24 contém reflexões características da gipsita ($2\text{ Theta} = 11,62; 20,60; 23,30$ e $29,13^\circ$), um sulfato de cálcio hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)¹⁵³. O pico alargado na região entre 15 e 30° em 2 theta confirma a presença de sílica amorfa na amostra.

Por FTIR foi possível investigar as espécies presentes na SR. No espectro FTIR da SR apresentado na Figura 25, são observadas as bandas 1092 , 960 e 803 cm^{-1} . Como já discutido anteriormente a presença destas bandas reforça a presença de sílica amorfa na amostra, dado coerente com os resultados de XRD (Figura 24). As novas bandas marcadas com asterisco (*) podem estar relacionadas à presença da gipsita na amostra¹⁵³.

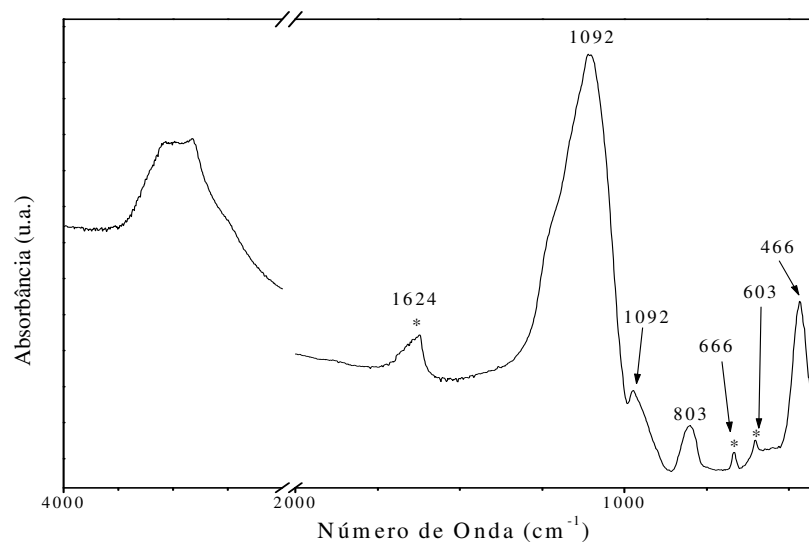


Figura 25. Espectro de FTIR da amostra SR.

A sílica rejeito foi caracterizada em termos da morfologia por SEM. A Figura 26 mostra as imagens da SR em uma visão geral (imagem **a**) e uma ampliação de cristais presentes na amostra (imagem **b**).

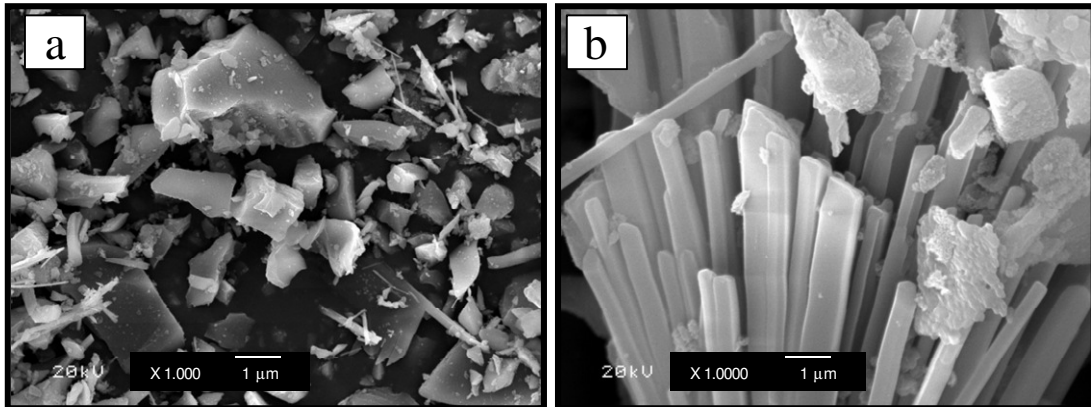


Figura 26. Imagens de SEM: (a) SR (visão geral); e (b) SR (ampliação de uma estrutura cristalina presente na amostra).

Pela análise da Figura 26a, observa-se que as partículas da sílica apresentam uma morfologia irregular. Na imagem **b** observamos uma estrutura cristalina bem ordenada, cuja estrutura tem a morfologia dos cristais de gipsita. Cabe salientar que sua presença na amostra já foi confirmada com a análise do XRD.

A composição química da SR foi investigada por SEM-EDX. A Figura 27 apresenta a imagem e o gráfico da composição do material.

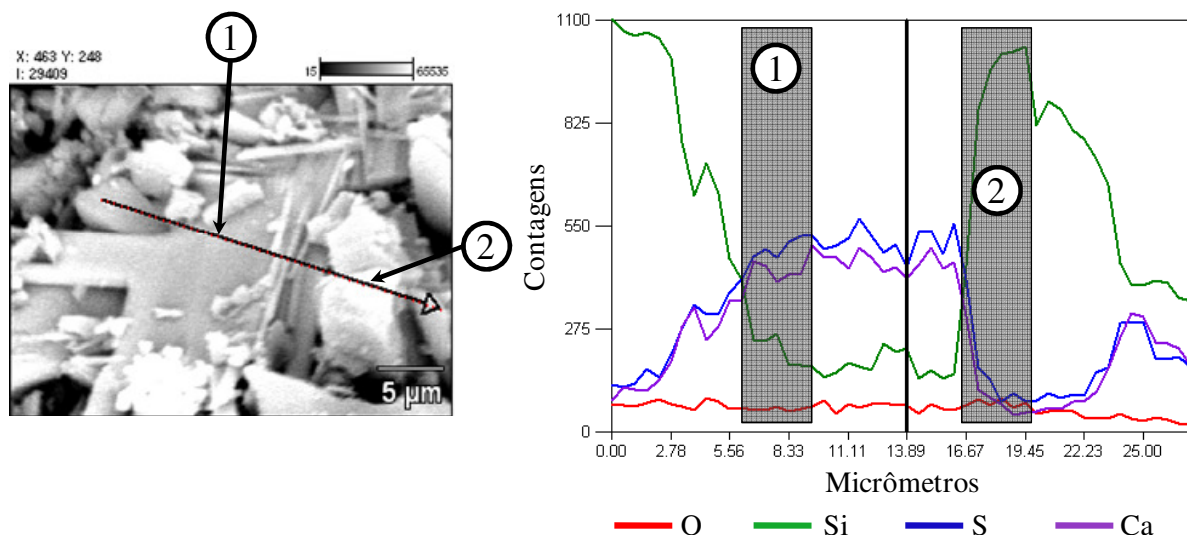


Figura 27. Imagem de SEM-EDX para a amostra SR.

Na Figura 27 podemos observar a variação da composição química em vários pontos da amostra. No gráfico, o eixo X representa o caminho, indicado pela seta da imagem, que

foram coletados os dados quantitativos da composição da amostra e o eixo Y representa a quantidade de cada elemento no decorrer do caminho indicado pela fecha. Observa-se uma grande variação na composição nos pontos 1 e 2 indicados na imagem. Os percentuais em massa (%) para estes dois pontos estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Composição química da amostra SR em termos de percentuais mássicos dos elementos, determinada por SEM-EDX.

<i>Amostras</i>	<i>Percentual molar (%)</i>		
	<i>Si</i>	<i>Ca</i>	<i>S</i>
Ponto 1	4,3	26,2	21,7
Ponto 2	43,1	3,2	1,4
Média Geral	41,7	4,2	2,1

A composição média da amostra também é mostrada na tabela acima. Observa-se que quantidade média de enxofre, em toda a amostra, é pequena em comparação à sílica amorfa da amostra. A variação observada na composição da amostra em diferentes pontos (1 e 2) é um indicativo que temos uma estrutura cristalina (gipsita) na amostra. Assim, todo o Si presente está na forma amorfa e disponível para a cristalização da zeólita A.

4.2 MATERIAS USADOS COMO FONTE DE SILÍCIO NA SÍNTESE DE ZEÓLITA

De posse dos dados de caracterização das matérias-primas, foram selecionadas algumas amostras para serem usadas como fonte de silício para a síntese de zeólita A. As amostras escolhidas foram preferencialmente as que apresentaram sílica com estrutura amorfa. As amostras escolhidas foram: CATT600, CALTT600, CRL (para fins comparativos também foi realizada uma síntese com a CR) e a SR.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAS SINTETIZADOS

4.3.1 Síntese padrão das zeólitas

A natureza da estrutura cristalina dos materiais sintetizados foi investigada por difração de raios-X (XRD). A Figura 28 apresenta os difratogramas dos materiais produzidos

a partir da síntese empregando como fonte de silício a: CR, CRL, CALTT600, CATT600, SR e uma sílica comercial (SC). Estas sínteses foram realizadas em sistema estático (E) por 4 horas de cristalização (4h). Para fins de notação, por exemplo, o material sintetizado a partir da CRL fica assim sendo denominado como CRL-4hE.

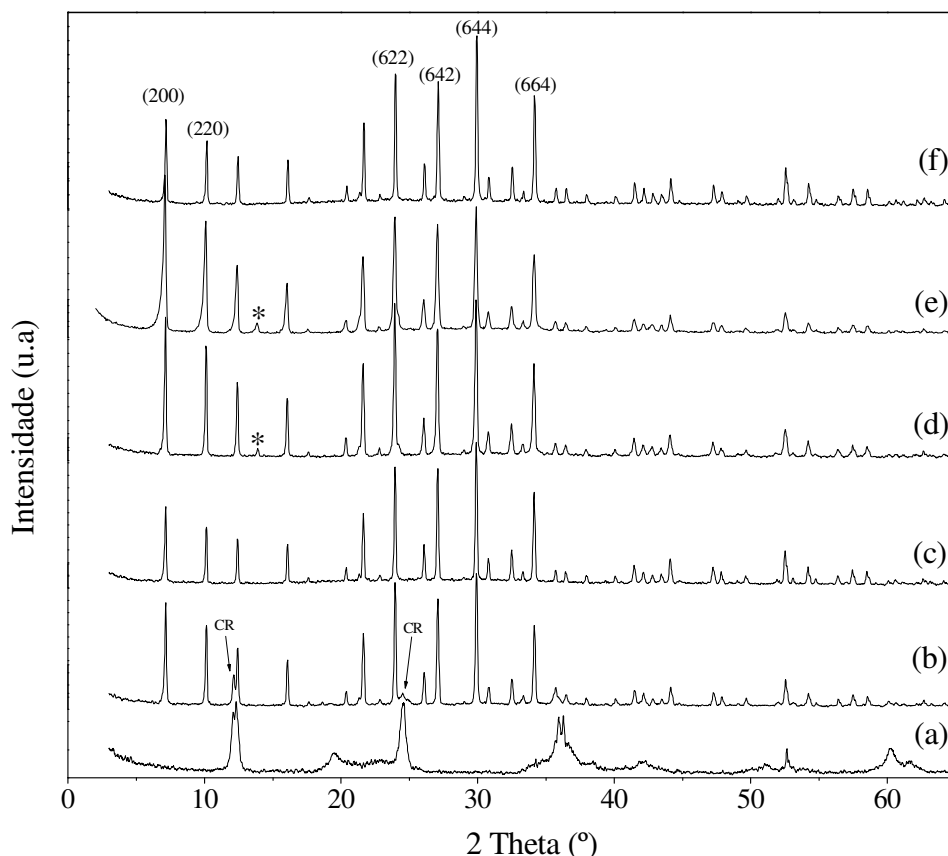


Figura 28. Difratomogramas dos materiais sintetizados: (a) CR-4hE; (b) CRL-4hE; (c) CALTT600-4hE; (d) CATT600-4hE; (e) SR-4hE; e (f) SC-4hE.

Os difratogramas da Figura 28 **b-f** apresentam reflexões características da zeólita A com alta cristalinidade e a posição dos picos confere com os reportados na literatura¹. Na síntese realizada com CRL (**b**) aparecem os picos (indicados por flechas) correspondentes à crisotila. Não houve formação de zeólita no caso do produto de síntese com a crisotila natural (espectro **a**). Para este caso, a camada de brucita (ver Figura 9) pode estar impedindo que a camada de sílica se solubilize para formar a zeólita. De acordo com o difratograma **a**, a estrutura lamelar da crisotila permanece inalterada. No difratograma **d** e **e** da Figura 28, observamos a presença de um sinal em $13,90^\circ$ (*), atribuído a zeólita HS.

A natureza dos grupos presentes na amostra foi investigada por FTIR. Os espectros de

FTIR na região de 1400 a 400 cm^{-1} dos materiais sintetizados estão apresentados na Figura 29.

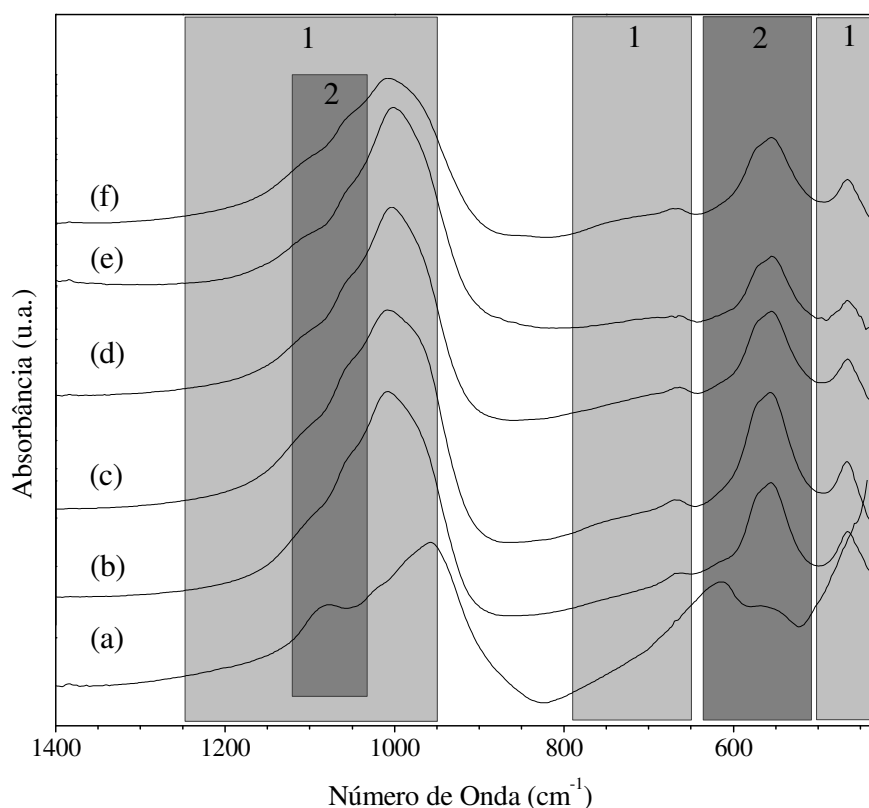


Figura 29. Espectros de FTIR dos materiais sintetizados: (a) CR-4hE; (b) CRL-4hE; (c) CALTT600-4hE; (d) CATT600-4hE; (e) SR-4hE; e (f) SC-4hE.

Na Figura 29, estão apresentados os espectros da zeólitas sintetizadas. O espectro **a**, como já esperado, apresenta vibrações características da estrutura da crisotila (vistas no item 4.1.2). Todos os outros espectros (**b-f**) apresentam vibrações características da zeólita A. Podemos dividir as bandas observadas no espectro da zeólita A em dois grupos. As que fazem parte do grupo **1** são vibrações atribuídas as ligações internas na estrutura tetraédrica TO_4 ($\text{T} = \text{Si}$ ou Al) e são insensíveis às alterações da estrutura da zeólita: $1250\text{-}950\text{cm}^{-1}$, $790\text{-}650\text{cm}^{-1}$ e $500\text{-}420\text{cm}^{-1}$. Estas vibrações são atribuídas ao estiramento assimétrico, estiramento simétrico e a deformação (O-T-O), respectivamente. No grupo **2** estão àquelas vibrações referentes às ligações externas no tetraedro TO_4 , e são sensíveis às alterações na estrutura: as vibrações entre $650\text{-}500\text{cm}^{-1}$ são atribuídas aos anéis duplos constituídos por 4 e 6 átomos (T) e um ombro entre $1150\text{-}1050\text{cm}^{-1}$ refere-se ao estiramento assimétrico das ligações T-O-T. A banda em 570cm^{-1} atribuída aos duplo anéis são características da zeólita A, e esta frequência depende da razão Si/Al e da estrutura cristalina da zeólita. O decréscimo na intensidade desta

banda pode estar associado à decomposição cristalográfica³⁰.

A presença de impurezas nas zeólitas sintetizadas foi investigada pela análise de XPS. A Figura 30 apresenta os espectros das zeólitas CRL-4hE (a) e da CATT600-4hE (b).

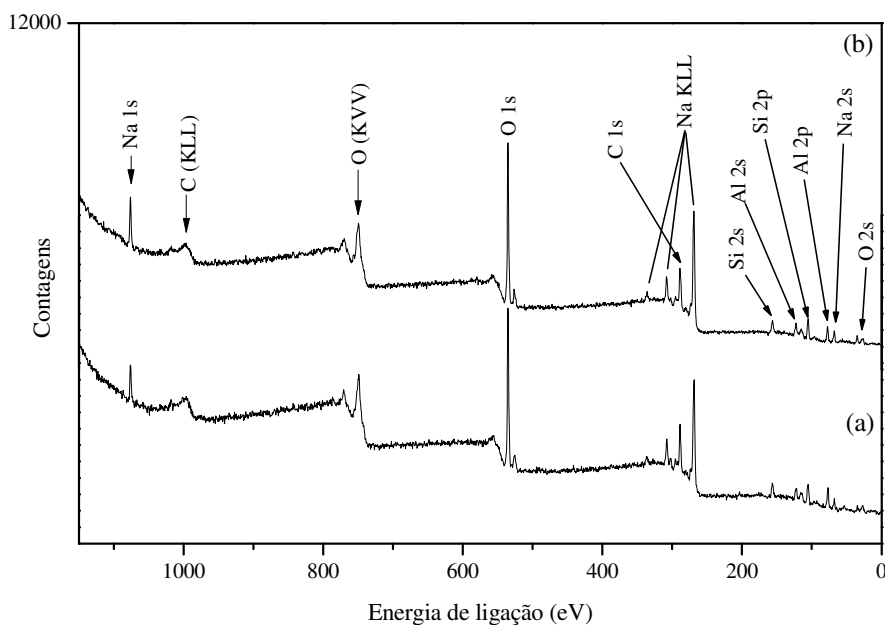


Figura 30. Espectro *Survey* de XPS da (a) CRL-4hE e (b) CATT600-4hE.

Os espectros de XPS apresentados na Figura 30 (a e b), mostram que os contaminantes, se presentes, estão em níveis de traço e não foram detectados por esta técnica. Essencialmente é observada a presença de Si, Al, O e Na, elementos provenientes da síntese da zeólita.

As zeólitas sintetizadas foram caracterizadas complementarmente por análise termogravimétrica (TGA). A Figura 31 mostra os termogramas para as zeólitas sintetizadas. Os termogramas b-e apresentam o mesmo perfil de perda de massa, resultando em uma perda total de massa de $20 \pm 2\%$, estando de acordo com os dados reportados na literatura^{154,155}, para a zeólita A. A perda de massa mais acentuada ($16 \pm 2\%$) é observada até $200\text{ }^\circ\text{C}$ e esta associada à presença de água adsorvida fisicamente. A perda de massa ($4 \pm 2\%$) a temperaturas mais altas pode estar associada à presença de água quimisorvida e à desidroxilação da estrutura da zeólita. O termograma a é típico de uma crisotila, uma vez que não foi obtida zeólita a partir da crisotila natural.

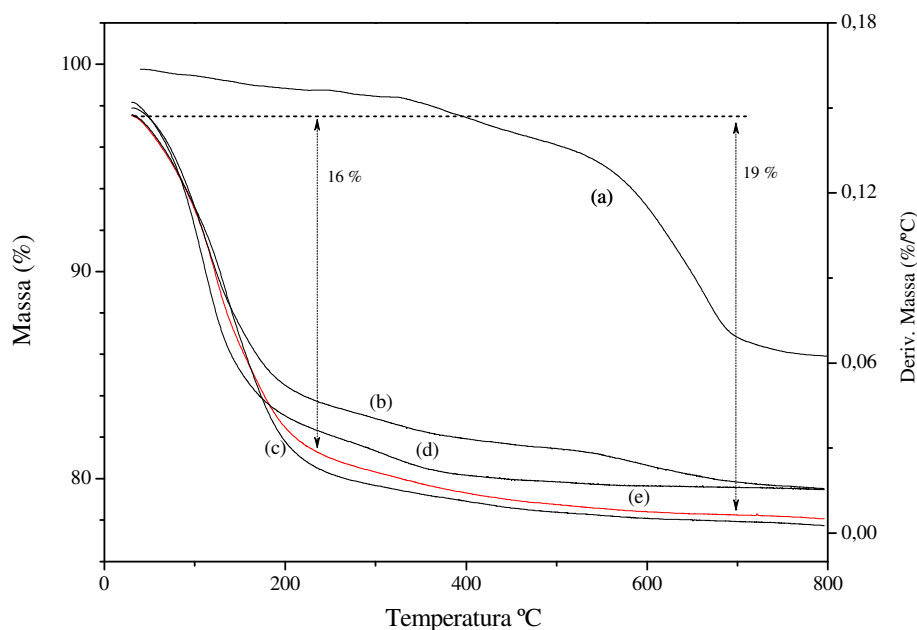


Figura 31. Termograma das zeólitas sintetizadas: (a) CR-4hE, (b) CRL-4hE, (c) CALTT600-4hE, (d) CATT600-4hE e (e) SC-4hE. Atmosfera de N_2 . Rampa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

A área específica das zeólitas sintetizadas foi medida pela técnica adsorção de nitrogênio. Na Tabela 16 estão apresentados os valores da área específica da zeólita A obtida a partir das variadas fontes de silício, e calculados pelo método BET.

Tabela 16. Valores da área específica da zeólita A obtida a partir das várias fontes de silício, antes e após a troca iônica com Ca^{2+} . Erro da análise $\pm 10\%$.

Zeólita (4hE)	Área específica (m^2/g)	
	Na^+	Ca^{2+}
SC	10,0	487,6
CALTT600	9,5	479,8
CATT600	3,6	465,3
CRL	12,9	414,1
CR	18,9	22,3

A Tabela 16 mostra que os valores da área específica para as zeólitas sintetizadas são relativamente baixos, coerentes com os valores esperados para a zeólita A na forma sódica (NaA). Após a troca iônica com uma solução de $CaCl_2$ (1 mol/L) as amostras foram novamente analisadas por adsorção de nitrogênio e a área específica aumentou consideravelmente. Por exemplo, para a amostra SC-4hE, a área superficial medida na forma sódica foi de $10\text{ m}^2/\text{g}$. Após a troca iônica com Ca^{2+} , essa área subiu para $487\text{ m}^2/\text{g}$. Vale a

pena lembrar que os cátions ocupam posições específicas na estrutura da zeólita, e o diâmetro efetivo do poro pode variar dependendo do tipo de cátion que esta compensando a carga. De acordo com a literatura, este diâmetro efetivo para Na^+ e Ca^{2+} , é respectivamente, 4Å e 5Å. Desta maneira, a troca dos íons Na^+ por Ca^{2+} permite acessibilidade das moléculas de N_2 dentro dos poros e cavidades da zeólita⁶, e assim indicando a área específica da zeólita A. Ainda na Tabela 16, após a troca com Ca^{2+} , é observada uma maior área específica na amostra SC-4hE. Os valores relativamente menores observados para as zeólitas sintetizadas a partir das fontes de silício naturais, podem ser atribuído às imperfeições estruturais da zeólita ou até mesmo pela presença de outras estruturas, de menor área específica, como no caso da CRL-4hE que mesmo após a síntese ainda é possível observar a presença da mesma na amostra, como apresentado no difratograma da Figura 28b. No caso da zeólita A usando crisotila como fonte de silício, Le van Mao e colaboradores⁴⁴ obtiveram área específica em torno de 550 m²/g, medidas na forma cálcica.

A composição química dos materiais sintetizados foi monitorada por SEM-EDX. A Tabela 17 apresenta a razão molar Si/Al e também presença dos íons cálcio e magnésio nos materiais sintetizados. A análise química mostra que há uma pequena variação na quantidade de Si e Al incorporado na estrutura da zeólita. Em pequena quantidade, o Mg também é observado na amostra CRL-4hE, provavelmente devido à presença de fibras de crisotila ainda presentes na amostra. Estes resultados são relativamente maiores que os usualmente esperados para A (entre 1,0 e 1,3). A alta razão Si/Al observado no presente caso possivelmente seja atribuída ha sílica não zeolítica, como apresentado pela análise de XRD, pela presença de picos, por exemplo, correspondente à crisotila.

Tabela 17. Razão molar Si/Al e porcentagem mássica (%) de Ca e Mg obtida por SEM-EDX, dos materiais sintetizados.

<i>Amostra (4hE)</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Si/Al</i>
SC	--	--	1,7
CR	30,1	--	--
CRL	1,2	--	1,8
CATT600	--	--	1,6
CALTT600	--	--	1,6
SR	--	4,8	1,4

As amostras também foram caracterizadas em termos da morfologia por SEM. A Figura 32 mostra as imagens dos materiais sintetizados empregando diferentes fontes de

silício. Para fins comparativos, a zeólita produzida a partir da sílica comercial também foi incluída.

A Figura 32 mostra que os cristais cúbicos típicos da zeólita A foram obtidos para todos os materiais, exceto no caso da crisotila natural, devido a não formação da zeólita A como já indicado anteriormente pela análise de XRD. Nas imagens de SEM, observamos que os materiais sintetizados a partir de fontes de silício naturais (**b-e**) parecem favorecer à formação de cristais com tamanho maior, em comparação com os obtidos com sílica comercial (**f**). A possível presença de íons contaminantes, nas fontes naturais, pode influenciar na nucleação e na cinética de cristalização, gerando cristais maiores. Cabe mencionar, que os materiais que foram submetidos à lixívia ácida (**b e c**) proporcionam cristais cúbicos com arestas arredondados. E ambas as amostras (**d e e**) sintetizadas por fontes de silício que apresentam cálcio ou outros íons ‘livre’ levam à formação de cristais com cantos bem definidos.

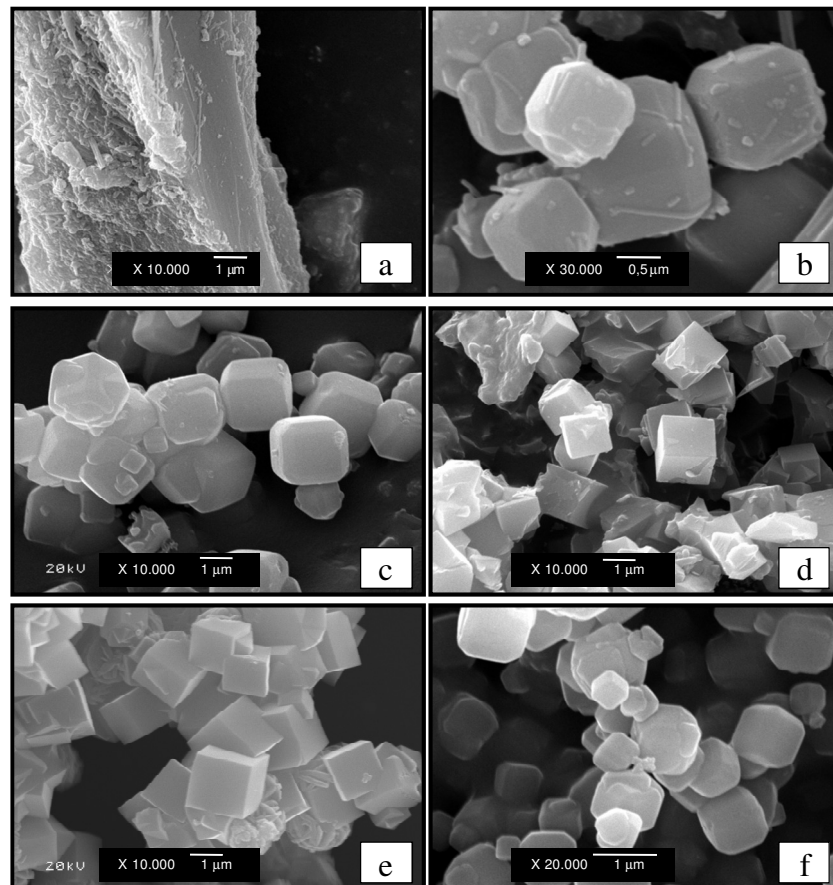


Figura 32. Imagens de SEM dos materiais sintetizados: (a) CR-4hE; (b) CRL-4hE; (c) CALTT600-4hE; (d) CATT600-4hE; (e) SR-4hE; e (f) SC-4hE.

4.3.2 Influência do tempo de cristalização na metodologia empregada

A influência do tempo de cristalização da zeólita A também foi investigada. Para essa etapa da investigação foi usada a crisotila lixiviada como fonte de silício para estas sínteses. Os experimentos, foram realizados com temperatura de cristalização a 100 °C em tempos de reação que variaram entre 4 e 48 horas em sistema estático.

A natureza da estrutura cristalina em função do tempo de cristalização foi monitorada por XRD. A Figura 33 apresenta os difratogramas das zeólitas sintetizada a partir da CRL em diferentes tempos de cristalização: 4, 8, 24 e 48 horas.

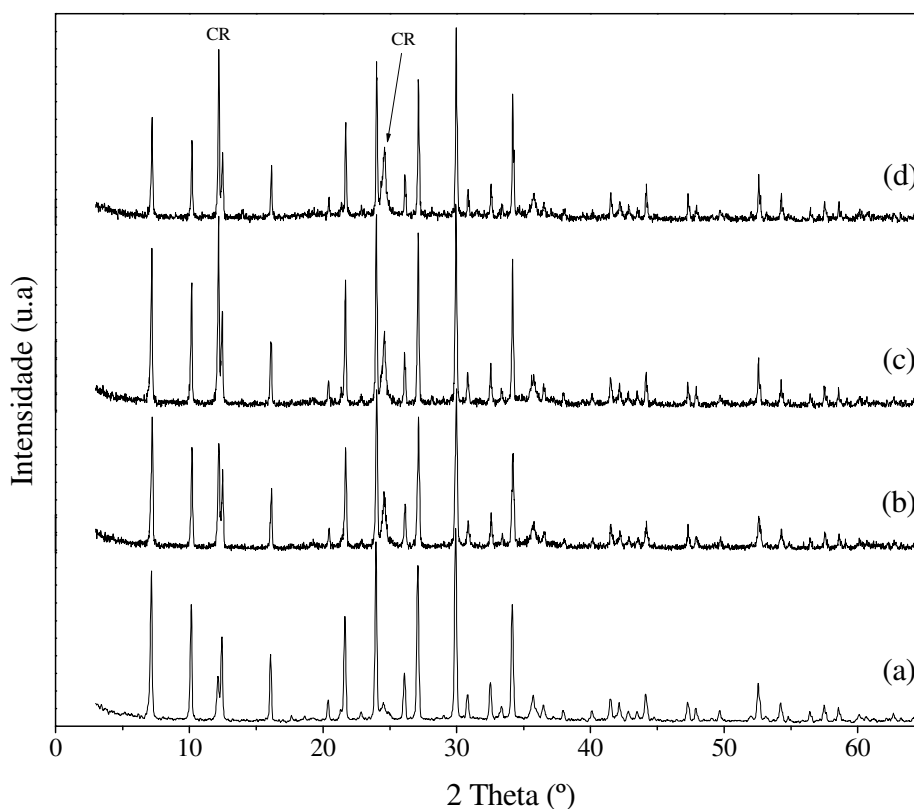


Figura 33. Difratogramas das sínteses a partir da CRL, em diferentes tempos de cristalização: (a) 4 h; (b) 8 h; (c) 24 h; e (d) 48 h.

Observa-se nos difratogramas da Figura 33 que todos os materiais sintetizados apresentam as reflexões características da zeólita A. Cabe salientar que picos relativos à presença das reflexões referentes à crisotila foram também detectados (assinalados por CR). No entanto, não foi possível observar a formação de nenhuma outra fase zeolítica com o

aumento do tempo de cristalização.

Estas amostras foram complementarmente caracterizadas em termos da textura por SEM. A Figura 34 mostra as imagens das zeólitas sintetizada a partir da CRL em diferentes tempos de cristalização: 4, 8, 24 e 48 horas. Observa-se que os cristais cúbicos típicos da zeólita A foram obtidos para todos os tempos de cristalização. As imagens de SEM mostram que os materiais sintetizados têm morfologia semelhante e todas as amostras apresentaram cristais cúbicos com cantos arredondados. Para esta série de sínteses, o tempo não teve influência na estrutura cristalina e até mesmo na morfologia das zeólitas sintetizadas. Mesmo para tempos mais longos, o tamanho médio do cristal não apresentou diferença em seu tamanho.

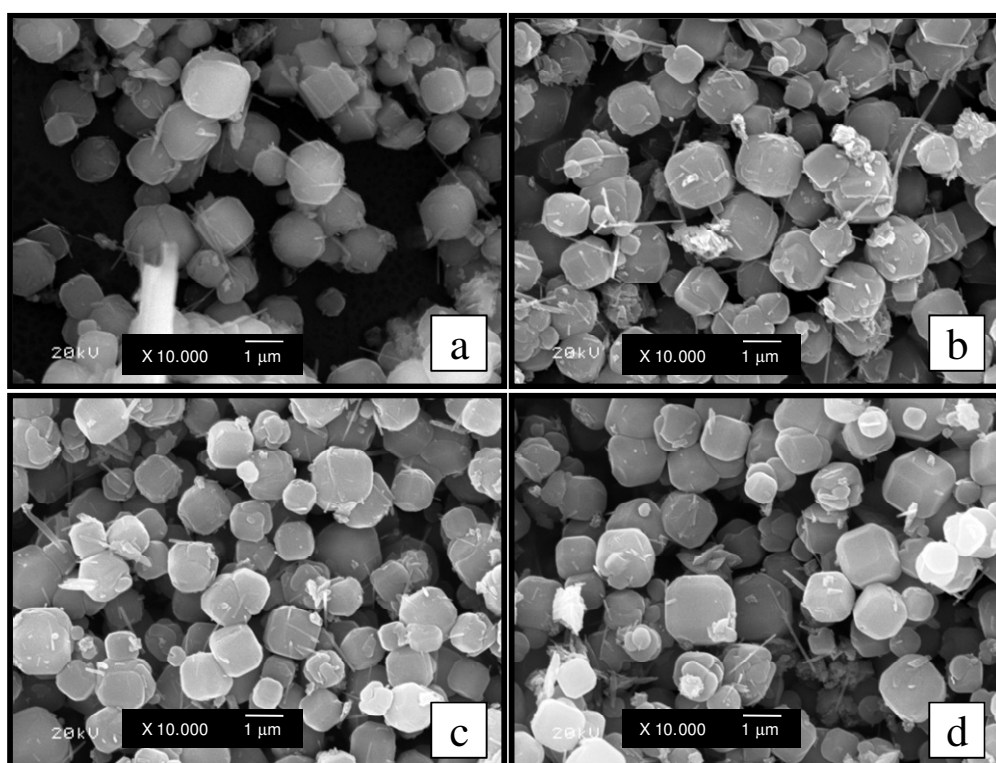


Figura 34. Imagens de SEM das zeólitas sintetizadas a partir da CRL, em diferentes tempos de cristalização: (a) 4 h; (b) 8 h; (c) 24 h; e (d) 48 h.

4.3.3 Influência da razão Si/Al na zeólita cristalizada

Foram realizadas sínteses a partir do CATT600 e CRL, com as composições da mistura reacional variadas, com o propósito de avaliar a composição e fases cristalinas nas zeólitas sintetizadas. As sínteses foram realizadas variando a razão Si/Al. Foi estudada a

quantidade de Al adicionado no gel de síntese e as relações molares (Si/Al): 1, 2, 3 e 4. Para cada uma das relações estudadas foi também avaliada a influência da agitação do gel de síntese.

A Figura 35 apresenta os difratogramas dos materiais produzidos a partir da CATT600 em diferentes relações molares de Si/Al. Todas as sínteses foram realizadas em sistema estático. Observa-se na Figura 35, que a formação de fases zeolíticas ocorreu apenas para as relações Si/Al = 1 e 2. Para as razões 3 e 4 observa-se apenas a presença de material amorfo. Conforme visto anteriormente, para a razão Si/Al = 1, ocorre a cristalização da zeólita A. Quando se diminui a quantidade de Al no gel de síntese (Si/Al = 2, difratograma **b**), observa-se a formação da zeólita Y.

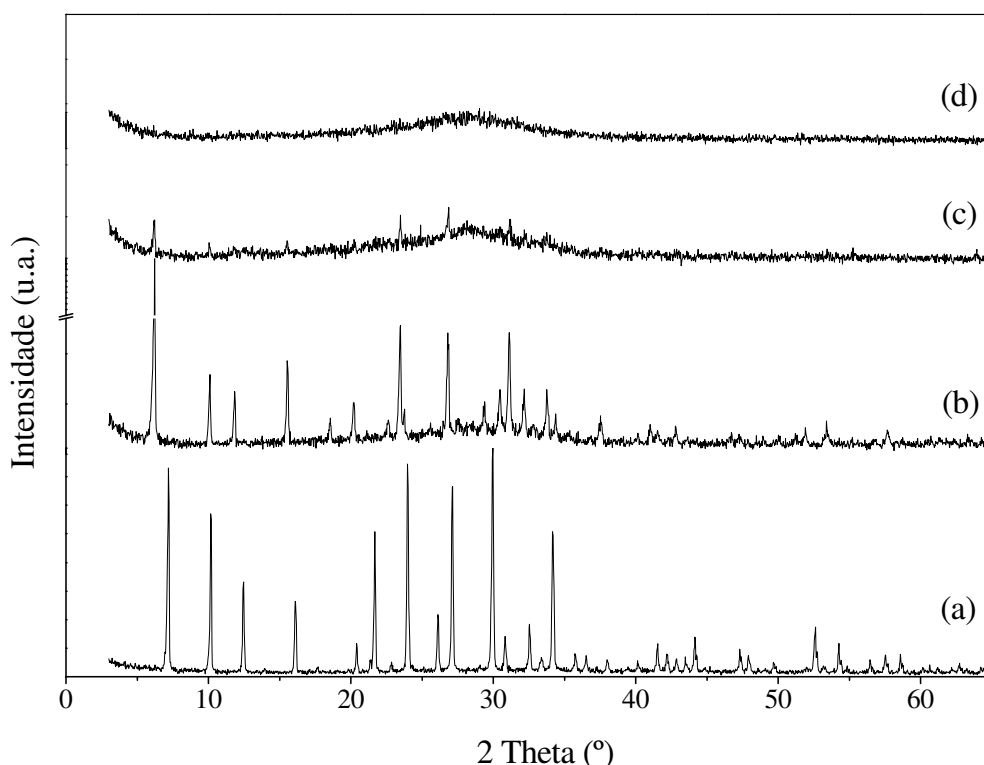


Figura 35. Difratogramas dos materiais produzidos a partir da CATT600 em diferentes relações molares de Si/Al: (a) 1; (b) 2; (c) 3; e (d) 4. Sistema estático.

A influência da agitação do sistema durante a cristalização foi também investigada. A Figura 36 apresenta os difratogramas dos materiais produzidos a partir da CATT600 em diferentes relações molares de Si/Al. Todas as sínteses foram realizadas em sistema sob agitação.

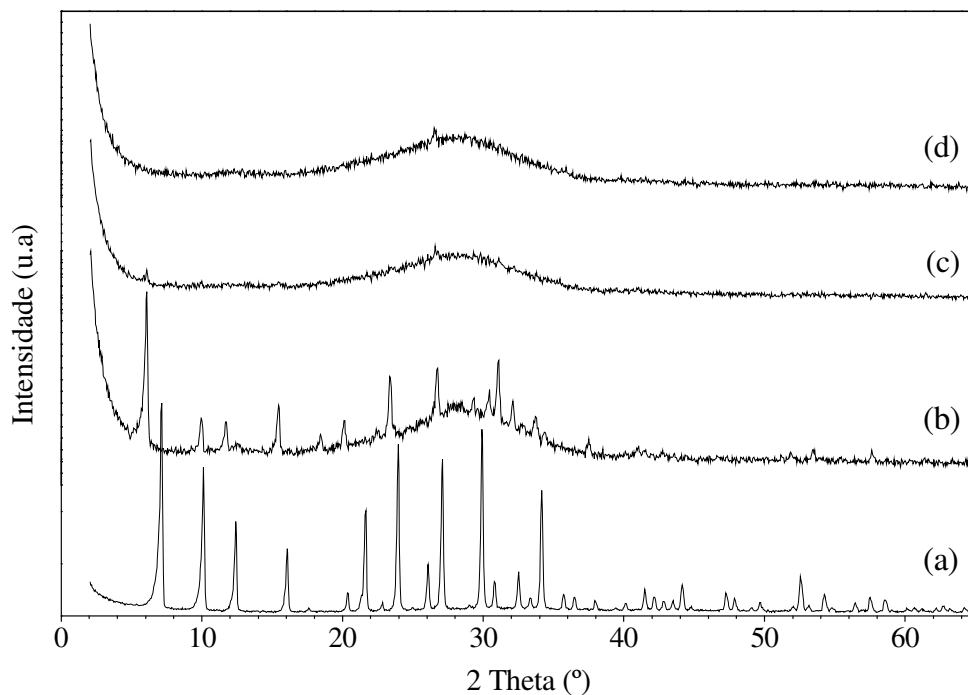


Figura 36. Difratomogramas dos materiais produzidos a partir da CATT600 em diferentes relações molares de Si/Al: (a) 1; (b) 2; (c) 3; e (d) 4. Sistema sob agitação.

Como mostra a Figura 36, na síntese realizada no sistema em agitação, a cristalização obedeceu a mesma tendência observada para o sistema estático. Observa-se a formação da zeólita A para a razão Si/Al = 1 (difratograma **a**) e a formação da zeólita (Y) para a razão Si/Al = 2 (difratograma **b**).

A morfologia das amostras foi monitorada por SEM. A Figura 37 apresenta as imagens dos materiais produzidos a partir da CATT600 em diferentes razões molares de Si/Al para os sistemas estáticos e em agitação.

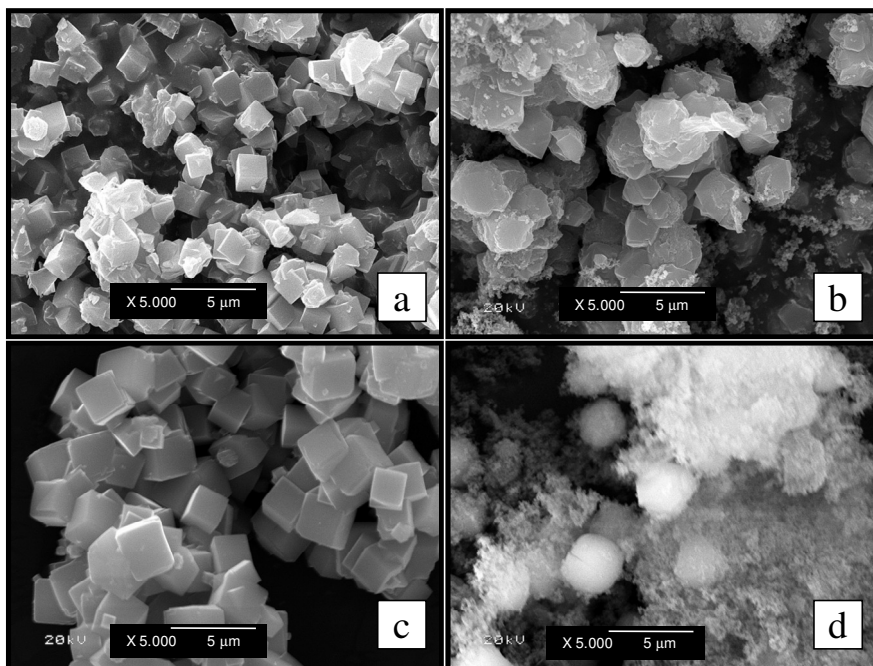


Figura 37. Imagens de SEM das zeólitas sintetizadas a partir da CATT600 em diferentes relações molares de Si/Al, nos sistemas estático (E) e sof agitação (A): (a) CATT600-4hE-1; (b) CATT600-4hE-2; (c) CATT600-4hA-1; e (d) CATT600-4hA-2.

Na Figura 37, a imagem **a** (razão Si/Al=1) mostra a presença de cristais cúbicos típicos da zeólita A. Na imagem **b** (razão Si/Al=2) é observada uma mudança na morfologia indicando a formação de outra fase zeolítica que por XRD comprova-se ser a zeólita Y. Nas sínteses realizadas no sistema em agitação, na amostra referente à razão Si/Al=1 (imagem **c**) também apresenta morfologia cúbica, e a amostra referente à razão Si/Al=2 (imagem **d**) apresenta alguns cristais da zeólita Y em meio a partículas nanométricas, referentes à grande quantidade de material amorfo presente na amostra.

A Figura 38 apresenta os difratogramas dos materiais produzidos a partir da CRL em diferentes relações molares de Si/Al. Todas as sínteses foram realizadas em sistema estático.

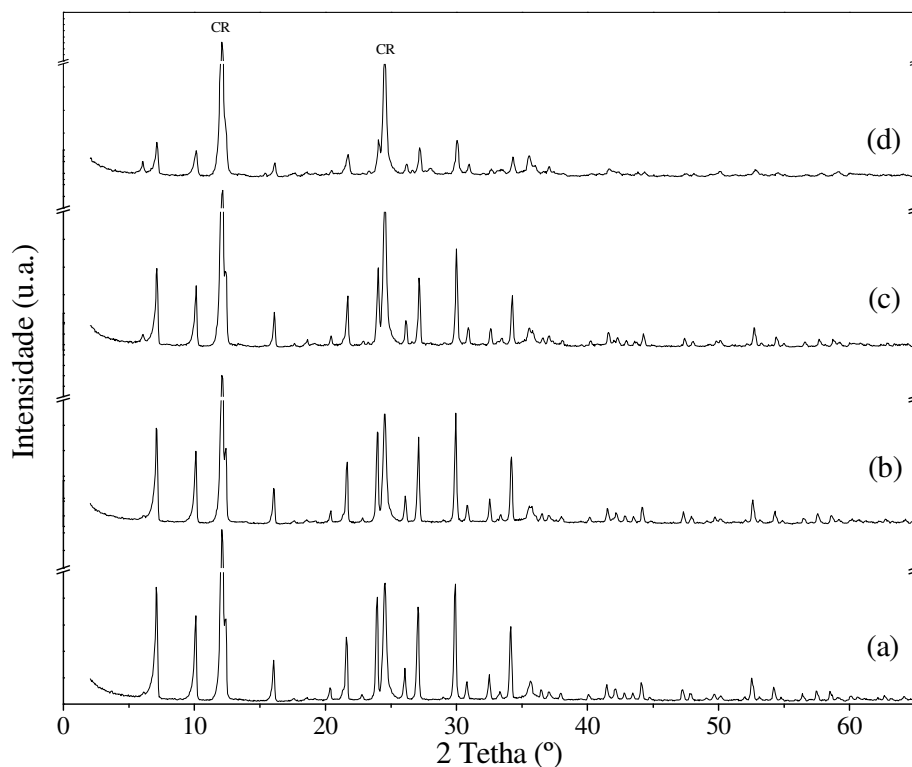


Figura 38. Difratogramas dos materiais produzidos a partir da CRL em diferentes relações molares de Si/Al: (a) 1; (b) 2; (c) 3; e (d) 4. Sistema estático.

A Figura 38 mostra que para todas as sínteses ocorreu formação da zeólita A, juntamente com a presença das reflexões referentes à crisotila. Para as sínteses realizadas com razão Si/Al iguais a 3 e 4 (imagens **c** e **d**, respectivamente), observam-se também as reflexões referentes à zeólita Y.

A morfologia das amostras foi monitorada por SEM. A Figura 39 apresenta as imagens dos materiais produzidos a partir da CRL em diferentes relações molares de Si/Al para o sistema em estático. As imagens **a** e **b** da Figura 39 apresentam cristais típicos da zeólita A, enquanto as imagens **c** e **d** apresentam morfologia diferente indicando a presença da zeólita Y.

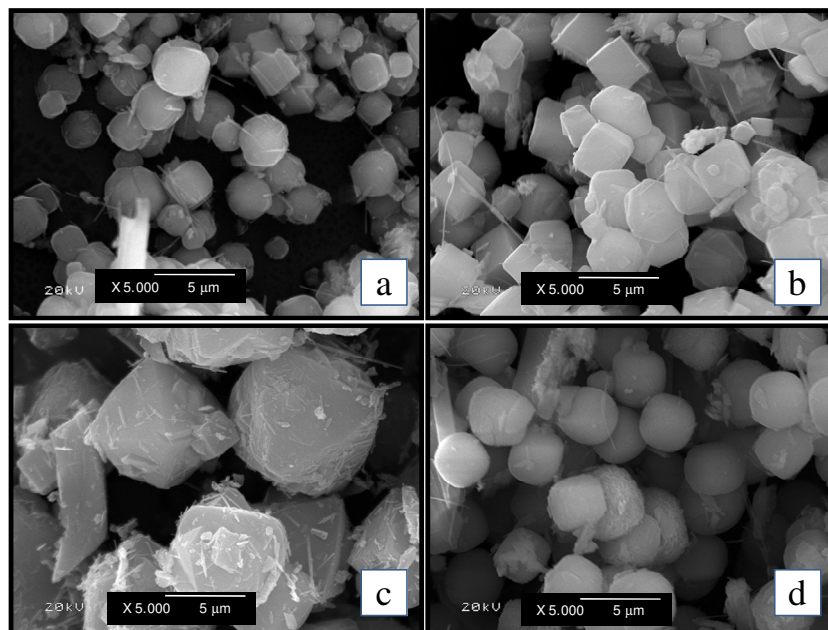


Figura 39. Imagens de SEM das zeólitas sintetizadas a partir da CRL em diferentes relações molares de Si/Al: (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 4. Sistema estático.

A Figura 40 apresenta os difratogramas dos materiais produzidos a partir da CRL em diferentes razões molares de Si/Al. Todas as sínteses foram realizadas com sistema em agitação.

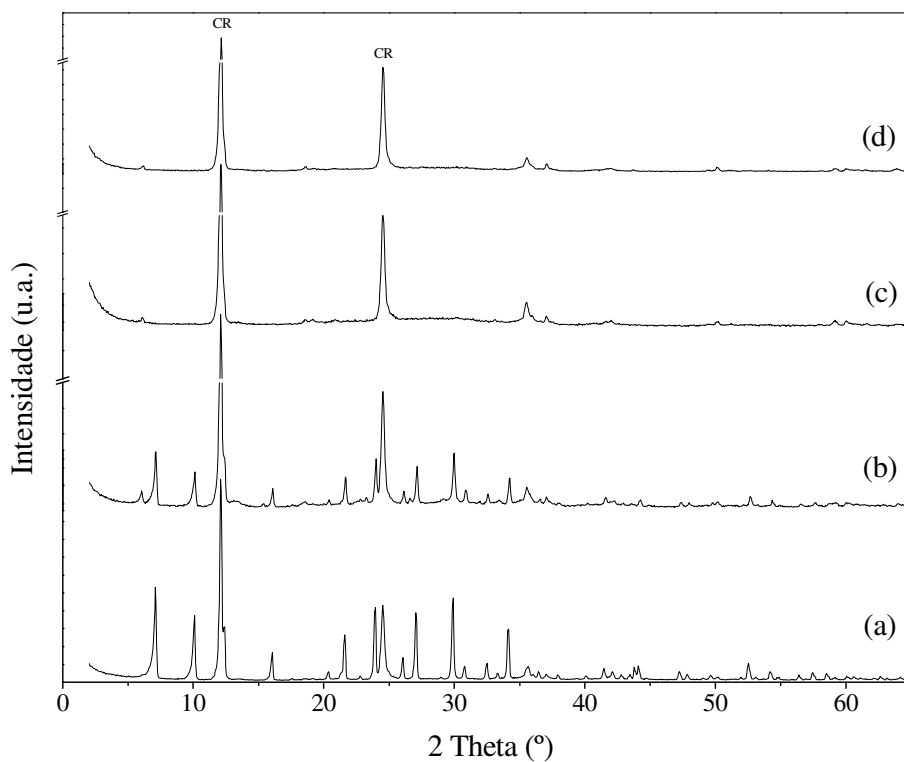


Figura 40. Difratogramas dos materiais produzidos a partir da CRL em diferentes relações molares de Si/Al: (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 4. Sistema sob agitação.

Na Figura 40 a formação da zeólita A pura é apenas detectada na síntese com razão Si/Al igual a 1 (imagem **a**). Na síntese realizada com razão Si/Al = 2 (imagem **b**), observa-se uma mistura de zeólita A com Y. Já para as sínteses realizadas com razão Si/Al 3 e 4 (imagens **c** e **d**, respectivamente) não ocorreu formação de zeólita. Nesse caso, os picos presentes são referentes àqueles da crisotila.

A morfologia das amostras foi complementarmente monitorada por SEM. A Figura 41 apresenta as imagens dos materiais produzidos a partir da CRL em diferentes relações molares de Si/Al para os sistema sob agitação.

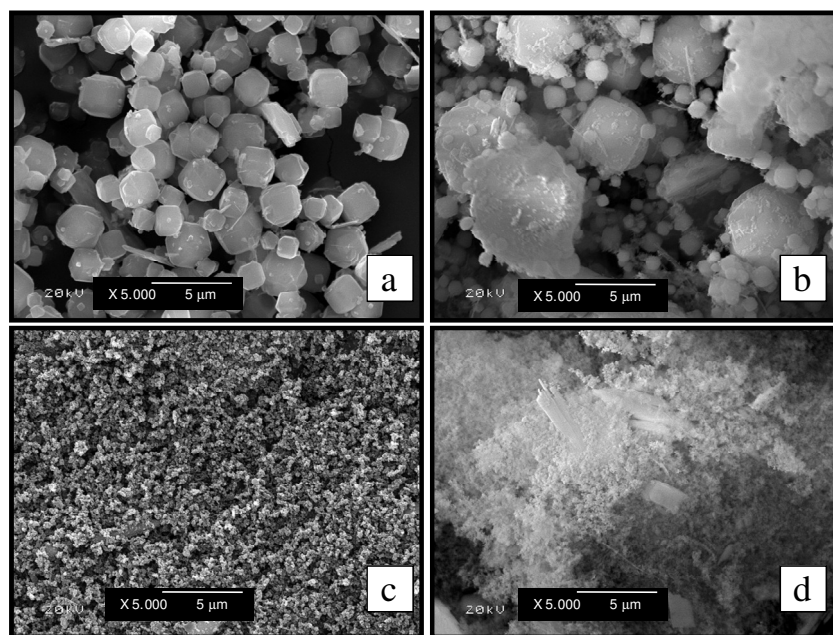


Figura 41. Imagens de SEM das zeólitas sintetizadas a partir da CRL em diferentes relações molares de Si/Al: (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 4. Sistema em Agitação.

A imagem **a** da Figura 41 apresenta cristais típicos da zeólita A. Na imagem **b** observa-se também a presença de uma morfologia diferente indicando a presença da zeólita Y. As imagens **c** e **d** apresentam partículas muito pequenas, provavelmente seja a crisotila que se desaglomerou durante a síntese, conforme visto nos difratogramas **c** e **d** da Figura 40.

4.3.4 Efeito do uso de fontes alternativas de Si e Al na síntese da zeólita A

Neste item são relatadas as sínteses da zeólita A usando fontes alternativas de silício e alumínio. A metodologia da síntese foi a mesma usada nas sínteses anteriores. Nesta série foram usadas as sílicas denominadas: SR, CATT600 e CRL. O aluminato de sódio foi

substituído por papel alumínio de embalagens descartáveis. O papel alumínio foi previamente solubilizado na solução de hidróxido de sódio, e após a completa dissolução foi adicionado à fonte de silício e homogeneizado.

A estrutura cristalina dos materiais sintetizados foi investigada por XRD. A Figura 42 apresenta os difratogramas dos materiais sintetizados a partir de diferentes fontes de silício (SR, CATT600 e CRL) e usando papel alumínio (PA) como fonte de alumínio.

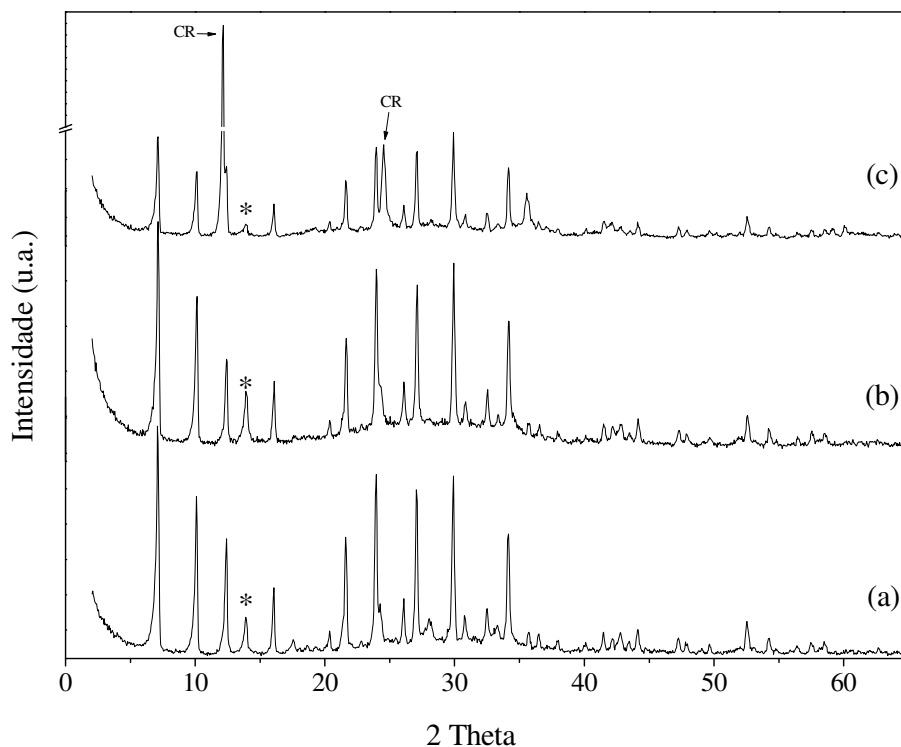


Figura 42. Difratograma dos materiais sintetizados com papel alumínio e diferentes fontes de silício: (a) SR-PA-4hE, (b) CATT600-PA-4hE e (c) CRL-PA-4hE.

Todos os difratogramas da Figura 42 apresentam reflexões características da zeólita A. Para todas as sínteses é possível observar a presença de um pico em $13,90^\circ$ (*), atribuído à zeólita HS. No difratograma **c** também estão presentes as reflexões características da crisotila, como indicado na figura acima.

A composição química dos materiais sintetizados foi monitorada por SEM-EDX. A Tabela 18 apresenta a razão Si/Al e também os percentuais mássicos dos possíveis íons compensadores de carga (Mg e Ca). A análise química mostra que há uma pequena variação na quantidade de Si e Al incorporado na estrutura da zeólita. O Mg também é observado na amostra CRL-PA-4hE, provavelmente devido à presença de fibras de crisotila ainda presentes na amostra. Na amostra SR-PA-4hE é observada a presença de cálcio, que é proveniente da

gipsita que ainda está presente, como pode ser visto na Figura 43 **b**.

Tabela 18. Razão molar Si/Al em relação ao percentual molar obtida por SEM-EDX, dos materiais obtidos da síntese em 4h estático a partir da: SR-PA; CATT600-PA; e CRL-PA.

<i>(4hE)</i>	<i>Percentuais molares (%)</i>		
	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Si/Al</i>
<i>Amostras</i>			
SR-PA	--	1,5	1,2
CATT600-PA	--	--	1,4
CRL-PA	2,8	--	1,7

As amostras também foram caracterizadas em termos da morfologia por SEM. A Figura 43 mostra as imagens dos materiais sintetizados a partir de diferentes fontes de silício (SR, CATT600 e CRL) e usando papel alumínio (PA) como fonte de alumínio.

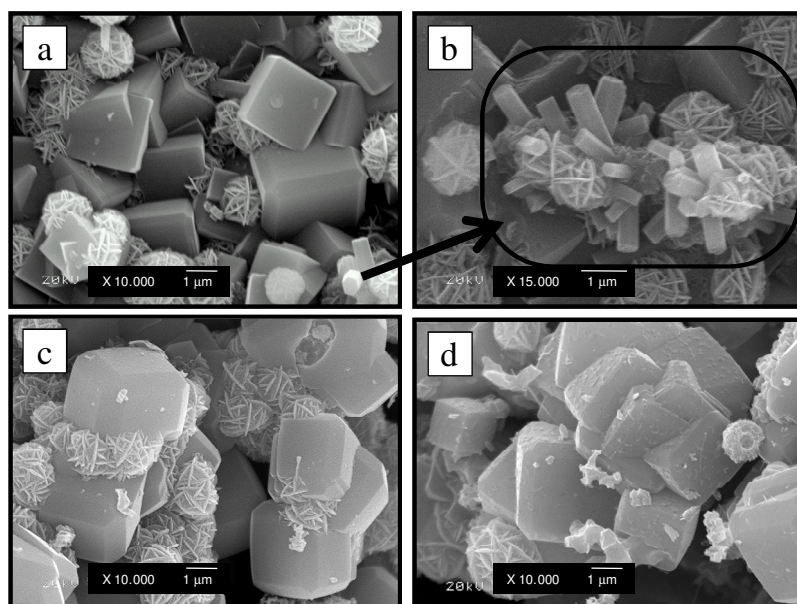


Figura 43. Imagens de SEM dos materiais sintetizados com papel alumínio e diferentes fontes de silício: (a) SR-PA-4hE, (b) Ampliação de (a), (c) CATT600-PA-4hE e (d) CRL-PA-4hE.

As imagens da Figura 43 mostram que os cristais cúbicos típicos da zeólita A foram obtidos para todos os materiais. Cristais esféricos da zeólita HS também podem ser observados nas imagens de todas as amostras. A amostra sintetizada com a SR (imagem **a**) apresenta cristais da gipsita (a imagem **b** é uma ampliação da imagem **a**). Outro detalhe observado é que essas zeólitas apresentam cristais maiores que os obtidos com a síntese usando aluminato de sódio como fonte de alumínio (ver Figura 32). Esse fenômeno pode ter

como causa provável o fato do papel alumínio não estar totalmente dissolvido no início da síntese, desfavorecendo a formação de muitos núcleos e, desta forma, restando mais matéria-prima para o crescimento dos núcleos presentes.

4.4 USO DA ZEÓLITA A COMO SUPORTE PARA A TITÂNIA

4.4.1 Diferentes teores de Ti suportados na zeólita A

No presente trabalho, a zeólita A foi utilizada com suporte para geração *in situ* de titânia por impregnação com TiCl_4 , seguido de calcinação. O catalisador resultante foi caracterizado por uma série de técnicas complementares: XRD, XPS, DRS, DRIFTS, FTIR, SEM-EDX, DPV. Os catalisadores suportados tiveram sua atividade fotocatalítica avaliada na decomposição de compostos orgânicos, a saber: paracetamol (PCT), azul de metileno (AM), azul direto 71 (AZ71) e amarelo direto 8 (AL8). Todas as zeólitas utilizadas na impregnação da titânia foram sintetizadas em sistema estático por 4 horas de cristalização. As amostras foram denominadas apenas pela fonte de silício usada e pela quantidade de titânio impregnado. Por exemplo, a impregnação de 5% de titânio em uma zeólita produzida com sílica comercial (5%) foi denominada como SC-Ti-5%.

Em um estudo prévio foi investigada a quantidade (5, 10 e 20%) de TiO_2 a ser impregnada na zeólita A, utilizando zeólita produzida com sílica comercial (SC). A natureza da estrutura cristalina do dióxido de titânio obtido foi monitorada por XRD. A Figura 44 apresenta os difratogramas dos fotocatalisadores com diferentes quantidades de Ti: 5, 10 e 20 %. Para fins comparativos, foi incluído o difratograma da titânia comercial P25. De acordo com a Figura 44, aumentando a quantidade de titânia, ocorre um pequeno decréscimo na cristalinidade da zeólita. Entretanto, nenhuma relação clara entre a quantidade de titânia e a redução na intensidade do pico pode ser observada entre os três sistemas. Quando foi impregnado 5% de Ti (difratograma **a**) é observada apenas os picos referentes às reflexões da zeólita A. Aumentando a quantidade de Ti impregnado (10 e 20%, difratogramas **b** e **c**, respectivamente), observa-se o aparecimento de um pico referente à fase anatase do dióxido de titânio em $2\theta = 25,4; 48,3$ e $54,9^\circ$. Nenhum pico referente à reflexão da fase rutilo ($2\theta = 27,4^\circ$) foi observado¹⁵⁶.

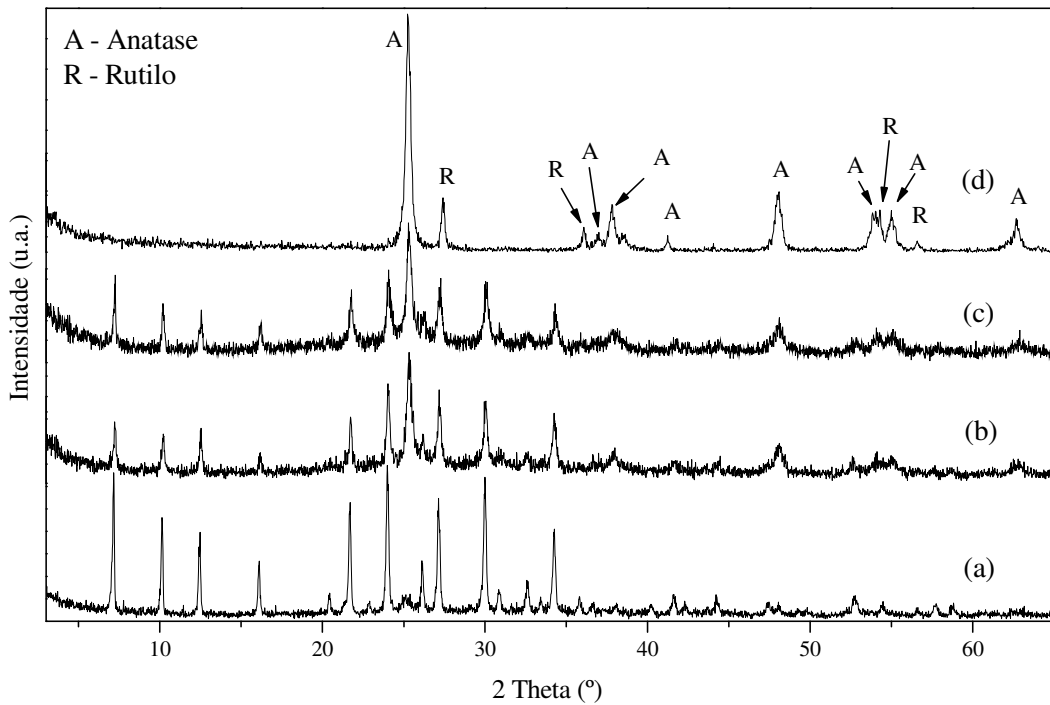


Figura 44. Difratogramas das amostras: (a) SC-Ti-5%, (b) SC-Ti-10%, (c) SC-Ti-20% e (d) P25.

A distribuição do titânio ao longo dos grãos de zeólita, monitorado por SEM-EDX, está apresentado na Figura 45.

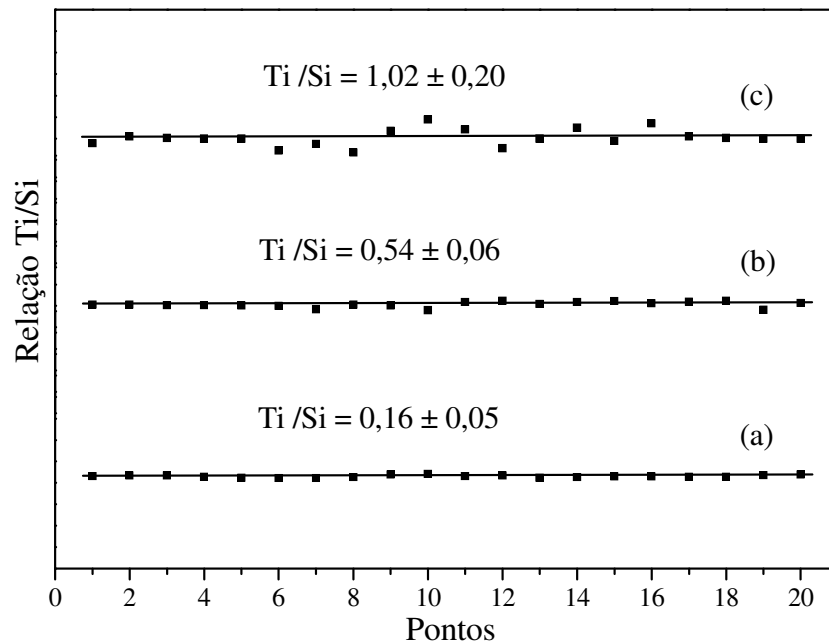


Figura 45. Distribuição de Ti suportado nas zeólitas para os sistemas: (a) SC-Ti-5%; (b) SC-Ti-10%; e (c) SC-Ti-20%.

Conforme apresentado na Figura 45, a razão Ti/Si varia entre 0,1 e 1,1. A distribuição do metal, obtida a partir da medida em 20 pontos, é relativamente homogênea, levando em conta que o desvio padrão é muito pequeno nos três sistemas. Observamos que o maior desvio foi verificado no sistema que contém maior quantidade de titânia.

Os suportes catalíticos foram também caracterizados por espectroscopia molecular de absorção no infravermelho. A Figura 46 apresenta a série de espectros de infravermelho para estes sistemas.

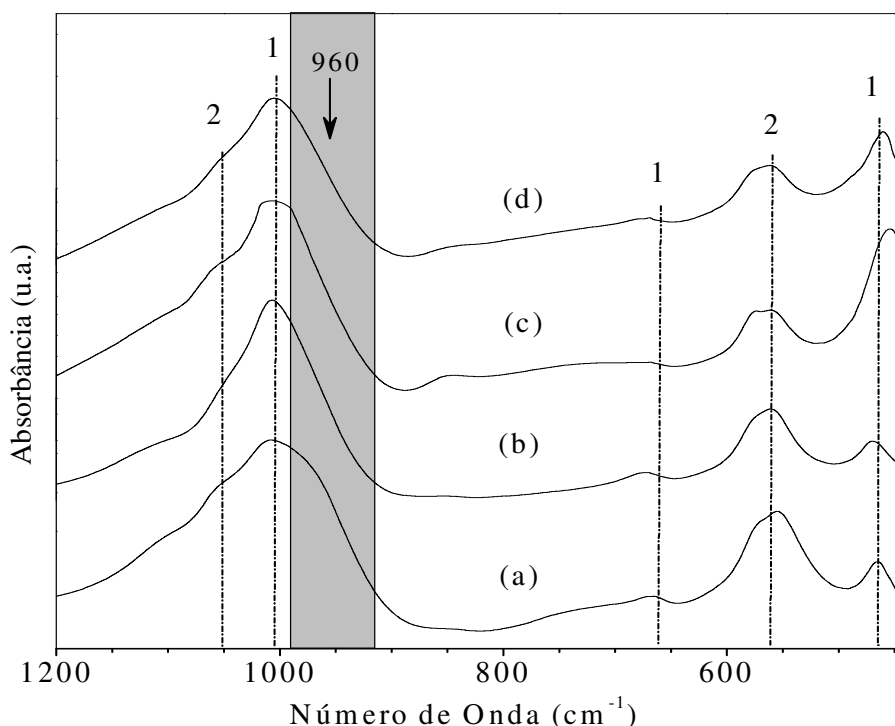


Figura 46. Espectro FTIR das amostras: (a) SC-4hE, (b) SC-Ti-5%, (c) SC-Ti-10% e (d) SC-Ti-20%.

Conforme demonstrado na Figura 46, todos os materiais apresentam vibrações atribuídas às ligações internas à estrutura tetraédrica TO_4 , onde $T=Si$ ou Al (denominados **1**). Além disso, apresentam vibrações das ligações externas ao tetraedro (denominados **2**). Estas vibrações já foram discutidas anteriormente na Figura 29. Contudo, nenhuma banda pode ser detectada na região próxima a 960 cm^{-1} , atribuída ao estiramento vibracional assimétrico das ligações $Ti-O-Si^{147}$.

A presença do $Ti-O-Si$ também foi investigada por DRIFTS, que é mais sensível na detecção de informações da superfície. A Figura 47 apresenta o espectro de DRIFTS dos

catalisadores suportados de titânio em diferentes concentrações 5, 10 e 20 %. Para fins comparativos, o espectro de reflectância difusa do suporte (SC-4hE) também foi incluído.

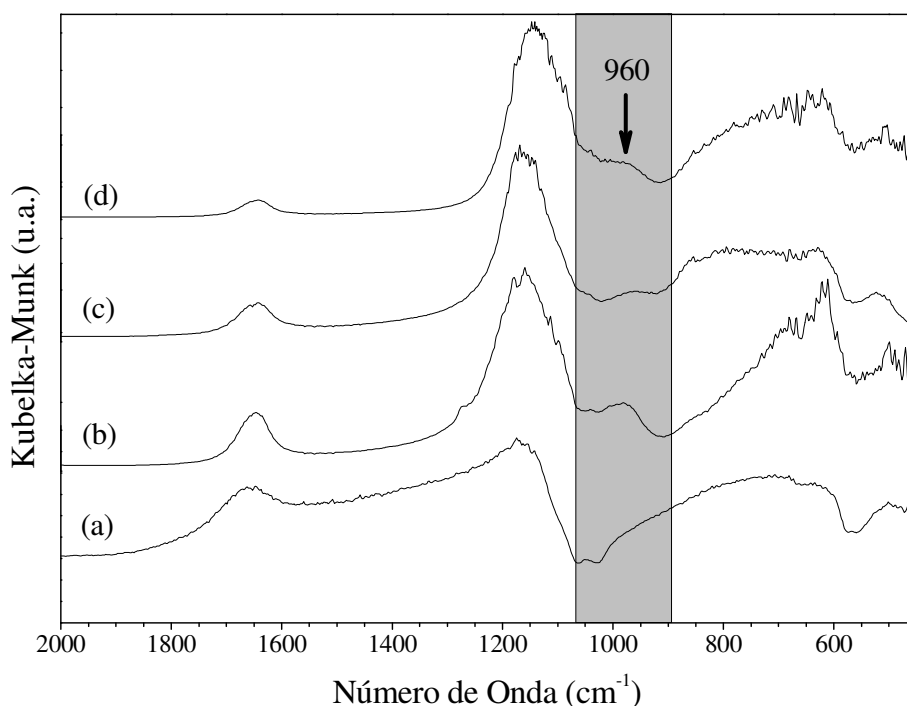


Figura 47. Espectro de DRIFTS das amostras: (a) SC-4hE, (b) SC-Ti-5%, (c) SC-Ti-10% e (d) SC-Ti-20%.

Observamos na Figura 47 que todos os catalisadores suportados (espectros **b-d**) apresentam uma banda em aproximadamente 960 cm^{-1} , atribuída ao estiramento vibracional assimétrico da ligação Ti-O-Si. A ausência deste estiramento no espectro de transmissão FTIR, mas sua presença no espectro de DRIFTS, sugere que as espécies de titânia possam estar na superfície mais externa do grão. O pequeno diâmetro dos poros deste tipo de zeólita (4 \AA) pode estar contribuindo para que o TiO_2 seja disperso somente na superfície da zeólita, ou parcialmente encapsulada dentro das suas cavidades^{139,141}. Assim, mesmo usando TiCl_4 para gerar titânia *in situ*, tal rota parece não promover a formação das espécies catalíticas dentro da estrutura zeolítica.

Os catalisadores suportados de titânia obtidos com diferentes teores de titânia também foram caracterizados por XPS. A Figura 48a apresenta o espectro fotoeletrônico de alta resolução na região do Ti 2p coletado das amostras de zeólita A com diferentes quantidades de Ti. A Figura 48b apresenta a região do espectro do O 1s coletado das mesmas amostras apresentadas na Figura 48a.

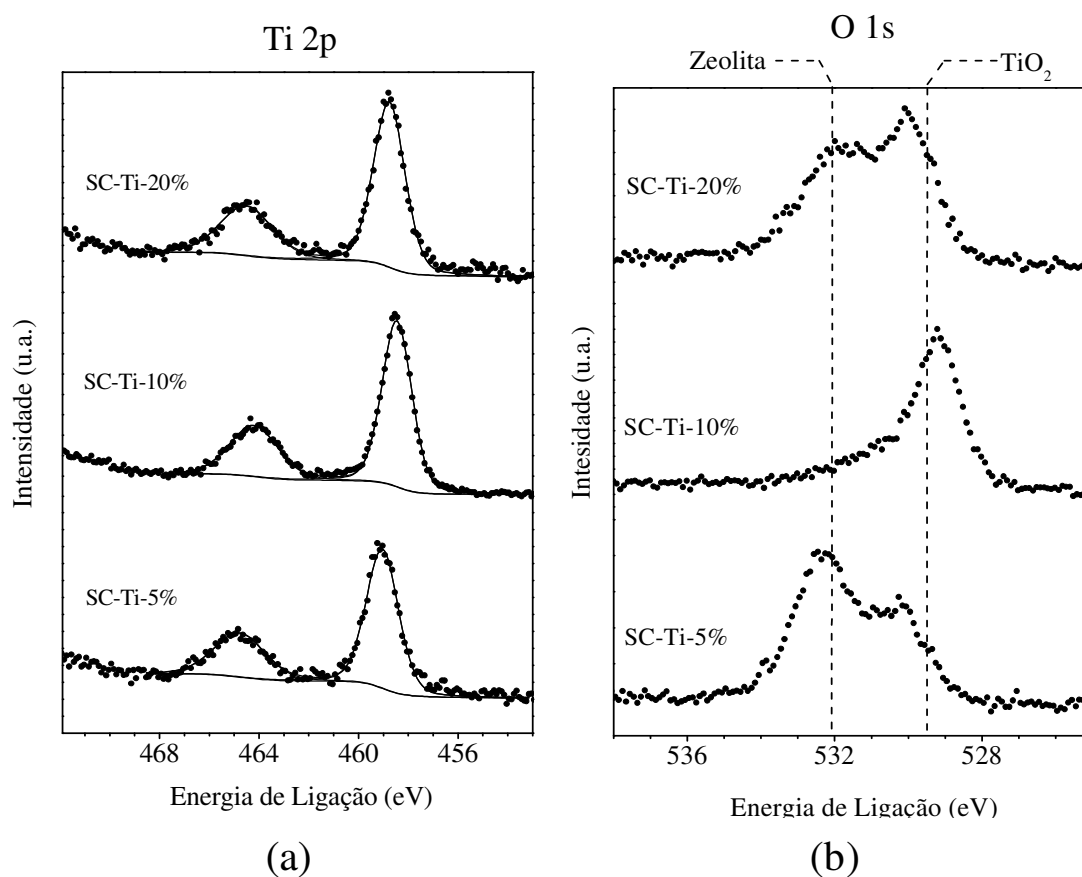
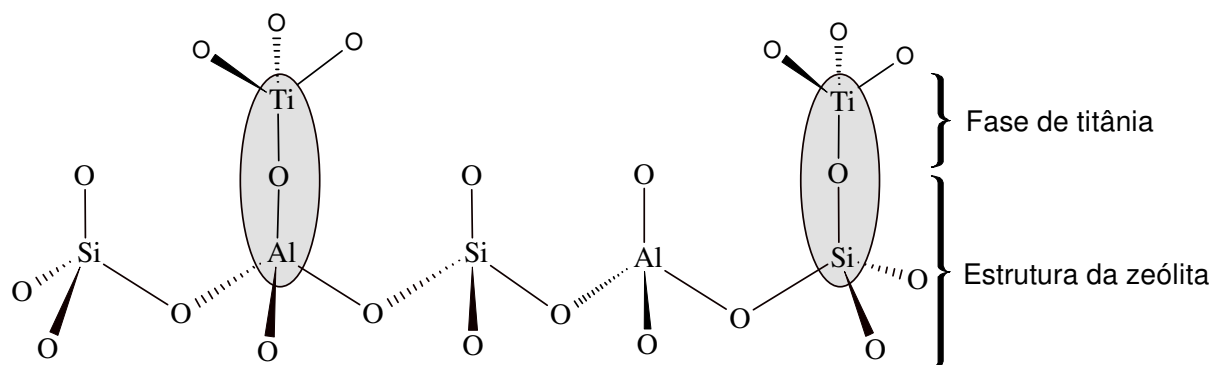


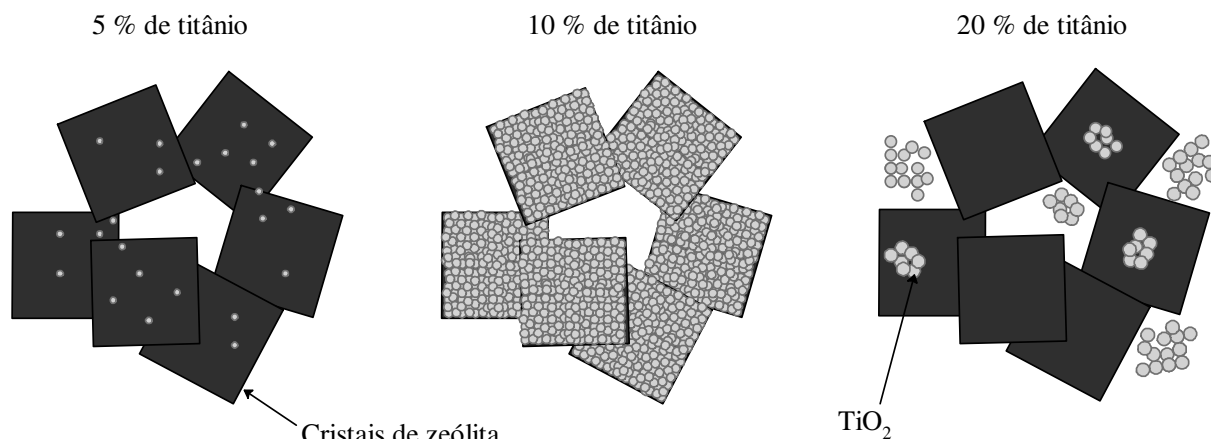
Figura 48. Espectro de XPS na região do **Ti 2p** (a) e da região do **O 1s** (b) das amostras: SC-Ti-5%; SC-Ti-10%; e SC-Ti-20%. Os pontos representam os dados experimentais. A curva sólida corresponde ao fundo.

Na análise do espectro de XPS, a energia de ligação da linha do $\text{Ti } 2p^{3/2}$ da amostra SC-Ti-5% foi observada em 458,9 eV. Este valor é coerente com aqueles observados na literatura (459,1 eV)¹⁵⁷. Este componente foi atribuído à titânia terminal associada à sílica. Onde ligações Ti-O-Si são feitas como pontes entre TiO_2 e SiO_2 . É possível que a titânia possa estar ligada tanto a pontos contendo átomo de Si, como de Al através de ligações Ti-O-Ti e Ti-O-Al, conforme ilustrado no Esquema 5. Na análise das amostras com maiores teores de Ti, observa-se que a energia de ligação das linhas de $\text{Ti } 2p^{3/2}$ é deslocada para valores mais baixos: 458,1 e 458,5 eV para as amostras SC-Ti-10% e SC-Ti-20%, respectivamente. Estes valores estão próximos de 458,3 eV obtidos para o TiO_2 (anatase) de uma amostra referência. A partir destes dados, observamos que quantidades mais elevadas de Ti parecem favorecer a formação da fase anatase.



Esquema 5. Esquema representativo das ligações Ti-O-X (X=Si ou Al) entre o suporte (zeólita A) e a fase de titânia.

A Figura 48b apresenta a região do espectro do O 1s coletado das mesmas amostras apresentadas na Figura 48a. Os sinais observados são resultados de duas contribuições principais, que são distintas pela presença de dois picos: um em aproximadamente 532 eV, relacionado à ligação O com Si e Al na zeólita, e o segundo sinal em aproximadamente 529,5 eV indicando a formação da anatase. No caso da amostra SC-Ti-5%, na região O 1s, ambos os picos estão presentes. A interação suporte-titânia parece deslocar o pico da titânia para energia de ligação maior que a do TiO_2 isolado. Este fato indica a formação de uma região de transição entre a zeólita e a titânia, onde podem existir as espécies Ti-O-Si e Ti-O-Al, de acordo com o observado no espectro do Ti 2p. Em outras palavras, as espécies de titânia são depositadas na superfície da zeólita, formando o que denominaremos aqui de lâmina. Na impregnação com 5 % de titânio, esta lâmina não é suficiente espessa para atenuar completamente o sinal do suporte (zeólita). Aumentando a quantidade de Ti impregnado para 10% (amostra SC-Ti-10%), a contribuição do sinal O 1s da zeólita é fortemente diminuído (ver Figura 48b). Este fato indica que o suporte (zeólita A) foi completamente recoberto por um filme titânia. A amostra SC-Ti-20% exibe um sinal O 1s similar ao da amostra SC-Ti-5% (ambas as contribuições são observadas). Esta observação sugere que com o excessivo aumento na quantidade de titânio, diminui a cobertura dos grãos de zeólita por titânia, favorecendo a formação de aglomerados de TiO_2 . O Esquema 6 apresenta a distribuição das espécies de TiO_2 em função da quantidade de titânio usada na impregnação. Estes resultados indicam que há uma relação de massa de Ti adequada para usar na impregnação da zeólita A, que está entre 10 e 20%, e deve resultar na cobertura máxima dos grãos da zeólita.



Esquema 6. Formação da titânia em função do teor de TiCl_4 impregnado.

Baseado nos dados de XPS, o Esquema 6 ilustra a formação da titânia em função do teor de titânio impregnado. Com 5% de titânio, a lâmina de titânia é muito fina. O aumento da quantidade de titânio para 10 % aumenta também o recobrimento dos grãos da zeólita. Em quantidades maiores, 20 % de titânio, observa-se a tendência em formar aglomerados de titânia.

Com o uso da técnica de microscopia de força atômica (AFM) também foram obtidas informações acerca da caracterização morfológica da zeólita A e dos catalisadores de titânio suportados em diferentes concentrações^{158,159,160,161}. A Figura 49 apresenta as imagens de AFM e o perfil das zeólitas-titânia. Pode-se observar que o aumento na quantidade de titânia resulta em uma mudança de morfologia em comparação à zeólita A (imagem **a**). Na Figura 49**a** podem ser observados domínios cúbicos. O perfil deste sistema apresenta um tamanho de partícula de aproximadamente 2 μm . Na amostra SC-Ti-5% (Figura 49**b**), há uma distorção na morfologia cúbica (tamanho de 1,5 μm) e observam-se domínios nanométricos entre 60-90 nm. Conforme aumenta o teor de titânio, tanto os domínios cúbicos, como também os nanométricos desaparecem. Nos sistemas SC-Ti-10% e SC-Ti-20% (Figura 49**c** e **d**) observam-se agregados com tamanho de partícula de aproximadamente 0,6 μm . Para a titânia (P25), apresentada na Figura 49**e**, são observadas partículas de aproximadamente 60 nm.

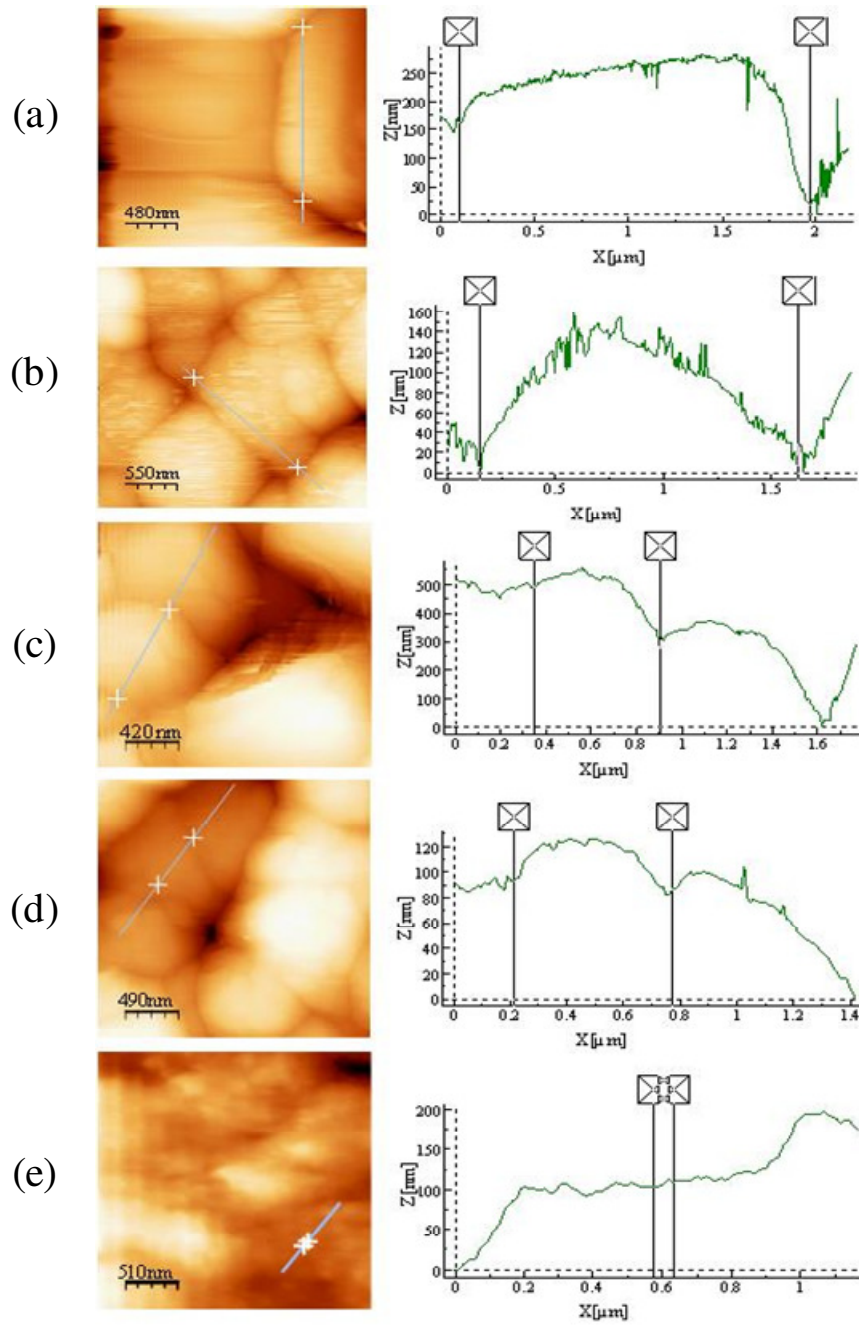


Figura 49. Imagens e contorno obtidos por AFM dos sistemas: (a) SC-4hE; (b) SC-Ti-5%; (c) SC-Ti-10%; (d) SC-Ti-20%; e (e) P-25.

A rugosidade da superfície pode ser quantitativamente calculada pelo desvio médio quadrático (rms), que é determinado pelo desvio padrão (DP) dos dados da imagem de AFM, como mostra a Equação 10.

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N-1}} \quad \text{Equação 10}$$

Onde Z_n representa a altura dos dados de n , \bar{Z} é igual à meia altura de Z_n na topografia de AFM, e N é o número de dados medidos¹⁶². A rugosidade resultante para zeólitas modificadas com titânia estão apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19. Resultados de rugosidade para os sistemas de zeólita modificada com titânia determinado por imagens de AFM. (Resolução de X: 1.3 μm \times Z: 724 nm).

<i>Sistemas</i>	<i>R_{rms} (nm)</i>
SC-4hE	35
SC-4hE-Ti 5 %	39
SC-4hE-Ti 10 %	194
SC-4hE-Ti 20 %	75
P25	151

A Tabela 19 mostra que a rugosidade é altamente variável, dependendo do teor de titânio impregnado. Uma rugosidade alta foi observada no sistema SC-Ti-10 %, comparável à rugosidade da titânia P25, indicando a presença de domínios titânia no sistema SC-Ti-10 %. No sistema SC-Ti-5 %, a rugosidade foi de 39 nm, comparável à rugosidade da zeólita (SC-4hE). No caso da SC-Ti-20 %, a rugosidade ficou entre aquela determinada para a zeólita A e o P25, indicando uma mistura de domínios de titânia e zeólita, com previamente sugerido pelos dados de XPS.

A Figura 50 apresenta o espectro de DRS na região do UV-Vis para os diferentes sistemas suportados. O espectro é caracterizado por uma banda larga centrada em 350 nm, atribuída à transição eletrônica do estado O_{2p} para o Ti_{3d} ($2p(O) \rightarrow 3d(Ti)$), que corresponde à transição eletrônica da banda de valência para banda de condução, baseada na estrutura das bandas de energia da titânia¹⁵⁶. De acordo com a literatura, a banda em aproximadamente 330 nm pode ser devido à presença de anatase na estrutura¹⁶³. Por esta razão, a determinação do *gap* de energia por espectroscopia UV-Vis é um método alternativo para estudar as modificações nas propriedades eletrônicas das espécies de titânia^{164,165}. Observa-se na Figura 50, que a forma da curva de absorção dos catalisadores é semelhante àquele do P25 (e), sugerindo assim que a organização dos átomos de titânio nestes materiais sejam semelhantes aos da titânia (P25)¹³⁴. Observa-se também que com o aumento do teor de titânia impregnado, aumenta a absorbância e a inclinação da banda de absorção. Para amostras com elevada inclinação é esperado encontrar uma maior homogeneidade na distribuição do tamanho de partícula da titânia^{166,167}. Observamos que a amostra que contém 10% de Ti (SC-Ti-10%), em comparação com as outras amostras, tem uma menor inclinação na banda de transição

eletrônica referente à titânia, sugerindo que as partículas de titânia possam estar recobrando os grãos da zeólita, estando de acordo com as observações obtida pela análise de XPS. O *gap* de energia e o início da banda de absorção foram calculados a partir dos espectros de reflectância no UV-Vis, já apresentados na Figura 50¹⁴⁷.

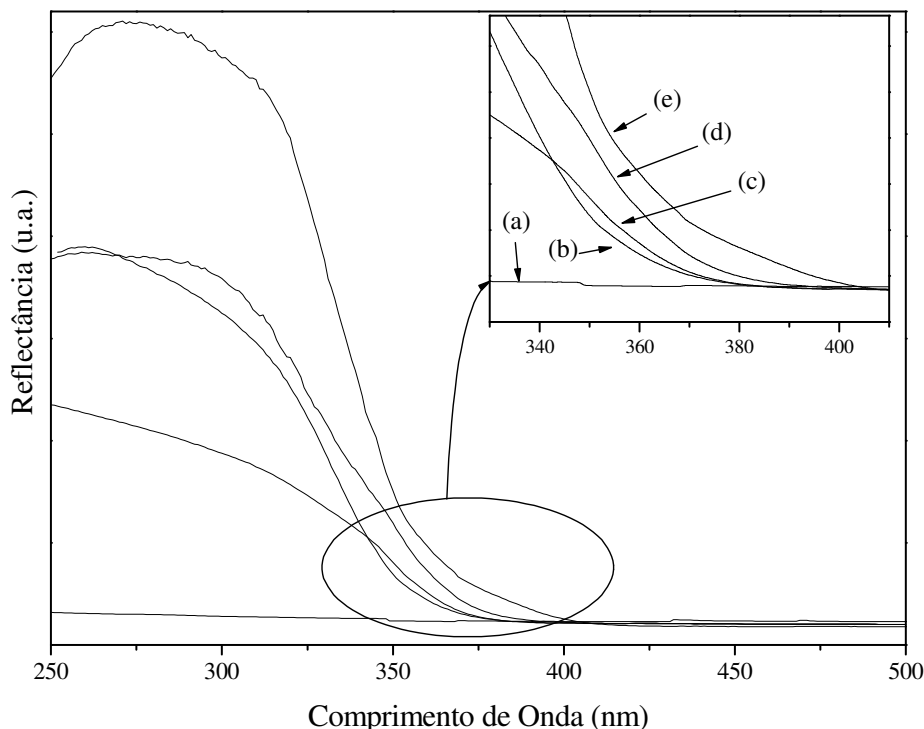


Figura 50. DRS-UV-Vis das amostras: (a) SC-4hE; (b) SC-Ti-5%; (c) SC-Ti-10%; (d) SC-Ti-20%; e (e) P25. Ampliação: detalhes do espectro na região entre 320-420 nm.

Tabela 20. Valores do *gap* de energia e do início da banda de absorção das amostras com titânio.

<i>Materiais</i>	<i>Gap de energia (eV)</i>	<i>Início da absorção (nm)</i>
P25	3,22	385
SC-Ti-5%	3,46	359
SC-Ti-10%	3,31	375
SC-Ti-20%	3,33	372

Apesar da variação da inclinação das bandas de transição eletrônica (350 nm) apresentadas na Figura 50, os resultados mostrados na Tabela 20 indicam que não há nenhuma diferença significativa no valor do *gap* de energia calculado, excetuando a amostra SC-Ti-5%, cujo valor foi relativamente alto (3,46 eV). Estes resultados deve ser em função da ligação com a zeólita estar mais exposta alterando a transição eletrônica da titânio. O elevado número de imperfeições e defeitos na estrutura da titânia pode agir como centros de

recombinação para os pares elétrons/lacunas gerados, o que deve resultar em uma baixa eficiência em reações fotocatalíticas.

A Figura 51 apresenta as imagens de SEM das amostras suportadas com 10 e 20 % de titânio.

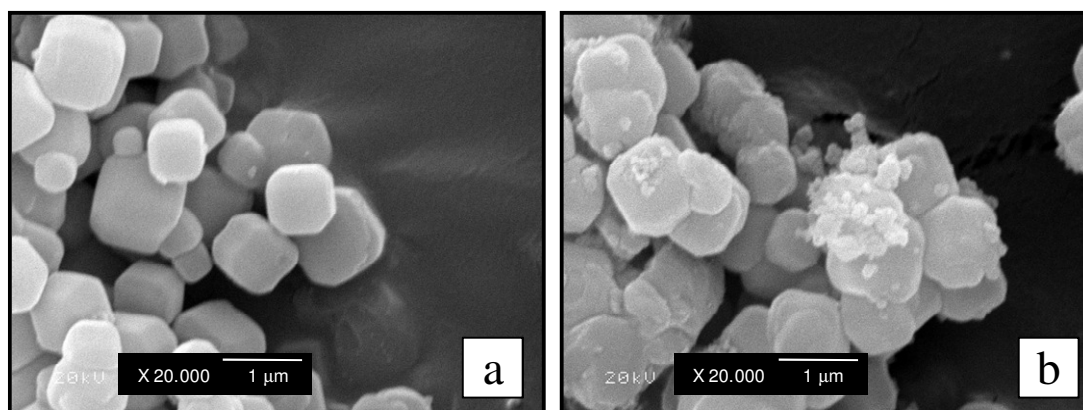


Figura 51. Imagens de SEM das amostras (a) SC-Ti-10 %; e SC-Ti-20 %.

Em ambas as imagens apresentadas na Figura 51, as amostras exibem cristais semelhantes a um cubo, que são típicos das zeólitas do tipo A, e com um tamanho médio de partícula de aproximadamente 1 μ m. Observa-se também que o tamanho dos cristais da zeólita permanece praticamente constante mesmo após a impregnação do Ti.

4.4.2 Zeólita A produzida por diferentes fontes de Si como suporte para titânia

Frente a essa série de caracterizações, conclui-se que para a zeólita A a melhor quantidade de Ti a ser impregnada é de 10% por garantir maior homogeneidade na distribuição do metal nos cristais. A seguir é apresentada a caracterização de uma série de catalisadores de titânia suportados em zeólitas sintetizadas a partir de diferentes fontes de silício.

A Figura 52 apresenta os difratogramas dos catalisadores de titânia suportados em zeólita A produzida a partir de diferentes fontes de silício (a-c), zeólita A comercial (ZC) (difratograma d) e zeólita trocada com Ca²⁺ (difratograma e).

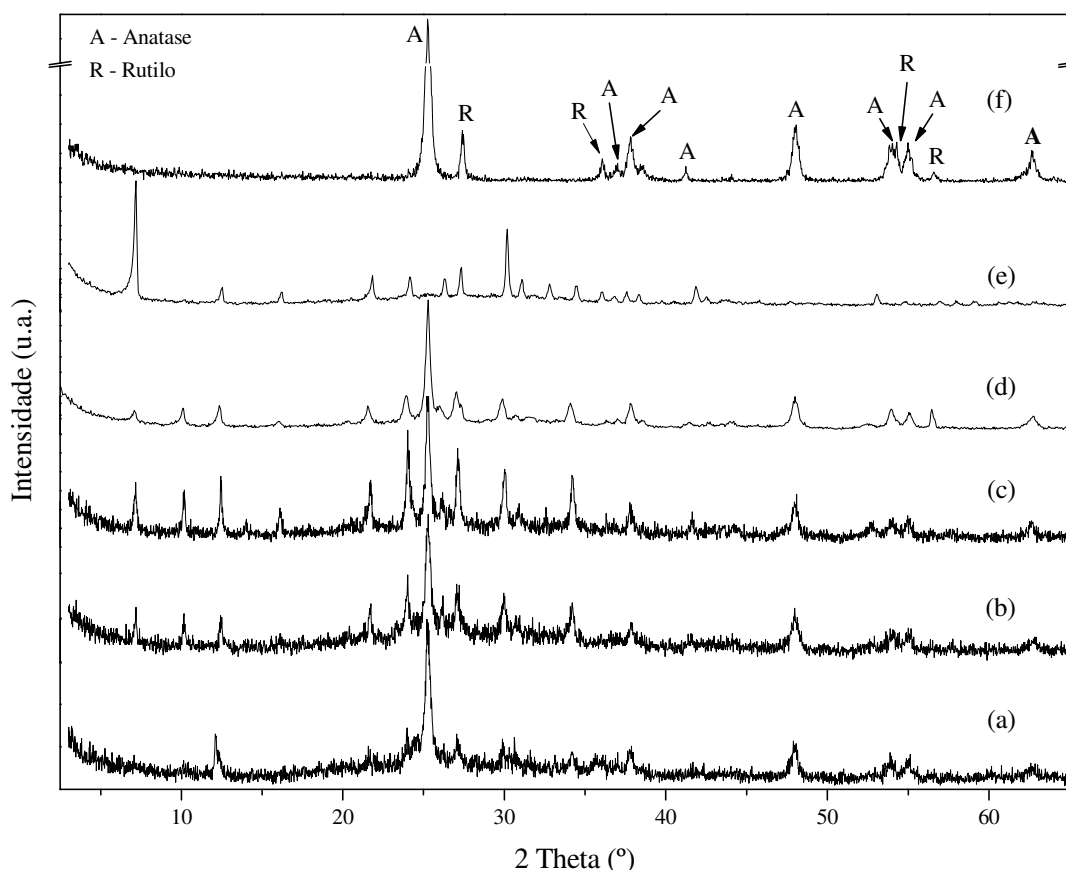


Figura 52. Difratogramas das amostras: (a) CRL, (b) CALTT600, (c) CATT600, (d) ZC, (e) CATT600-CaA e (f) P25. Todos os catalisadores suportados contêm 10% de titânio.

De acordo com a Figura 52, excetuando a amostra CATT600-CaA-Ti-10%, todos os outros fotocatalisadores apresentam picos característicos da fase anatase, $2\theta = 25,4; 48,3$ e $54,9^\circ$. Nenhum sinal atribuído à fase rutilo ($2\theta = 27,4^\circ$) foi observado¹⁶⁸. O fato da amostra CATT600-CaA-Ti-10% não apresentar nenhum pico referente às fases anatase e rutilo, sugere que a titânia esteja provavelmente na forma amorfa.

A Figura 53 apresenta o espectro de DRS na região do UV-Vis destes fotocatalisadores. Observa-se, na Figura 53, uma banda de absorção com um máximo a 210 nm, que é atribuída à titânia tetra-coordenada. O ombro observado em aproximadamente 350 nm é característico da titânia extra-estrutural e o outro ombro em aproximadamente 280 nm (espectros e) indica a parcial polimerização das espécies de titânio hexa-coordenado, composto por Ti-O-Ti.^{142,163}, similar ao observado no espectro (f) do P25. O valor do *gap* de energia e do início da banda de absorção foram calculados a partir dos espectros de reflectância UV-Vis mostrados na Figura 53¹⁴⁷.

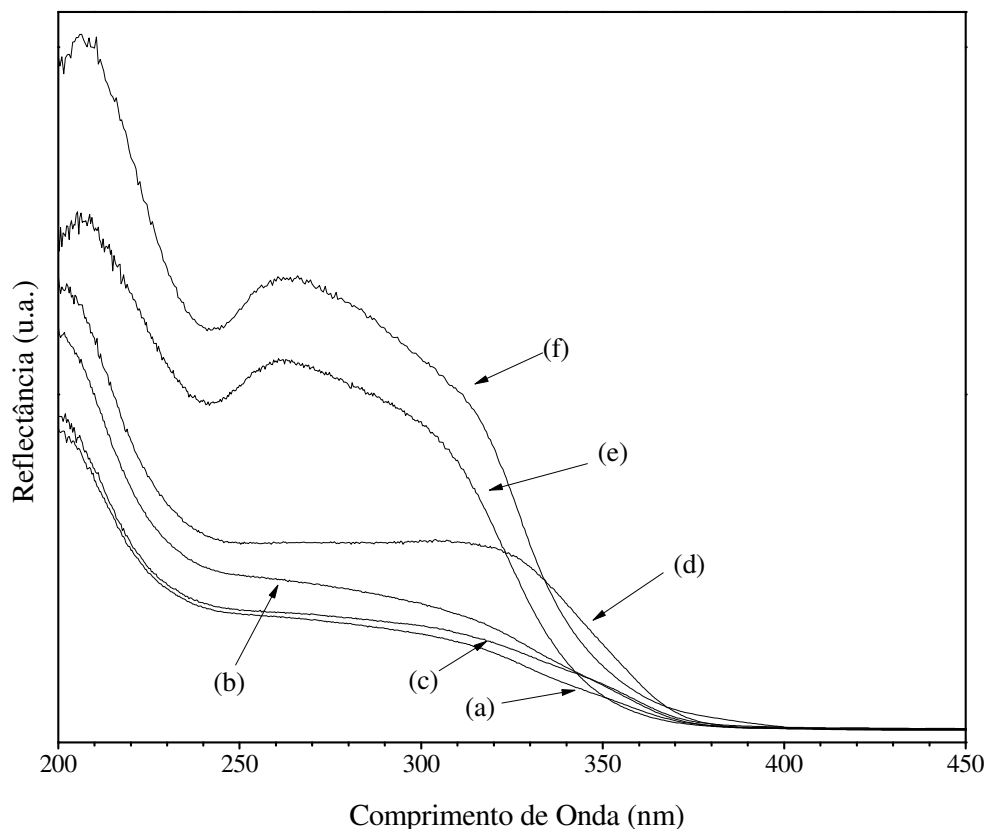


Figura 53. Espectro de DRS-UV-Vis das amostras: (a) CRL, (b) CALTT600, (c) CATT600, (d) ZC, (e) CATT600-CaA e (f) P25. Todos os catalisadores suportados contêm 10% de titânio

Tabela 21. Valores do *gap* de energia e do início da banda de absorção das amostras com titânio.

<i> Materiais</i>	<i> Gap de energia (eV)</i>	<i> Início da absorção (nm)</i>
P25	3,22	385
CATT600-Ti-10%	3,36	369
CALTT600-Ti-10%	3,28	378
CRL-Ti-10%	3,26	380
CATT600-CaA-Ti-10%	3,55	349
ZC-Ti-10%	3,31	375

Apesar da variação da inclinação das bandas de transição eletrônica (350 nm) apresentadas na Figura 53, os resultados mostrados na Tabela 21 indicam que não há diferença significativa no valor do *gap* de energia, excetuando a amostra CATT600-CaA-Ti-10%, cujo valor foi relativamente alto (3,55 eV). Estes resultados devem ser em função da ligação com a zeólita estar mais exposta alterando a transição eletrônica do titânio. A Figura 54 apresenta a micrografia de três sistemas titânia-zeólita e da titânia comercial P25.

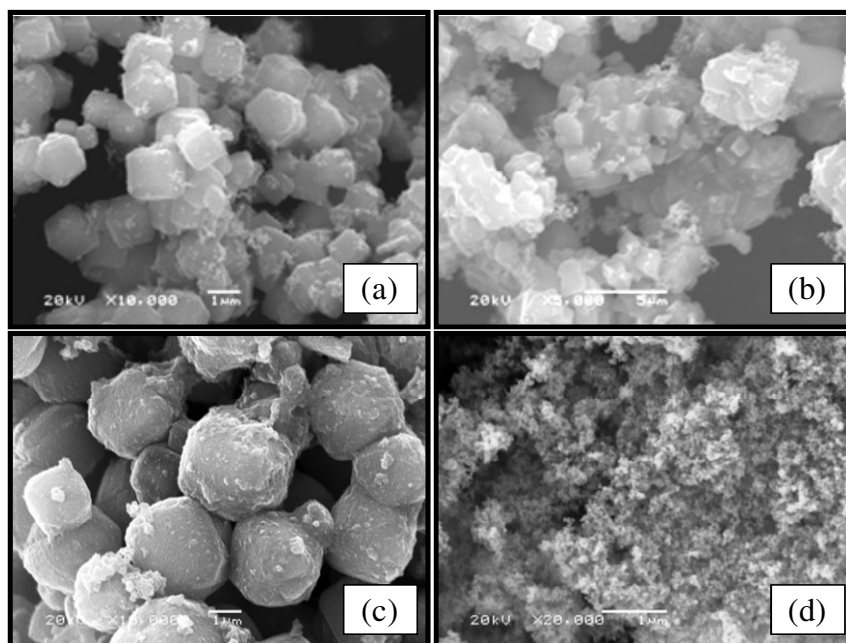


Figura 54. Imagens de SEM da: (a) CATT600, (b) ZC, (c) CATT600-CaA e (d) P25. Todos os sistemas com 10% de titânio impregnado.

Partículas com tamanho micrométrico facilitam os processos de filtração, uma vez que a recuperação de partículas em tamanho nanométrico (P25 (imagem **d**)) exige processos mais complicados, como por exemplo, microfiltração tangencial. Como podemos observar na Figura 54, as imagens **a-c** exibem cristais semelhantes a cúbicos indicando a presença da zeólita A e apresentam tamanho de partícula médio de 1μ . Além disso, o tamanho cristalino permanece aproximadamente constante após a impregnação de $TiCl_4$. Este detalhe tornará viável e facilitará o reaproveitamento, por vários ciclos, destes materiais titânia-zeólita em processos fotocatalíticos.

A Tabela 22 apresenta os valores da área específica, calculados pelo método BET, para três sistemas catalíticos, antes e após a impregnação com $TiCl_4$.

Tabela 22. Valores da área específica de três sistemas catalíticos, antes e após a impregnação de $TiCl_4$. Erro da análise $\pm 10\%$.

Amostras (10% Ti)	Área específica (m^2/g)	
	Antes da impregnação	Após a impregnação
ZC	6,2	6,6
CATT600	3,6	10,7
CATT600-CaA	486	50

Como observado na Tabela 22, os valores de área específica para a zeólita na forma sódica, como esperado, são relativamente baixos. Após a troca iônica com Ca^{2+} , a área específica aumentou de 3,6 para $486 \text{ m}^2/\text{g}$. Entretanto, após a impregnação com TiCl_4 é observada uma redução significativa desta área para $50 \text{ m}^2/\text{g}$, provavelmente devido ao bloqueio dos poros da zeólita pela titânia formada. Nos casos das ZC-Ti-10% e CATT600-Ti-10% foi detectado um ligeiro aumento na área específica decorrente da microporosidade das partículas de titânia formadas.

A Figura 55 apresenta o perfil do voltamograma de pulso diferencial (DPV) para o eletrodo de titânia em solução aquosa.

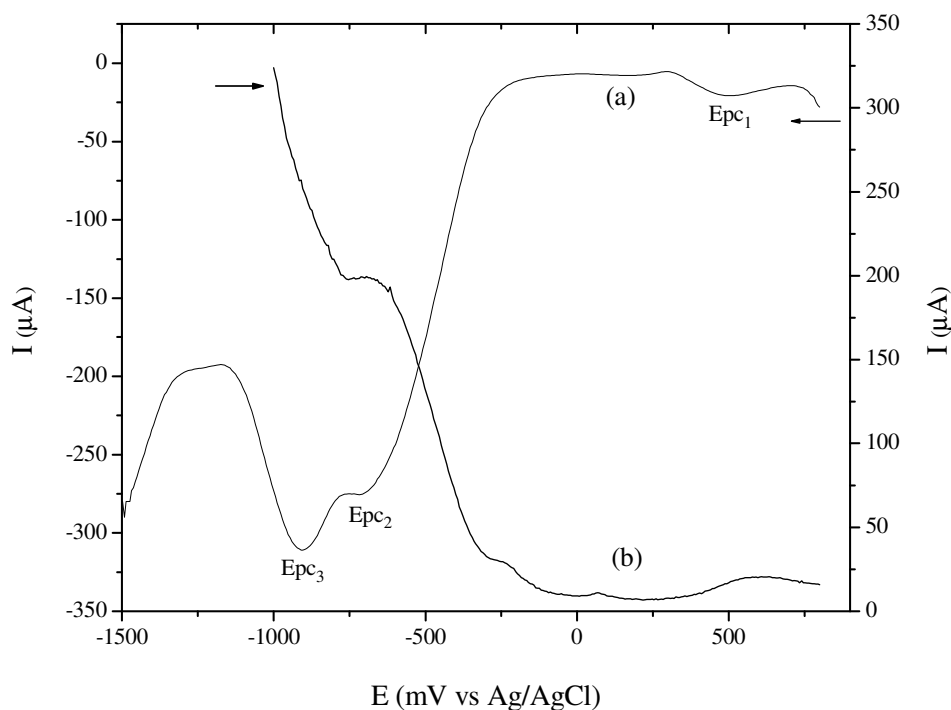


Figura 55. Voltamograma de pulso diferencial do TiO_2 : (a) varredura catódica e (b) varredura anódica. Em solução aquosa $\text{pH}=1$. Velocidade de varredura (v)= 25 mV/s .

Na curva 'a', são observados dois picos catódicos: o Epc_1 , de $+510 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$, com o correspondente pico anódico (curva b) e outro pico (Epc_2) em $-710 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ (varredura catódica). Foi observado um pico adicional em -900 mV (Epc_3), tendo uma intensidade de corrente mais alta que a Epc_2 . Também foi investigado o perfil do voltamograma de pulso em solução aquosa (Figura 56), da zeólita antes e após a troca iônica com Ca^{2+} .

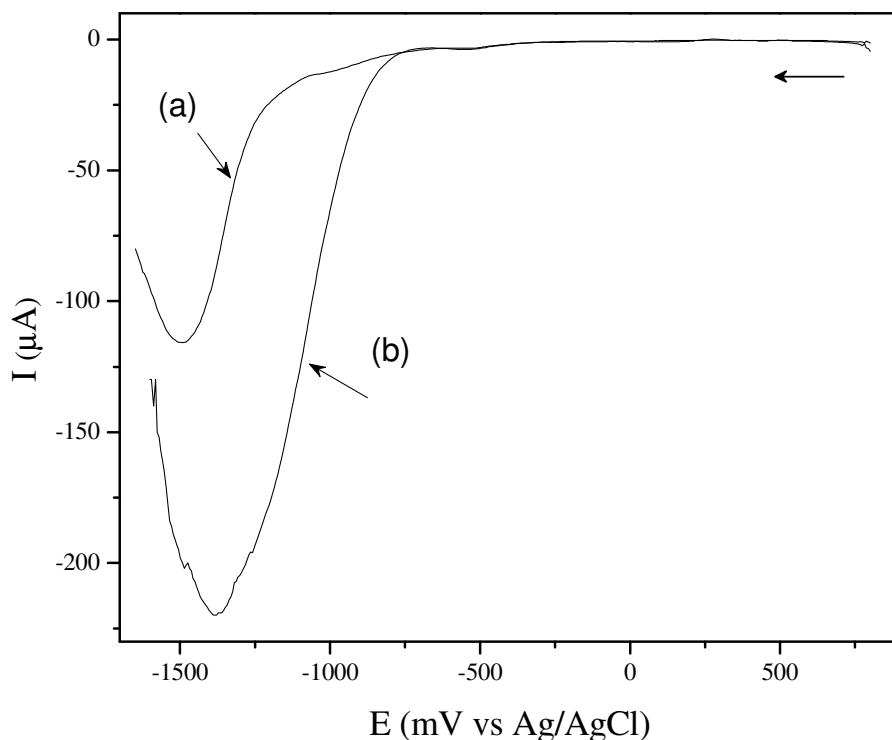


Figura 56. Voltamograma de pulso diferencial dos materiais (a) SC-4hE e (b) CATT600-CaA-4hE. Em solução aquosa pH=1. Velocidade de varredura(v)=25 mV/s.

Nos voltamogramas da Figura 56, não é observado nenhum sinal na faixa entre 0 e -1500 eV. A Figura 57 apresenta os voltamogramas referentes aos catalisadores de titânio suportados em zeólita. O DPV das espécies de titânia encontradas suportadas nas zeólitas (CALTT600, CATT600, CRL e SC) apresenta picos catódicos em -670 mV (ombro), -1000 mV e -1500 mV (ou -1400 mV). A curva 'a' (CALTT600) apresenta sinal anódico em aproximadamente -1300 e -490 mV vs. Ag/AgCl. Comparando a intensidade do pico centrado em -1000 mV entre os quatro sistemas, é possível estabelecer a seguinte tendência: CRL-Ti-10% < SC-Ti-10% < CALTT600-Ti-10% < CATT600-Ti-10%. A ausência do pico catódico em -1000 mV no sistema CATT600-CaA-Ti-10% é provável consequência da diferente estrutura da titânia, previamente observada na Figura 52e.

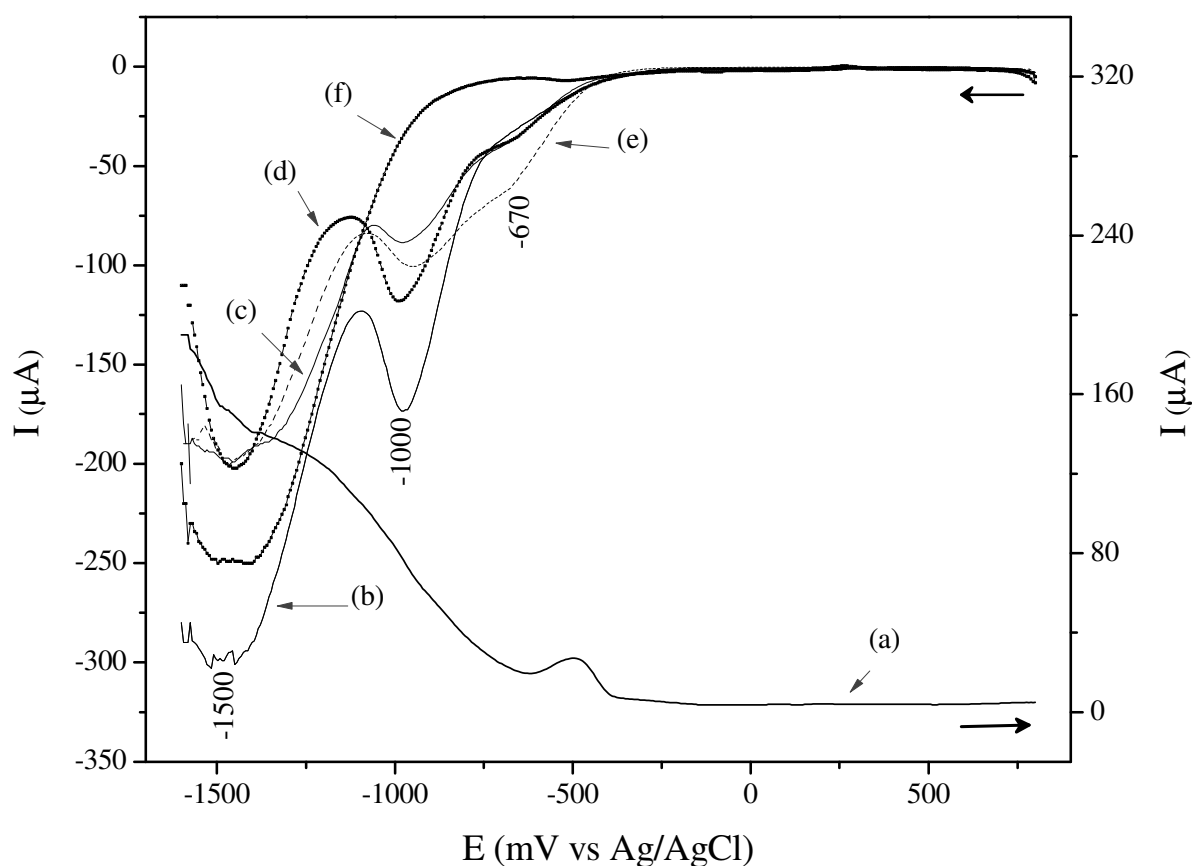
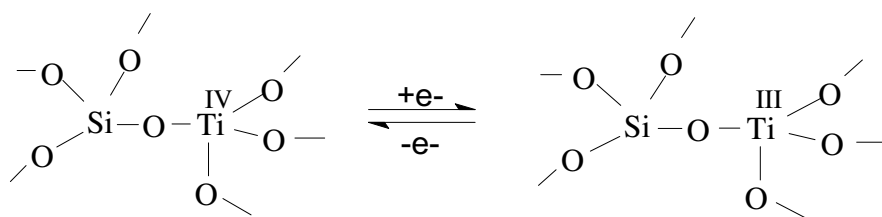


Figura 57. Voltamograma de pulso diferencial dos materiais: (a) varredura anódica para CALTT600-Ti-10% e varredura catódica para: (b) CATT600-Ti-10%, (c) CRL-Ti-10%, (d) CALTT600-Ti-10%, (e) SC-Ti-10% e (f) CATT600-CaA-Ti-10%. Em solução aquosa pH=1. Velocidade de varredura(v)=25 mV/s.

Comparando o DPV das Figura 55 e Figura 57, é possível observar que as espécies de titânia suportadas nas zeólitas apresentam picos com potenciais negativos com valores similares aos do P25. Em trabalhos encontrados na literatura, a voltametria cíclica foi usada para caracterizar o processo redox Ti^{+4}/Ti^{+3} em titano-silicatos. Castro-Martins e colaboradores^{169,170} reportaram que o Ti^{+4} em titanossilicatos apresenta um pico anódico em +560 mV vs SCE e um pico catódico em +650 mV. Esta observação foi atribuída ao processo redox Ti^{+4}/Ti^{+3} . Já Bodoardo e colaboradores¹⁷¹ observaram um par de picos em aproximadamente +250 mV vs SCE e o atribuíram à redução do Ti^{+4} .

No caso da titânia P25, observa-se um par de picos em +600 mV vs Ag/AgCl. De acordo com a observação feita por Castro-Martins¹⁶⁹, estes picos podem ser atribuídos ao processo redox do $Ti^{+4/+3}$ (Esquema 7).



Esquema 7. Redução do Ti(IV) em sistemas suportados.

Um estudo comparativo eletroquímico das nanopartículas de titânia (anatase, brookita e rutila), sintetizadas em meio aquoso, mostrou um pico catódico muito pequeno em aproximadamente -500 mV, em pH 3. Os autores observaram um aumento na intensidade da corrente se uma segunda varredura anódica fosse realizada. Este comportamento foi atribuído à redução do filme nanocristalino de titânia. Em nossos sistemas (Figura 57) foi observado um pico catódico em -670 mV, que em analogia ao reportado para filmes de titânia nanocristalino¹⁷², poderia ser atribuído à geração do Ti^{+3} na superfície da titânia. Na varredura anódica (Figura 57a), o pico em aproximadamente -500 mV, apesar da troca de potencial, pode ter sido causada pela reoxidação das espécies de Ti^{+4} , que anteriormente (-670 mV) foram reduzidas. Em potenciais mais negativos, o DPV apresenta um pico em -1000 mV e outro em -1500 mV, que são similares aos resultados para filmes nanocristalinos de titânia, no qual estas cargas foram atribuídas à redução do Ti^{+4} para Ti^{+3} . O perfil do CALTT600, CATT600 e CRL (Figura 57) são similares. Desta forma, nenhuma diferença maior foi observada entre as espécies de titânia nos catalisadores suportados, mas o resultado demonstra que a concentração do Ti^{+4} e Ti^{+3} na superfície segue a seguinte tendência: CRL-Ti-10% < CALTT600-Ti-10% < CATT600-Ti-10%. Esta tendência é semelhante àquela estabelecida pelas medidas de DRS onde o *gap* de energia foi determinado, como sendo: CRL-Ti (3,26 eV) < CALTT600-Ti (3,28 eV) < CATT600-Ti (3,31 eV).

Para estes catalisadores de titânio suportados em zeólitas produzidas a partir de diferentes fontes de silício, foi investigada a atividade catalítica frente à decomposição de compostos orgânicos, tais como: os corantes, azul de metileno, azul direto 71 e amarelo direto 8; e também do fármaco paracetamol.

4.5 REAÇÕES DE FOTODECOMPOSIÇÃO

A Figura 58 apresenta a decomposição do azul de metileno (AM) por irradiação UV na presença e na ausência de catalisadores de titânio suportados. Para fins comparativos, a concentração do AM foi monitorada com o tempo na ausência de luz UV, para revelar o grau de adsorção do corante pelo catalisador suportado. Para estes experimentos, a concentração do corante foi de 10 mg/L.

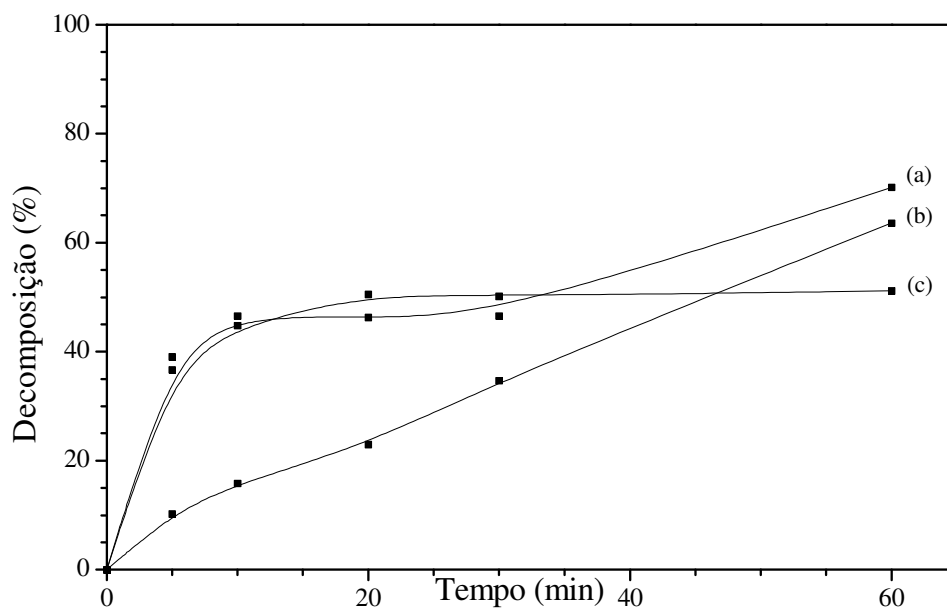


Figura 58. Fotodecomposição do azul de metileno por: (a) SC-4hE + UV; (b) UV; e (c) SC-4hE.

A Figura 58 mostra que a zeólita A (curva **a**) não apresenta qualquer atividade catalítica na ausência de irradiação UV. A redução na quantidade de analito pode ter ocorrido devido à adsorção, para a qual a saturação é atingida após 20 min. Comportamento similar é observado no caso da irradiação UV com a presença da zeólita A (curva **c**), mas uma redução na concentração de AM (devido à decomposição) é observada após uma hora de irradiação. No caso da decomposição na ausência do catalisador (curva **b**), a redução na quantidade de AM foi mostrada de uma maneira aproximadamente linear, enquanto alcançando valores menores que os exibidos pelo catalisador suportado.

O efeito das diferentes fontes de silício usados na síntese dos suportes catalíticos na porcentagem de decomposição do AM é apresentado na Figura 59.

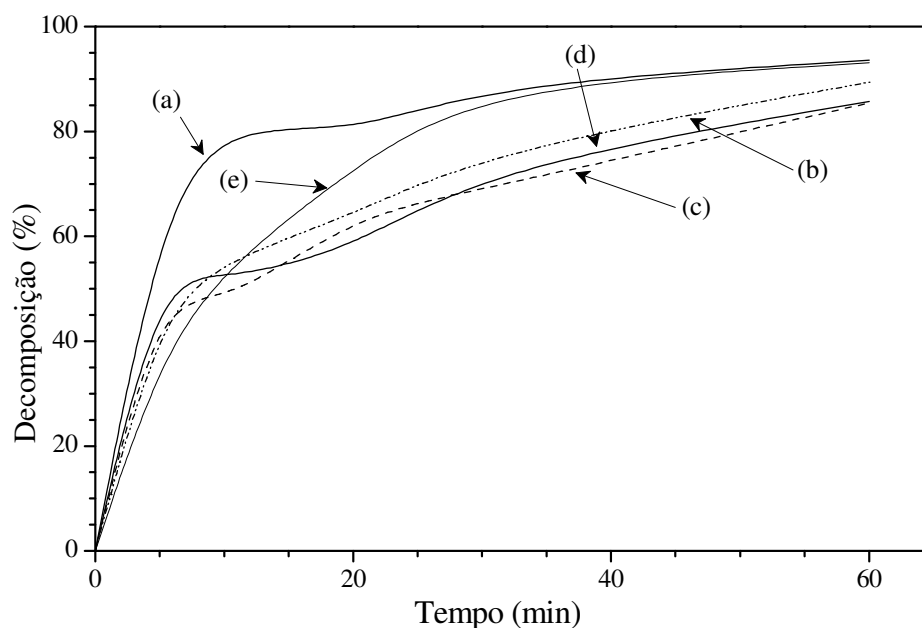


Figura 59. Fotodecomposição do azul de metileno por: (a) SC; (b) CALTT600; (c) CRL; (d) CATT600; e (e) P25. Todos catalisadores contém 10% de Ti.

De acordo com a Figura 59, todos catalisadores suportados, após uma hora de irradiação, apresentaram considerável atividade fotocatalítica, com a do SC-Ti-10% comparável a do P25. Para tempos de irradiação curtos (10 min), a SC-Ti-10% apresenta uma decomposição de 84% do AM na solução. Na literatura, TiO_2 modificado com Ag usado na fotodecomposição do AM atinge aproximadamente 60% de decomposição após 180 minutos de irradiação.¹⁷³ A atividade fotocatalítica de uma sílica mesoporosa modificada por titânia promoveu uma decomposição de 90% de uma solução de AM (10mg/L) após 180 minutos de irradiação¹⁷⁴. A fotodecomposição solar do AM em solução aquosa foi de 10% da concentração inicial (9mg/L) após 6 horas em presença da luz solar.¹⁷⁵ Assim, os presentes resultado mostram a potencialidade de tais catalisadores suportados.

Experimentos de decomposição de AM realizados por 8 horas com irradiação solar na presença de CRL-Ti-10% e P25 apresentam atividade fotocatalítica de 92 e 93% decomposição (solução de AM de 10 mg/L), respectivamente. Nas mesmas condições e na ausência de catalisador, a fotodecomposição apresentada foi de apenas 30% do AM presente na solução.

O perfil do voltamograma de pulso do azul de metileno em meio aquoso foi avaliado. A Figura 60a ilustra um sinal catódico em +170 mV vs Ag/AgCl (eletrodo de trabalho: carbono vítreo) com anódico corresponde, porém sendo este de baixa intensidade, o que indica uma reação química após a redução do corante. Um pico com baixa intensidade é

mostrado em -290 mV. Também foi avaliado o perfil do voltamograma de pulso do corante com o uso do eletrodo titânia (P-25) e outro com CRH-Ti 10%. Nós dois casos foram observados os sinais relativos do corante e da titânia (Figura 60b).

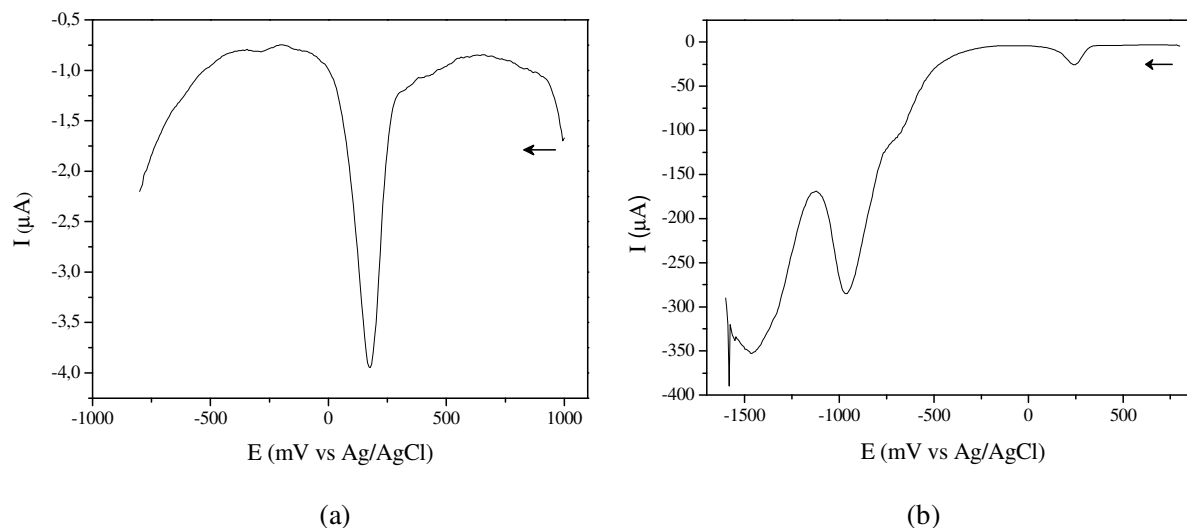


Figura 60. Voltamograma de pulso diferencial do MB: (a) na ausência e (b) na presença do eletrodo de titânia (CATT600-Ti-10%). Em solução aquosa pH=1. Velocidade de varredura(v)= 100 mV/s.

Estudo da alteração do perfil do voltamograma de pulso do eletrodo de titânia quando fotolisado. A Figura 61 ilustra o perfil do voltamograma de pulso para CRH-Ti 10% antes e após irradiação com luz UV. Verifica-se que há um aumento da intensidade de corrente relativa aos sinais da redução Ti^{4+}/Ti^{3+} . Visto que o espectro de reflectância difusa apresenta banda de absorção em 375 nm, certamente, foi possível a promoção de elétrons para orbital molecular centrado no Ti^{4+} , o que propicia a redução.

O comportamento do corante frente à radiação UV foi investigado (Figura 62a). O perfil do voltamograma ilustra um decréscimo de 2,2 vezes da corrente inicial relativo o processo de redução do corante. A alteração da intensidade de corrente certamente se deve à reação de fotodecomposição do corante. A potencialidade da titânia (CATT600-Ti-10%) catalisar a decomposição do corante também foi avaliada. Para esse estudo, a fotólise foi efetuada com o eletrodo de titânia na solução do corante. A Figura 62b ilustra uma alteração bem mais significativa da corrente inicial do pico catódico relativo à redução do corante se comparada com a fotólise na ausência do eletrodo.

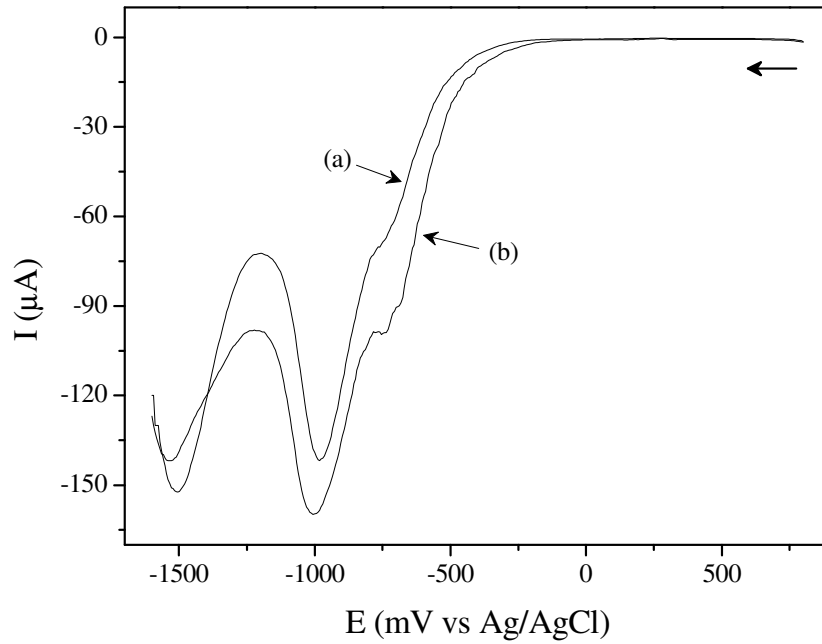


Figura 61. Voltamograma de pulso diferencial do eletrodo de titânia (CATT600-Ti-10%): (a) antes e (b) após a irradiação com luz UV. Em solução aquosa pH=1. Velocidade de varredura(v)= 100 mV/s.

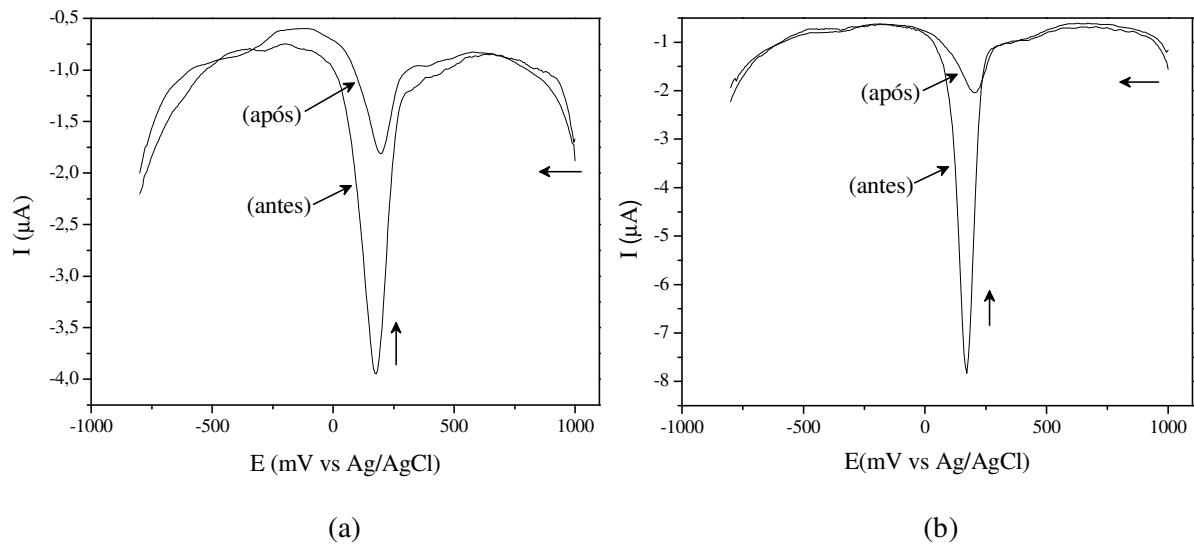


Figura 62. Voltamograma de pulso diferencial do MB: (a) na ausência e (b) na presença do catalisador. Foram realizadas medidas antes e após a irradiação com UV. Em solução aquosa pH=1. Velocidade de varredura(v)= 100 mV/s.

A Figura 63 apresenta a porcentagem dos compostos orgânicos decompostos pelos catalisadores de titânio suportado em zeólitas e P25, com irradiação de luz UV. Comparativamente foram adicionados testes feitos com irradiação UV em ausência de catalisador.

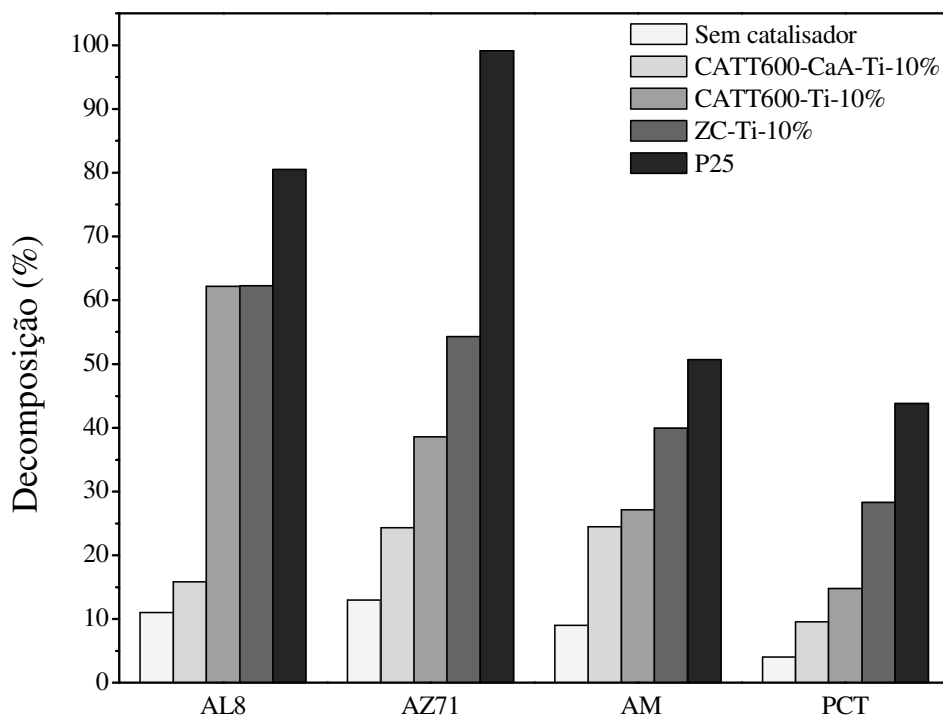


Figura 63. Porcentagem de decomposição dos compostos orgânicos pelos catalisadores de titânio suportado e P25, após uma hora de irradiação UV.

A Figura 63 apresenta o efeito da natureza do suporte catalítico na porcentagem de decomposição de diferentes compostos orgânicos. Observa-se que o P25 exibe alta atividade catalítica. Entre os catalisadores suportados, o ZC-Ti-10% apresenta uma considerável atividade. Por outro lado, o CATT600-CaA-Ti-10% apresenta baixa atividade fotocatalítica, possivelmente devido à ausência da fase anatase, como previamente apresentado na Figura 52e.

Na Figura 64a, tem-se o perfil dos voltamogramas de pulso com varredura anódica e catódica de solução aquosa ácida do paracetamol antes e após irradiação com luz UV e na presença do eletrodo CATT600-Ti-10%. Estudos semelhantes foram conduzidos com os catalisadores CATT600-CaA-Ti-10%, ZC-Ti-10% e P25. Em todos os casos, verificou-se um decréscimo da intensidade de corrente de pico (anódica e catódica) após a fotólise e intensificação dos sinais catódicos ao redor de +290 mV e -510 mV (Figura 64b) os quais envolvem processos de reduções centrados no paracetamol oxidado. Verifica-se ainda (Figura 64a) um decréscimo da intensidade de corrente dos processos redox relacionados à redução do Ti^{4+} a Ti^{3+} .

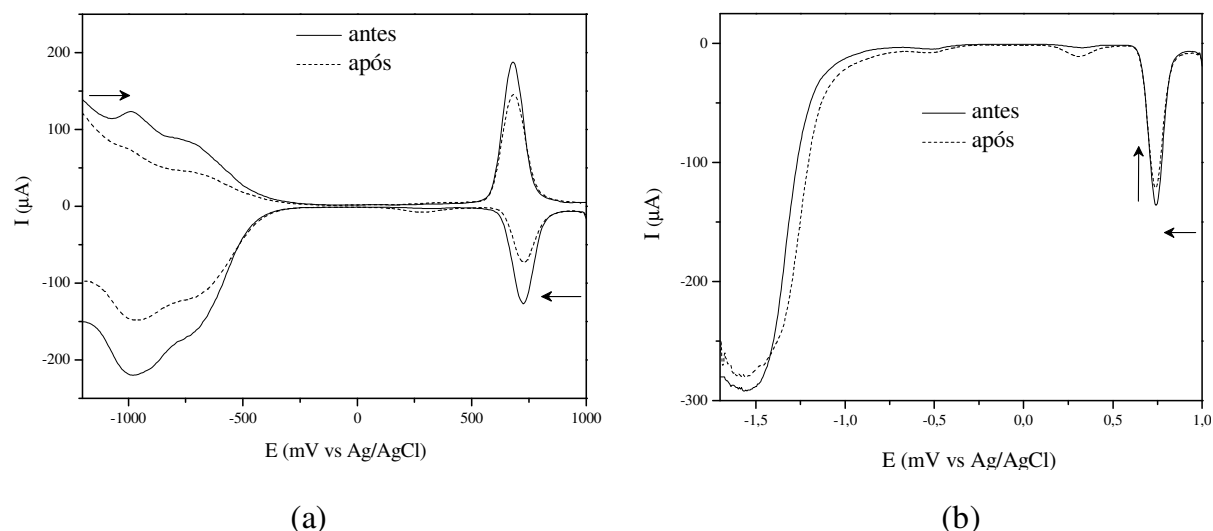
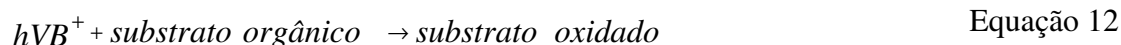
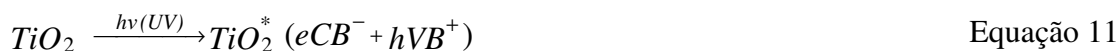


Figura 64. Voltamograma de pulso diferencial do paracetamol em solução aquosa (pH=1) e $v=100$ mV/s. **(a)** (varredura anódica e catódica) eletrodo de trabalho: grafite-CATT600-Ti-10% e **(b)** (varredura catódica) eletrodo de trabalho: grafite-CATT600-CaA-Ti-10%. Antes e após irradiação com luz UV (15 min).

A análise comparativa das alterações da corrente de pico catódico ($E_{pc}=+730$ mV) do processo centrado no paracetamol apresentou a sequência P25>CATT600-Ti-10%>ZC-Ti-10%>CATT600-CaA-Ti-10). Esses resultados são coerentes com os estudos efetuados em relação à reação de fotodecomposição conforme representado na Figura 63.

Como comentado no item 1.4.1, a eficiência do TiO_2 em reações de fotodecomposição de substratos orgânicos, como corantes, está relacionada com a promoção de elétrons no referido óxido ao ser submetido à irradiação UV. Com a absorção da energia (3,2 eV) tem-se a promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução o que resulta no par elétron/lacuna (Equação 11). A “lacuna” da banda de valência ($h\nu B^+$) apresenta um potencial positivo o suficiente para promover a oxidação do substrato orgânico (Equação 12). Por outro lado, a banda de condução (eCB^-) é negativa o suficiente para reduzir o substrato oxidado na superfície do eletrodo durante a irradiação, processo que deve competir com a reação química acoplada seguida da pós oxidação do paracetamol.



Em presença de oxigênio, o elétron promovido para a banda de condução (eCB^-) pode ser transferido para o oxigênio adsorvido na superfície do catalisador.

Neste trabalho também foi avaliado o perfil do voltamograma de pulso do corante azul direto 71 (AZ71), antes e após a fotólise. A Figura 65 apresenta o perfil do voltamograma de pulso do AZ71 em meio aquoso (pH=5), com um eletrodo de trabalho de grafite-P25 antes e após a irradiação com luz UV, no qual é observado um pico anódico com correspondente catódico em torno de +50 mV e outro pico anódico entre +200 e +660 mV VS Ag/AgCl. O pico em +50 mV diminui a intensidade após a irradiação.

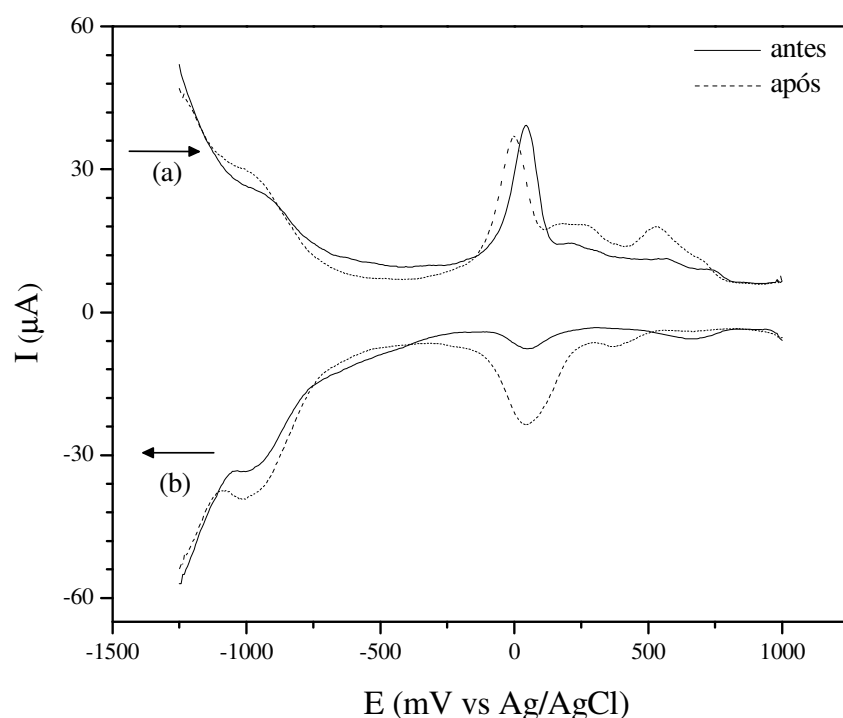


Figura 65. Voltamograma de pulso diferencial ((a) varredura anódica e (b) varredura catódica) do AZ71 em solução aquosa (pH=5) e $v=100 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodo de trabalho: grafite-P25. Antes e após 15 minutos de irradiação com luz UV.

Na literatura foi relatada a atividade fotocatalítica do TiO_2 na fotodegradação do AZ71 quando submetido a irradiação UV¹⁷⁶, através do monitoramento do decréscimo da banda de absorção em 584 nm. Em analogia aos estudos já relatados e com base nas avaliações fotocatalíticas indicadas neste trabalho, pode-se inferir que a alteração do perfil do DPV para o AZ71 deve-se à fotodegradação do corante na superfície do eletrodo. Comportamentos similares foram observados para os demais catalisadores titânia-zeólitas. O corante AZ71 é um composto triazo com sistemas conjugado π - π , o que polimeriza eletroquimicamente na superfície do eletrodo de carbono vítreo¹⁷⁷.

No presente estudo, investigamos o perfil do DPV para o AZ71 antes e após a irradiação da superfície do eletrodo de grafite modificado com titânia. Conforme apresentado na Figura 66, quatro picos anódicos, no perfil do DPV, podem ser atribuídos ao processo de polimerização do corante no eletrodo de carbono vítreo¹⁷⁷. Este processo conduz à formação de espécies que são mais facilmente oxidadas, com dímeros, trimeros, tetrâmeros e, por último, a formação de polímeros. A presença de vários picos anódicos no DPV indica as reações complementares após a oxidação primária dos grupos amino no AZ71. Após a irradiação com luz UV, são observadas alterações na intensidade da corrente: os picos detectados podem ser devido à fotopolimerização. Na presença do sistema de titânio suportado, a intensidade do pico anódico em potencial menos positivo em aproximadamente +200 mV foi mais alto quando comparado com aquele irradiado somente com luz UV. Estes resultados podem ser atribuídos à eficiência da titânia suportada na zeólita A.

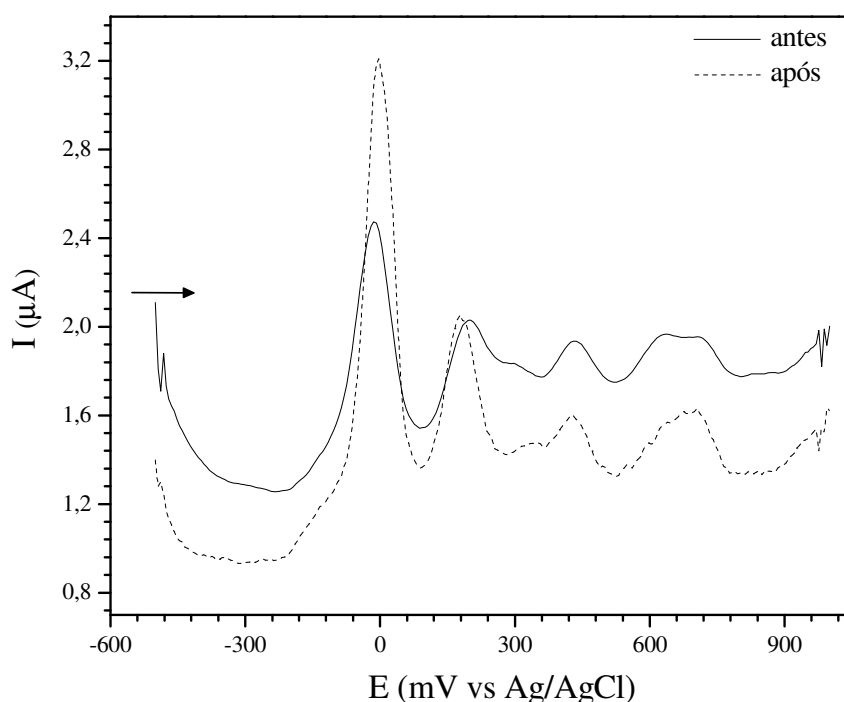


Figura 66. Voltamograma de pulso diferencial com varredura anódica do AZ71 em solução aquosa (pH=5) e $v=100 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo antes e após 15 minutos de irradiação com luz UV.

Apesar do voltamograma de pulso medido após a irradiação descrever alteração de corrente, esta é fundamental para descrever o papel do TiO_2 aos materiais diferentes. A mesma relação não é observada do ponto de vista catalítico.

A eficiência dos fotocatalisadores foi também avaliada na simulação de um lançamento de corante num corpo receptor (córrego) através do preparo de solução do corante

com água do córrego. A amostra foi contaminada com uma concentração conhecida de AL8 (30 mg/L). Para fins comparativos, os resultados anteriormente obtidos para a fotodecomposição do AL8 também foram incluídos na Figura 67.

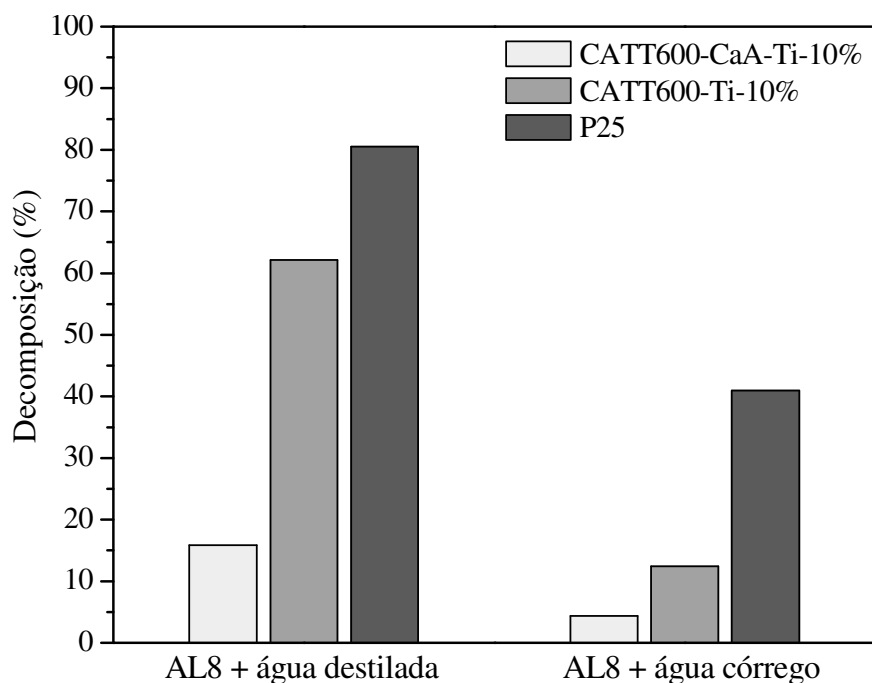


Figura 67. Fotodegradação da água do córrego contaminada com uma conhecida concentração de AL8 (30 mg/L). Em 1 hora de irradiação com luz UV.

De acordo com a Figura 67, a atividade catalítica apresentada na água do córrego foi baixa para todos os sistemas catalíticos. Este efeito observado pode estar relacionado com o fato de que a água natural pode conter substâncias inorgânicas, como fosfatos, sulfatos, cloretos, carbonatos e nitratos, que devido à afinidade destes íons pelo TiO_2 podem ser absorvidos na superfície do TiO_2 ¹⁷⁸, ocorrendo a competição na adsorção com composto a ser degradados. Além disso, a presença de ácidos húmicos também pode ter um efeito negativo, consumindo o radical hidroxila¹⁷⁹.

A Figura 68 apresenta o desempenho dos fotocatalisadores CATT600-Ti-10% e P25 na degradação do AM8 após cinco ciclos de reações, em água destilada. Para estes experimentos, após uma hora de irradiação, o catalisador foi separado da solução por filtração e secado a 100 °C por 4 horas. O sólido recuperado foi reusado em um novo experimento. Este procedimento foi repetido por 4 ciclos.

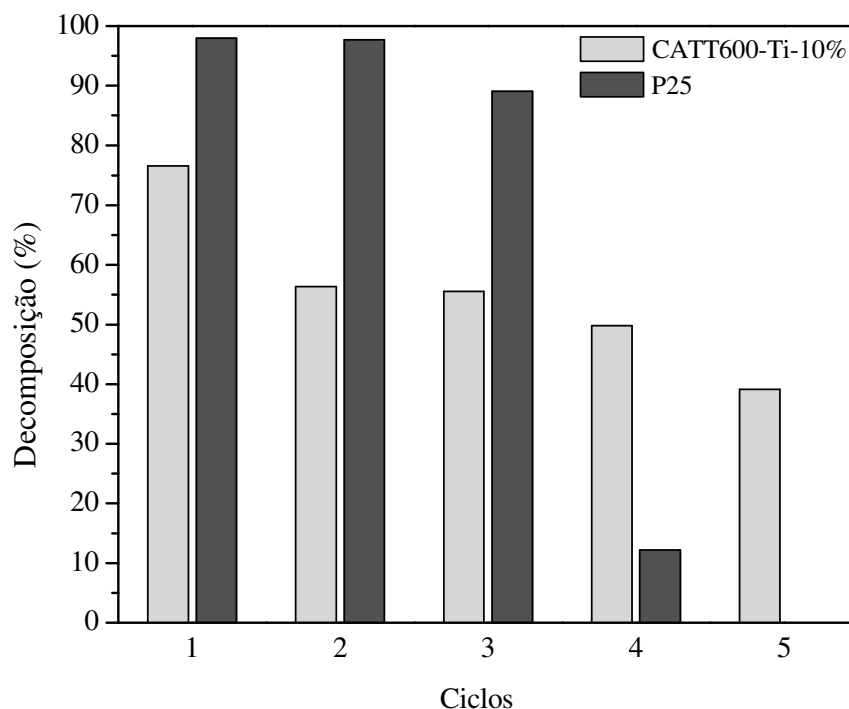


Figura 68. Ciclos de fotodecomposição do AL8 por CATT600-Ti-10% e P25, após uma hora de irradiação com luz UV.

De acordo com a Figura 68, inicialmente o P25 apresentou alta atividade na fotodecomposição até o terceiro ciclo, mas depois diminuiu abruptamente até não apresentar nenhuma atividade ao final do quinto ciclo. Por outro lado, o catalisador de titânio suportado (CATT600-Ti-10%), apesar de apresentar menor atividade fotocatalítica, está manteve-se aproximadamente constante até o quinto ciclo. A abrupta diminuição da atividade fotocatalítica se deve ao fato de que com a série de ciclos houve à perda do catalisador P25 nas filtrações, fato que não foi tão significativo quando foi usado um catalisador de titânio suportado em zeólita. Podendo atribuir a diminuição da decomposição a perda de catalisador durante as filtrações, pode-se fazer outra importante observação: o catalisador CATT600-Ti-10% não apresentou perda de atividade ao logo dos 5 ciclos. Esse resultado reforça a potencialidade dos catalisadores de titânio suportado em zeólitas produzidas por diferentes fontes alternativas de silício.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho mostrou ser viável a síntese da zeólita A com estas fontes alternativas de silício (casca de arroz, crisotila e sílica oriunda de rejeito) e de alumínio (papel alumínio). Excetuando a crisotila na forma natural, todas as demais sílicas obtidas a partir de pré-tratamentos realizados na casca de arroz e na crisotila ou mesmo sem nenhum pré-tratamento, como foi o caso da sílica oriunda de rejeito, mostraram-se como fontes alternativas de silício adequadas para a síntese da zeólita A pelo processo hidrotérmico. Todas as zeólitas sintetizadas possuíram morfologia semelhante a um cubo com cantos arredondos, exceto aquelas obtidas a partir da CATT600 e SR, que apresentaram cubos com cantos vivos. As zeólitas sintetizadas a partir da CRL exibiram alta estabilidade estrutural em longos períodos de cristalização, resultando em uma única fase zeolítica (zeólita A), obtida após 48 horas de cristalização.

Nas sínteses realizadas com variação a razão Si/Al do gel de síntese, observa-se que com o aumento desta razão (2, 3 e 4), ocorre a mudança das fase ao final da síntese.

Usando a CATT600 como fonte de silício em ambos os processos (agitação ou estático) houve a formação da zeólita A e Y para as razões Si/Al = 1 e 2, respectivamente. Para as demais razões foi observada apenas a presença de material amorfo. Usando a CRL como fonte de silício: na síntese sem agitação, observou-se a formação da zeólita A em todas as sínteses. Somente nas razões 3 e 4 observam-se também a presença da zeólita Y. Já na síntese sob agitação, apenas as razões 1 e 2 apresentaram a presença da zeólita A. Na razão 2 obteve-se também a presença da fase Y. Para todos os casos, em comparação ao sistema em estático, os respectivos sistemas sob agitação não apresentaram uma influência significativa na morfologia dos cristais da zeólita A. A diferença entre as sínteses sob agitação e estático, foi que naquelas sínteses com razões maiores que 1, a agitação desfavoreceu a formação da zeólita Y. Além disso, com a CRL foram obtidos produtos com fases mais estáveis, o que levou a concluir que a estrutura do material de partida (CRL) teve grande influência na rota de síntese.

Usando fontes alternativas de silício (SR, CATT600 e CRL) e alumínio (PA) na síntese da zeólita A, para todos os casos, obteve-se uma mistura da zeólita A e HS. A zeólita A apresentou um tamanho médio de cristalito maior quando o alumínio comercial (aluminato

de sódio) é substituído pelo papel alumínio. Esta tendência provavelmente pode ter como causa o fato do papel alumínio não estar totalmente dissolvido no início da síntese, desfavorecendo a formação de muitos núcleos e desta forma sobrando mais matéria-prima para o crescimento dos núcleos presentes.

O desempenho das zeólitas obtidas por diferentes fontes de silício demonstrou a potencialidade das mesmas, para servir como suporte, para a preparação de catalisadores de titânio suportado, a partir da impregnação com $TiCl_4$ seguida de calcinação. Trata-se de um método simples para obtenção de fotocatalisadores ativos na decomposição de compostos orgânicos, tais como, corantes e fármacos. A vantagem de tais catalisadores, em comparação à titânia comercial (P25) está principalmente no tamanho do grão, o que torna mais fácil a sua separação para se reutilizada em posteriores reações. O tamanho dos catalisadores suportados em zeólita está em escala micrométrica, enquanto a titânia comercial está em escala nanométrica. Desta maneira, a reutilização de um mesmo fotocatalisador por vários ciclos passa a ser viável. A zeólita A mostrou ser um suporte inerte e não afetou o *gap* de energia da titânia. Entretanto, não podem ser negligenciadas as propriedades de sorção destes materiais zeolíticos, que podem contribuir com a adsorção das moléculas alvo a serem reduzidas.

Na presente dissertação, foi possível obter materiais zeolíticos altamente cristalinos a partir de matérias-primas alternativas e nacionais e esses produtos apresentam alta aplicabilidade como suporte para catalisadores fotoativos usados na decomposição de compostos orgânicos, como corantes e fármacos, em soluções aquosas.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Portal web on-line da (International Zeolite Association) disponível em: <<http://www.iza-online.org/>>. Acessado em Abril de 2009.
- 2 Mintova, S.; Bein, T.; *Microporous Mesoporous Mater.*, Nanosized zeolite films for vapor-sensing applications, **2001**, 50, 159.
- 3 Ramamurthy, V.; *J. Photochem. Photobiol. C*, Controlling photochemical reactions via confinement: zeolites, 2000, 1, 145.
- 4 Vaidyalingam, A.S.; Coutant, M.A. Dutta, P.K. In *Electron Transfer in Chemistry*; Balzani, V. (Edt.); Vol. 4. New York: Wiley-VCH, 2001, pp. 412–486.
- 5 Martínez J.G.; Pariente J.P.; *Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones*; Publicaciones Universidad de Alicante; 2002, p 13.
- 6 Meier, W.M.; Olson, D.H.; Baerlocher C.; *Atlas of Zeolites Structure Types*, 1º Edt., Amsterdam:Elsevier Sc.Pub, 2001.
- 7 Gianetto P.G.; Rendón, A.M.; Fuentes, G.R.; *Zeólitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales.*, Ediciones Innovación Tecnológica: Caracas, 2000.
- 8 Tezak, B.; *Disc. Faraday Soc.*, Coulombic and stereochemical factors of colloid stability of precipitating systems, **1996**, 42, 175.
- 9 Di Renzo, F.; *Catal. Today*, Zeolites as tailor-made catalysts: Control of the crystal size, **1998**, 41, 37.
- 10 Gora, L.; Sterletzky, K.; Thompson, R.W.; Phillis, G.D.J.; *Zeolites*, Study of the crystallization of zeolite NaA by quasi-elastic light-scattering spectroscopy and electron microscopy, **1997**, 18, 119.
- 11 Wiersema, G.S.; Thompson, R.H.; *J. Mater. Chem.*, Nucleation and crystal growth of analcime from clear aluminosilicate solutions, **1996**, 6, 1693.
- 12 Grujic, E.; Subotic, B.; Despotovic, L.J.A. In *Zeolites: Facts, Figures, Future. Studies in Surface Science and Catalysis*; Jacobs, P.A. (Edt.) Amsterdam:Elsevier, 1989, p 261.
- 13 Sano, T.; Sugawara, S.; Kawakami, Y.; Iwasaki, A.; *et al.*; *Zeolites and Related Microporous Materials: State of Art*; Amsterdam: Elsevier, 1994, p 187.
- 14 Moor, P.E.A.; Beelen, T.P.M.; Santen, R.A.; *J. Chem. Phys. B*, In situ Observation of Nucleation and Crystal Growth in Zeolite Synthesis. A Small-Angle X-ray Scattering Investigation on Si-TPA-MFI, **1999**, 103, 1639.
- 15 Iwasaki, A.; Kudo, I.; Sano T.; In *Progress in Zeolite and Microporous Materials. Studies in Surface Science and Catalysis* ; Chon, H.; Ihm, S-K. (Edt.) Amsterdam: Elsevier, 1997, p 317.
- 16 Roland. E.; In *Zeolites as Catalysts, Sorbents and detergents builders*; Karge, H.G.; Weitkamp J. (Edt.) Amsterdam:Elsevier Science Publishers, 1989, p 645.
- 17 Meise, W.; Schwochow, F.E.; In W.M. Meier, Uytterhoeven J.B. (Edt.): *Adv. Chem. Ser. Vol 121*. Washington 1973. P. 169.
- 18 Antonic, T.; Subotic, B.; Stubicar, N.; *Zeolites*, Influence of gel properties on the crystallization of zeolites: Part 1: Influence of alkalinity during gel preparation on the kinetics of nucleation of zeolite A, **1997**, 18, 291.
- 19 Coke, E.N.; Dison, A.G.; Thompson, R.W.; Sacco, A.; *Microporous Mater.*, Zeolite synthesis in unstirred batch reactors II. Effect of non-uniform pre-mixing on the crystallization of zeolites A and X, **1995**, 3, 637.
- 20 Basaldella, E.; Tara, J.C.; *Mater. Lett.*, Modification of crystallite morphology during synthesis of LTA zeolite using triethanolamine as additive, **1998**, 34, 119.
- 21 Gora, I.; Thompson, R.W.; *Zeolites*, Controlled addition of aged mother liquor to zeolite NaA synthesis solutions, **1997**, 18, 132.
- 22 Barrer, R.M.; *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, 1982.
- 23 Breck, D.W.; *Zeolite Molecular Sieves*, London: Wiley, 1984.
- 24 Gottardi, G. *The Genesis of zeolites*. European Journal of Mineralogy, 1989, p.479.
- 25 Ryo, M.; Wada, Y.; Okubo, T.; Nakazawa, T.; *et al.*; *J. Mater. Chem.*, Spectroscopic study on strongly luminescent Nd(III) exchanged zeolite: TMA+-containing FAU type zeolite as a suitable host for ship-in-bottle synthesis, **2002**, 12, 1748.
- 26 Castagnola, N.B.; Dutta, P.K.; *J. Phys. Chem. B*, Nanometer-Sized Zeolite X Crystals: Use as Photochemical Hosts, **1998**, 102, 1696.
- 27 Lassinantti, M.; Hedlund, J.; Sterte, J.; *Microporous Mesoporous Mater.*, Faujasite-type films synthesized by seeding, **2000**, 38, 25.
- 28 Wang, Z.B.; Wang, H.T.; Mitra, A.; Huang, L.M.; Yan, Y.S.; *Adv. Mater.*, Pure-Silica Zeolite Low-k

- Dielectric Thin Films, **2001**, 13, 746.
- 29 Mintova, S.; Mo, S.Y.; Bein, T.; *Chem. Mater.*, Humidity Sensing with Ultrathin LTA-Type Molecular Sieve Films Grown on Piezoelectric Devices, **2001**, 13, 901.
- 30 Szostak, R.; *Molecular Sieves- Principles of synthesis and identification*; Van Nostrand Reinhold:New York, 1989.
- 31 Alfaro, S.; Rodríguez, C.; Valenzuela, M.A.; Bosch, P.; *Mat. Lett.*, Aging time effect on the synthesis of small crystal LTA zeolites in the absence of organic template, **2007**, 61, 4655.
- 32 Hamdan, H.; Muhid, M.N.M.; Endud, S.; Listiorini, E.; Ramli, Z.; *J. Non-Cryst. Solids.*, ²⁹Si MAS NMR, XRD and FESEM studies of rice husk silica for the synthesis of zeolites, **1997**, 211, 126.
- 33 Prasetyoko, D.; Ramli, Z.; Endud S.; Hamdan H.; Sulikowski, B.; *Waste Manage.*, Conversion of rice husk ash to zeolite beta, **2006**, 26, 1173.
- 34 Dalal, A.K.; Rao, M.S.; Gokhale, K.K.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Synthesis of NaX Zeolite Using Silica from Rice Husk Ash, **1985**, 24, 465.
- 35 Kordatos, K.; Gavela, S.; Ntziouni, A.; Pistiolas, K.N.; *et al.*; *Microporous Mesoporous Mat.*, Synthesis of highly siliceous ZSM-5 zeolite using silica from rice husk ash, **2008**, 115, 189.
- 36 Mohamed, M.M.; Zidan, F.I.; Thabet, M.; *Microporous Mesoporous Mat.*, Synthesis of ZSM-5 zeolite from rice husk ash: Characterization and implications for photocatalytic degradation catalysts, **2008**, 108, 193.
- 37 Katsuki, H.; Furuta, S.; Watari, T.; Komarneni, S.; *Microporous Mesoporous Mat.*, ZSM-5 zeolite/porous carbon composite: Conventional- and microwave-hydrothermal synthesis from carbonized rice husk, **2005**, 86, 145.
- 38 Wang, H.P.; Lin, K.S.; Huang, Y.J.; Li, M.C.; Tsaor, K.L.; *J. Hazard. Mat*, Synthesis of zeolite ZSM-48 from rice husk ash, **1998**, 58, 147.
- 39 Wypych, F.; Adad, L.B.; Mattoso, N.; Marangon, A.A.; Schreiner, W.H.; *J. Colloid Interface Sci.*, Synthesis and characterization of disordered layered silica obtained by selective leaching of octahedral sheets from chrysotile and phlogopite structures **2005**, 283, 107.
- 40 Liu, K.; Feng, Q.; Yang, Y.; Zhang, G.; Ou, L.; Lu, Y.; *J. Non-Cryst. Solids*, Preparation and characterization of amorphous silica nanowires from natural chrysotile, **2007**, 353, 1534.
- 41 Yang, H.; Xiao, Y.; Liu, K.; Yang, Y.; Feng, Q.; *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, Physicochemical dispersion of chrysotile, **2007**, 301, 341.
- 42 Tossavainen, A.; Kotilainen M.; Takahashi, K.; Pan, G.; Vanhala, E.; *Ann. occup. Hyg.*, Amphibole Fibres in Chinese Chrysotile Asbestos, **2001**, 45, 145.
- 43 Wang, L.; Lu, A.; Wang, C.A.; Zheng, X.; Zhao, D.; Liu R.; *J. Colloid Interface Sci.*, Nano-fibriform production of silica from natural chrysotile, **2006**, 295, 436.
- 44 Mao, R.L.V.; Kipkemboi, P.; Lévesque, P.; Vaillancourt, A.; Dénès, G.; *Zeolites*, Leached asbestos materials: precursors of zeolites, **1989**, 9, 405.
- 45 Morgan, A.; *Ann. Occup. Hug.*, Acid leaching studies of chrysotile asbestos from mines in the coaling region of California and from quebec and british Columbia, **1997**, 41, 249.
- 46 Bernstein, D.M.; Hoskins J.A.; *Regul. Toxicol. Pharm.*, The health effects of chrysotile: Current perspective based upon recent data, **2006**, 45, 252.
- 47 Moraes, E.P.; Machado, N.R.C.F.; Pergher, S.B.C.; *Acta Scientiarum. Technology, Síntese da zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado*, **2003**, 25, 63.
- 48 Alkan, M.; Hopa, C.; Yilmaz, Z.; Güler, H.; *Microporous Mesoporous Mat.*, The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite, **2005**, 86, 176.
- 49 Ríos, C.A.; Williams, C.D.; Fullen, M.A.; *Appl. Clay Sci.*, Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods, **2009**, 42, 446.
- 50 Youssef, H.; Ibrahim, D.; Komarneni, S.; *Microporous Mesoporous Mat.*, Microwave-assisted versus conventional synthesis of zeolite A from metakaolinite, **2008**, 115, 527.
- 51 Lin, D.C.; Xu, X.W.; Zuo, Z.; Long, Y.C.; *Microporous Mesoporous Mat.*, Crystallization of JBW, CAN, SOD and ABW type zeolite from transformation of meta-kaolin, **2004**, 70, 63.
- 52 Mignoni, M.L.; Petkowicz, D.I.; Machado, N.R.C.F.; Pergher, S.B.C.; *Appl. Clay Sci.*, Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source, **2008**, 41, 99.
- 53 Fungaro, D.A.; M.G.; *Química Nova*, Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água, **2002**, 25, 1081.
- 54 Hui, K.S.; Chao, C.Y.H.; *J. Hazard. Mat. B*, Pure, single phase, high crystalline, chamfered-edge zeolite 4A synthesized from coal fly ash for use as a builder in detergents, **2006**, 137, 401.

- 55 Chang, H.L.; Shih, W.H.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, Synthesis of Zeolites A and X from Fly Ashes and Their Ion-Exchange Behavior with Cobalt Ions, **2000**, 39, 4185.
- 56 Tanaka, H.; Miyagawa, A.; Eguchi, H.; Hino, R.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, Synthesis of a Single-Phase Na-A Zeolite from Coal Fly Ash by Dialysis, **2004**, 43, 6090.
- 57 Querol, X.; Alastuey, A.; Fernández-Turiel, J.L.; López-Soler A.; *Fuel*, Synthesis of zeolites by alkaline activation of ferro-aluminous fly ash, **1995**, 74, 1226.
- 58 Kühn, G.H.; *Microporous Mesoporous Mater.*, Source materials for zeolite synthesis **1998**, 22, 515.
- 59 Fan, W.; Meneau, F.; Bras, W.; Ogura, Sankar, G.; Okubo, T.; *Microporous Mesoporous Mater.*, Effects of silicon sources on the formation of nanosized LTA: An in situ small angle X-ray scattering and wide angle X-ray scattering study, **2007**, 101, 134.
- 60 Persegil, M.; Souza, M.; Magalhães, W.; *Adv. Mater. Res.*, Silica derived from burned rice hulls, **2002**, 5, 467.
- 61 Mansaray, K.; Ghaly, A.; *Bioresour. Technol.*, Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere **1998**, 65, 13.
- 62 Souza, M.; Batista, P.; Regina, I.; Liborio, J.B.L.; Souza, D.P.F.; *Mat. Res.*, Rice hull derived sílica: Applications in Portland Cement and Mullite Whiskers, **2000**, 3, 25.
- 63 Della, V.; Kühn, I.; Hortza, D.; *Química Nova*, Caracterização de cinza de casca de arroz parauso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica, **2001**, 24, 778.
- 64 Kalapathy, U.; Proctor, A.; Shultz, J.; *Bioresour. Technol.*, A simple method for production of pure silica from rice hull ash, **2000**, 73, 257.
- 65 Brinker, C.; Scherer, G.; *The physics and chemistry of Sol-Gel processing*, Academic Press, San Diego CA, 1990, p-839.
- 66 Hargreaves, A.; Taylor, W.H.; *Miner. Mag.*, An X-ray Examination of decomposition products of chrysotile (asbestos) and serpentine, **1946**, 27, 204.
- 67 Lêvesque, P.; Bianchi, D.; Mao, R.L.V.; Pajonk, G.M.; *Appl. Catal.*, Effect of magnesium in the conversion of methanol on chryso-zeolite or zeolite ZSM-5 catalysts, **1990**, 57, 31.
- 68 Nogueira, R.F.P.; Jardim, W.F.; *Química Nova*, A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental, **1998**, 21, 69.
- 69 Albereci, R.M.; Jardim, W.F.; Destrução de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea. Campinas; Tese de Doutorado em Química Analítica, Instituto de Química, UNICAMP, 1996.
- 70 Jardim, F.J.; *Fotocatalise: aplicações ambientais*; Instituto de Química – UNICAMP, 1996.
- 71 Teixeira, C.P.; Almeida, B.; Jardim, W.F.; *Processos oxidativos avançados. Caderno temático*. v 3 Instituto de Química UNICAMP, Campinas, 2004.
- 72 Pignatello, J.J.; *Environ. Sci. Technol.* Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, **1992**, 26, 944.
- 73 Sauer, T. *Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil*. Florianópolis; Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UFSC, 2002.
- 74 Carrey, J. H.; Lawrence, J.; Tosine, H.M.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions, **1976**, 16, 697.
- 75 Galvez, J.B.; Rodriguez S. M.; *Solar Detoxificatio*; Unesco Document. 2003, p 246.
- 76 Blesa, M.A.; *Semiconductores. Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogênea*; La Plata:Argentina por Gráfica. 2001, p 266.
- 77 Lu, G.; Linsebigler, A.; Yates, J. T. Jr.; *J. Phys. Chem. B*, Photooxidation of CH₃Cl on TiO₂(110): A Mechanism Not Involving H₂O, **1995**, 99, 7626.
- 78 Wong, J.C.S.; Linsebigler, A.; Lu, G.; Fan, J.; Yates, J.T.; *J. Phys. Chem. B*, Photooxidation of CH₃Cl on TiO₂(110) Single Crystal and Powdered TiO₂ Surfaces, **1995**, 99, 335.
- 79 Matthews, R.W.; *Water Res.*, Photooxidative degradation of coloured organics in water using supported catalysts. TiO₂ on sand, **1991**, 25, 1169.
- 80 Nogueira, R.F.P.; Jardim, W.F.; *J. Chem. Educ.*, Photodegradation of methylene blue: Using solar light and semiconductor (TiO₂), **1993**, 70, 861.
- 81 Nogueira, R.F.P.; Jardim, W.F.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental, **1996**, 56, 471.
- 82 Ollis, D.F. *Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water*. Paris:Académie de Sciences, 2000, p 405.
- 83 Kondo, M.M.; Orlanda, J.F.F.; Ferreira, M.G.A.B.; Grassi, M.T.; *Quím. Nova*, Proposição de um reator fotocatalítico para destruição de microrganismos em ambientes interiores, **2003**, 26, 133.
- 84 Sánchez, B.; In: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogênea*. Blesa M.A. (Edt); RedCYTED VIII-G 2001, p 27-50.

- 85 Pirkanneemi, K.; Sillanpää, M.; *Chemosphere*, Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review, **2002**, 48, 1047.
- 86 Teixeira, C.P.A.; Jardim, W.F.; *Processos Oxidativos Avançados*; Caderno Temático v.4: Campinas: UNICAMP, 2004.
- 87 Czanderna, A.W.; Rao, C.N.R.; Honig, J.M.; *Trans. Faraday. Soc.*, The anatase-rutile transition. Part 1.- Kinetics of the transformation of pure anatase, **1958**, 54, 1069.
- 88 Yoganarasimhan, S.R.; Rao, C.N.R.; *Trans. Faraday. Soc.*, Mechanism of crystal structure transformations. Part 3.-Factors affecting the anatase-rutile transformation, **1962**, 58, 1579.
- 89 Suwa, Y.; Inagaki, M.; Naka, S.; *J. Mater. Sci.*, Polymorphic transformation of titanium dioxide by mechanical grinding, **1984**, 18, 1397.
- 90 Fox, M.A.; Dulay, M.T.; *Chem. Rev.*, Heterogeneous Photocatalysis, **1993**, 93, 341.
- 91 Litter, M. *Appl. Catal. B: Environ.*, Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems (Review), **1999**, 23, 89.
- 92 Martin, C.R.; *Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach*; Science: 1994,266, p 1961.
- 93 Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M.; *Chem. Rev.*, Photochemical processes for water treatment. **1993**, 93, 671.
- 94 Evgenidou, E.; Bizani, E.; Christophoridis, C.; Fytianos K.; *Chemosphere*, Heterogeneous photocatalytic degradation of prometryn in aqueous solutions under UV-Vis irradiation, **2007**, 68, 1877.
- 95 Candal, R.J.; Bilmes, S.A.; Blesa, M.A. In *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Blesa, A. (Edt) 2001, p 79-101.
- 96 Aprile, C.; Corma, A.; Garcia H.; *Phys.Chem.Chem.Phys.*, Enhancement of the photocatalytic activity of TiO₂ through spatial structuring and particle size control: from subnanometric to submillimetric length scale, **2008**, 10, 769.
- 97 Dubey, N.; Rayalu, S.S.; Labhsetwar, N.K.; Naidu, R.R.; Chatti, R.V.; Devotta S.; *Appl. Catal., B: Gen.*, Photocatalytic properties of zeolite-based materials for the photoreduction of methyl orange, **2006**, 303, 152.
- 98 Parent, Y.; Blake, D.; Magrini-Bair, K.; Lyons, C.; *et al.*; *Solar Energ.*, Solar photocatalytic processes for the purification of water: state of development and barriers to commercialization, **1996**, 56, 429.
- 99 Rincón, A.G.; Pulgarín, C.; *Appl. Catal. B: Environ.*, Photocatalytical inactivation of *E. coli*: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration, 2003, 44, 263.
- 100 Pozzo, R.L.; Baltanás, M.A.; Cassano, A.E. *Catal. Today*, Towards a precise assessment of the performance of supported photocatalysts for water detoxification processes, **1999**, 54, 143.
- 101 Funken, K.-H.; Sattler, C.; Milow, B.; Oliveira, L.; *et al.*, *Water Sci. Technol.*, A comparison of prototype compound parabolic collector-reactors (CPC) on the road to SOLADETOX technology. **2001**, 44, 271.
- 102 XI, W.; Geissen, S.-U. W.; (2001) *Water Res.*, Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration, **2001**, 35, 1256.
- 103 MEMBRANE SEPARATIONS. In *ENCYCLOPEDIA of bioprocess technology: fermentation, biocatalysis and bioseparation*. Canada: Editorial Board, 1999, 3, p 1695.
- 104 Chatti, R.; Rayalu, S.S.; Dubey, N.; Labhsetwar, N.; Devotta S.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Solar-based photoreduction of methyl orange using zeolite supported photocatalytic materials, **2007**, 91, 180.
- 105 Reddy M.P.; Phil, H.H.; Subrahmanyam, M.; *Catal. Lett.*, Photocatalytic Disinfection of *Escherichia coli* over Titanium (IV) Oxide Supported on H β Zeolite, **2008**, 123, 56.
- 106 Yahiro, H.; Miyamoto, T.; Watanabe, N.; Yamaura, H.; *Catal. Today*, Photocatalytic partial oxidation of α -methylstyrene over TiO₂ supported on zeolites, **2007**, 120, 158.
- 107 Tórrres, A.R.; Azevedo, E.B.; Resende, N.S.; Dezotti, M.; *J. Braz. Chem. Eng.*, A comparison between bulk and supported TiO₂ photocatalysts in the degradation of formic acid, **2007**, 24, 185.
- 108 Belessi, V.; Lambropoulou, D.; Konstantinou, I.; Katsoulidis, A.; *et al.*; *Appl. Catal. B: Environ.*, Structure and photocatalytic performance of TiO₂/clay nanocomposites for the degradation of dimethachlor, **2007**, 73, 292.
- 109 Wang, Y.H.; Liu, X.Q.; Meng G.Y.; *Mater. Res. Bull.*, Preparation and properties of supported 100% titania ceramic membranes, **2008**, 43, 1480.
- 110 Marcos, P.S.; Marto, J.; Trindade, T.; Labrincha, J.A.; *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, Screen-printing of TiO₂ photocatalytic layers on glazed ceramic tiles, **2008**, 197, 125.
- 111 Wua, C.-H.; Shrb, J.-F.; Wub, C.-F.; Hsiehc, C.-T.; *J. Mater. Process. Technol.*, Synthesis and photocatalytic characterization of titania-supported bamboo charcoals by using sol-gel method, **2008**, 203, 326.
- 112 Wang, L.Y.; Sun, Y.P.; Xu, B.S.; *J. Mater. Sci.*, Comparison study on the size and phase control of nanocrystalline TiO₂ in three Ti-Si oxide structures, **2008**, 43, 1979.

- 113 Pucher, P.; Benmami, M.; Azouani, R.; Krammer, G.; *et al.*, *Appl. Catal. A: Gen.*, Nano-TiO₂ sols immobilized on porous silica as new efficient photocatalyst, **2007**, 332, 297.
- 114 Park, I.S.; Choi, S.Y.; Ha J.S.; *Chem. Phys. Lett.*, High-performance titanium dioxide photocatalyst on ordered mesoporous carbon support, **2008**, 456, 198.
- 115 Liu, B.; Zeng, C.H.; *Chem. Mater.*, Carbon Nanotubes Supported Mesoporous Mesocrystals of Anatase TiO₂, **2008**, 20, 2711.
- 116 Anandan, S.; *Dyes Pigments*, Photocatalytic effects of titania supported nanoporous MCM-41 on degradation of methyl orange in the presence of electron acceptors, **2008**, 76, 535.
- 117 Mounir, B.; Pons, M.N.; Zahraa, O.; Yacoubi, A.; Benhammou, A.; *J. Hazard. Mat.*, Discoloration of a red cationic dye by supported TiO₂ photocatalysis, **2007**, 148, 513.
- 118 Bekbölet, M.; Lincner, M.; Weichgrebe, D.; Bahnemann, D.W.; *Sol. Energy*, Photocatalytic detoxification with the Thin-Film Fixed-Bed Reactor (TFFBR): clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel TiO₂-photocatalyst, **1996**, 56, 455.
- 119 Chen, H.Y.; Zahraa, O.; Bouchy, M.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, Inhibition of adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions, **1997**, 108, 37.
- 120 Arana, J.; Melián, J.A.H.; Rodríguez, J.M.D.; Díaz, O.G.; *et at.*; *Catal. Today*, TiO₂-photocatalysis as a tertiary treatment of naturally treated wastewater, **2002**, 76, 279.
- 121 Selli, E.; Baglio, D.; Montanarella, L.; Bidoglio, G.; *Water Res.*, Role of humic acids in the TiO₂-photocatalyzed degradation of tetrachloroethene in water, **1999**, 33, 1827.
- 122 Bekbölet, M.; Araz, C. V.; *Chemosph.*, Inactivation of *Escherichia coli* by photocatalytic oxidation **1996**, 32, 959.
- 123 Grubert, G.; Stockenhuber, M.; Tkachenko, O.P.; Wark, M.; *Chem. Mater.*, Titanium Oxide Species in Molecular Sieves: Materials for the Optical Sensing of Reductive Gas Atmospheres, **2002**, 14, 2458.
- 124 Grubert, G.; Wark, M.; Jaeger, N.I.; Schulz-Ekloff, G.; Tkachenko, O.P.; *J. Phys. Chem. B*, Reduction Kinetics of Zeolite-Hosted Mono- and Polynuclear Titanium Oxide Species Followed by UV/Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy: Influence of Location and Coordination, **1998**, 102, 1665.
- 125 Kapias, T.; Griffiths, R.F.; *J. Hazard. Mater.*, Accidental releases of titanium tetrachloride (TiCl₄) in the context of major hazards-spill behaviour using REACTPOOL, **2005**, 119, 41.
- 126 Roy, P.K.; Bhatt, A.; Rajagopal, C.; *J. Hazard. Mater.*, Quantitative risk assessment for accidental release of titanium tetrachloride in a titanium sponge production plant, **2003**, 102, 167.
- 127 Liu, X.; Lu, K.; Thomas, J.K.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Preparation, characterization and photoreactivity of titanium(IV) oxide encapsulated in zeolites, **1993**, 89, 1861.
- 128 Klaas, j.; Schulz-Ekloff, G.; Jaeger, N.I.; *J. Phys. Chem. B*, UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy of Zeolite-Hosted Mononuclear Titanium Oxide Species, **1997**, 101, 1305.
- 129 Zhanga, F.Z.; Guoa, X.W.; Wanga, X.S.; Li, G.Y.; *et al.*; *Mater. Chem. Phys.*, Preparation and characterization of titanium-containing MFI from highly siliceous ZSM-5: effect of precursors synthesized with different templates, **1999**, 60, 215.
- 130 Mohamed, R.M.; Ismail, A.A.; Othman, I.; Ibrahima, I.A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Preparation of TiO₂-ZSM-5 zeolite for photodegradation of EDTA, **2005**, 238, 151.
- 131 Yan, G.; Wang, X.; Fu, X.; Li, D.; *Catal. Today*, A primary study on the photocatalytic properties of HZSM-5 zeolite, **2004**, 93, 851.
- 132 Hisanaga, T.; Tanaka, K.; *J. Hazard. Mater. B*, Photocatalytic degradation of benzene on zeolite-incorporated TiO₂ film, **2002**, 93, 331.
- 133 Othman, I.; Mohamed, R.M.; Ibrahim, I.A.; Mohamed, M.M.; *Appl. Catal. A: Gen.*, Synthesis and modification of ZSM-5 with manganese and lanthanum and their effects on decolorization of indigo carmine dye, **2006**, 299, 95.
- 134 Zhang, S.; Kobayashi, T.; Nosaka, Y.; Fujii, N.; *J. Mol. Catal. A: Chem.: Chemical*, Photocatalytic property of titanium silicate zeolite, **1996**, 106, 119.
- 135 Zhang, S.; Fujii, N.; Nosaka, Y.; *J. Mol. Catal. A: Chem.: Chemical*, The dispersion effect of TiO₂ loaded over ZSM-5 zeolite, **1998**, 129, 219.
- 136 Chen, H.; Matsumoto, A.; Nishimiya, N.; Tsutsumi, K.; *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspect.*, Preparation and characterization of TiO₂ incorporated Y-zeolite, **1999**, 157, 295.
- 137 Fukahori, S.; Ichiura, H.; Kitaoka, T.; Tanaka, H.; *Appl. Catal. B: Environ.*, Capturing of bisphenol A photodecomposition intermediates by composite TiO₂-zeolite sheets, **2003**, 46, 453.
- 138 Bouazza, N.; Lillo-Ródenas, M.A.; Linares-Solano, A.; *Appl. Catal., B: Environ.*, Enhancement of the photocatalytic activity of pelletized TiO₂ for the oxidation of propene at low concentration, **2008**, 77, 284.
- 139 Wang, C.; Lee, C.; Lyu, M.; Juang, L.; *Dyes Pigments*, Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10

- using TiO₂ catalysts supported by Y zeolite: An investigation of the effects of operational parameters, **2008**, 76, 817.
- 140 Hu, Y.; Rakhmawaty, D.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Anpo M.; *J Porous Mater.*, Synthesis, characterization and photocatalytic reactivity of Ti-containing micro- and mesoporous materials, **2006**, 13, 335.
- 141 Huang, M.; Xu, C.; Wu, Z.; Huang, Y.; Lin, J.; Wu, J.; *Dyes Pigments*, Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite, **2008**, 77, 327.
- 142 Phonthammachai, N.; Krissanasaeerane, M.; Gulari, E.; Jamieson, A.M.; Wongkasemjit, S.; *Mat. Chem. Phys.*, Crystallization and catalytic activity of high titanium loaded TS-1 zeolite, **2006**, 97, 458.
- 143 Lee, G.D.; Tuan, V.A.; Falconer, J.L.; *Environ. Sci. Technol.*, Photocatalytic Oxidation and Decomposition of Acetic Acid on Titanium Silicalite, **2001**, 35, 1252.
- 144 Bhattacharyya, A.; Kawi, S.; Ray, M.B.; *Catal. Today*, Photocatalytic degradation of orange II by TiO₂ catalysts supported on adsorbents, **2004**, 98, 431.
- 145 Matsuoka, M.; Anpo M.; *J. Photochem. Photobiol.: Photochem. Rev.*, Local structures, excited states, and photocatalytic reactivities of highly dispersed catalysts constructed within zeolites, **2003**, 3, 225.
- 146 Yamashita, H.; Anpo, M.; *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, Local structures and photocatalytic reactivities of the titanium oxide and chromium oxide species incorporated within micro- and mesoporous zeolite materials: XAFS and photoluminescence studies, **2003**, 7, 471.
- 147 Aramendía, M.A.; Colmenares, J.C.; López-Fernández, S.; Marinas, A.; Marinas, J.M.; Urbano F.J.; *Catal. Today*, Screening of different zeolite-based catalysts for gas-phase selective photooxidation of propan-2-ol, **2007**, 129, 102.
- 148 Zhu, C.; Wang, L.; Kong, L.; Yang, X.; Wang L.; *et al.*; *Chemosph.*, Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO₂ + UV in aqueous solution, **2000**, 41, 303.
- 149 Sano, N.; Yamamoto, T.; Yamamoto, D.; Kimb, S.; Eiad, A.; *et al.*; *Chem. Eng. Process.*, Degradation of aqueous phenol by simultaneous use of ozone with silica-gel and zeolite, **2007**, 46, 513.
- 150 Fonseca, M.G.; Oliveira, A.S.; Airoidi, C.; *J. Coll. Interface Sci.*, Silylating Agents Grafted onto Silica Derived from Leached Chrysotile, **2001**, 240, 533.
- 151 Yalçın, N.; Sevinç, V.; *Ceram. Int.*, Studies on silica obtained from rice husk, **2001**, 27, 219.
152. Halma, M.; Bail, A.; Wypych, F.; Nakagaki, S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Catalytic activity of anionic iron(III) porphyrins immobilized on grafted disordered silica obtained from acidic leached chrysotile, **2006**, 243, 44.
- 153 Rashad, M.M.; Baioumy, H.M.; Abdel-Aal E.A.; *Cryst. Res. Technol.*, Structural and spectral studies on gypsum crystals under simulated conditions of phosphoric acid production with and without organic and inorganic additives, **2003**, 38, 433.
- 154 Noack, M.; Kolsch, P.; Dittmar, A.; Stohr, M.; *et al.*; *Microporous Mesoporous Mat.*, Proof of the ISS-concept for LTA and FAU membranes and their characterization by extended gas permeation studies, **2007**, 102, 1.
- 155 Beta, I.A.; Hunger, B.; Bohlmann, W.; Jobic, H.; *Microporous Mesoporous Mat.*, Dissociative adsorption of water in CaNaA zeolites studied by TG, DRIFTS and 1H and 27Al MAS NMR spectroscopy, **2005**, 79, 69.
- 156 Liqianga, J.; Xiaojuna, S.; Weimina, C.; Zilic, X.; *et el.*; *J. Phys. Chem. Solids*, The preparation and characterization of nanoparticle TiO₂/Ti flms and their photocatalytic activity, **2003**, 64, 615.
- 157 Sun, D.; Huang, Y.; Han, B.; Yang, G.; *Langmuir*, Ti-Si Mixed Oxides Prepared by Polymer in Situ Sol-Gel Chemistry with the Aid of CO₂, **2006**, 22, 4793.
- 158 Kosanović, C.; Bosnar, S.; Subotić, B.; Svetličić, V.; *et al.*; *Microporous Mesoporous Mater.*, Study of the microstructure of amorphous aluminosilicate gel before and after its hydrothermal treatment, **2008**, 110, 177.
- 159 Meza, L.I.; Anderson, M.W.; Agger, J.R.; *Chem. Commun.*, Differentiating Structural Units During the Dissolution of Zeolite A, **2007**, 2473, 2473.
- 160 Agger, J.R.; Shōhâè, M.; Mistry, M.; Slater, B.; *J. Cryst. Growth*, Crystal growth of analcime studied by AFM and atomistic simulation, **2006**, 294, 78.
- 161 Dumrul, S.; Bazzana, S.; Warzywoda, J.; Biederman, R.R.; *et at.*; *Microporous Mesoporous Mater.*, Imaging of crystal growth-induced fine surface features in zeolite A by atomic force microscopy, **2002**, 54, 79.
- 162 Leprince-Wang, Y.; Yu-Zhang, K.; *Surf. Coat. Technol.*, Study of the growth morphology of TiO₂ thin films by AFM and TEM, **2001**, 140, 155.
- 163 Geobaldo, F.; Bordiga, S.; Zecchina, A.; Giamello, E.; *et al.*; *Catal. Lett.*, DRS UV-Vis and EPR spectroscopy of hydroperoxo and superoxo complexes in titanium silicalite, **1992**, 16, 109.

-
- 164 Sanchez, E.; Lopez, T.; *Mater. Lett.*, Effect of the preparation method on the band gap of titania and platinum-titania sol-gel materials, **1995**, 25, 271.
- 165 Luo, Y.; Lu, G.Z.; Guo, Y.L.; Wang, Y.S.; *Catal. Commun.*, Study on Ti-MCM-41 zeolites prepared with inorganic Ti sources: Synthesis, characterization and catalysis, **2002**, 3, 129.
- 166 Cosa, G.; Galletero, M.S.; Fernandez, L.; Marquez, F.; *et al.*; *New J. Chem.*, Tuning the photocatalytic activity of titanium dioxide by encapsulation inside zeolites exemplified by the cases of thianthrene photooxygenation and horseradish peroxidase photodeactivation, **2002**, 26, 1448.
- 167 Corrent, S.; Cosa, G.; Scaiano, J.C.; Galletero, M.S.; *et al.*; *Chem. Mater.*, Intrazeolite Photochemistry. 26. Photophysical Properties of Nanosized TiO₂ Clusters Included in Zeolites Y, β , and Mordenite, **2001**, 13, 715.
- 168 Liqianga, J.; Xiaojuna, S.; Weimina, C.; Zilic, X.; *et al.*; *J. Phys. Chem. Solids*, The preparation and characterization of nanoparticle TiO₂/Ti flms and their photocatalytic activity, **2003**, 64, 615.
- 169 Castro-Martins, S.; Khouzami, S.; Tuel, A.; Ben Taârit, Y.; *et al.*; *J. Electroanal. Chem.*, Characterization of titanium silicalite using TS-1-modified carbon paste electrodes, **1993**, 350, 15.
- 170 Castro-Martins, S.; Tuel, A.; Taârit, Y.B.; *Zeolite*, Cyclic voltammetric characterization of titanium silicalite TS-1, **1994**, 14, 130.
- 171 Bodoardo, S.; Geobaldo, F.; Penazzi, N.; Arrabito, M.; *et al.*; *Electrochemistry Comm.*, Voltammetric characterization of structural titanium species in zeotypes, **2000**, 2, 349.
- 172 Koelsch, M.; Cassaignon, S.; Minh, C.; Ta, T.; *et al.*; *Thin Solid Films*, Electrochemical comparative study of titania (anatase, brookite and rutile) nanoparticles synthesized in aqueous medium, **2004**, 451, 86.
- 173 Senthilkumaar, S.; Porkodi, K.; Gomathi, R.; Maheswari, A.G.; Manonmani, N.; *Dyes Pigments*, Sol-gel derived silver doped nanocrystalline titania catalysed photodegradation of methylene blue from aqueous solution, **2006**, 69, 22.
- 174 Belhekar, A.A.; Awate, S.V.; Anand, R.; *Catal. Commun.*, Photocatalytic activity of titania modified mesoporous silica for pollution control, **2002**, 3, 453.
- 175 Kuo, W.S.; Ho, P.H.; *Chemosphere*, Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water, **2001**, 45, 77.
- 176 Saien, J.; Soleymani, A.R.; *J. Hazard. Mater.*, Degradation and mineralization of Direct Blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study, **2007**, 144, 506.
- 177 Kumar, S.A.; Lo, Po-H.; Chen, S-M.; *Biosens. Bioelectron.*, Electrochemical selective determination of ascorbic acid redox active polymer modified electrode derived from direct blue 71. **2008**, 24, 518.
- 178 Bekbölet, M.; Lindner, M.; Weichgrebe, D.; Bahnemann, D.W.; *Sol Energy*, Photocatalytic detoxification with the Thin-Film Fixed-Bed Reactor (TFFBR): clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel TiO₂-photocatalyst, **1996**, 56, 455.
- 179 Selli, E.; Baglio, D.; Montanarella, L.; Bidoglio, G.; *Water. Res.* Role of humic acids in the TiO₂-photocatalyzed degradation of tetrachloroethene in water, **1999**, 33, 1827.