

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

SÍNTESE DE FAUJASITA MESOPOROSA POR SÍNTESE DIRETA
UTILIZANDO *SOFT TEMPLATE*

NÚBIA CAROLINE DE ALMEIDA

2017



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SÍNTESE DE FAUJASITA MESOPOROSA POR SÍNTESE DIRETA
UTILIZANDO *SOFT TEMPLATE*

NÚBIA CAROLINE DE ALMEIDA

Sob orientação

Prof. Dr. Lindoval Domiciano Fernandes

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química** no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Cinética, Catálise Heterogênea e Cálculo de Reatores.

Seropédica, RJ
Abril de 2017

d447s de Almeida, Núbia Caroline , 1989-
Síntese de Faujasita Mesoporosa por Síntese Direta
Utilizando Soft Template / Núbia Caroline de
Almeida. - 2017.
117 f.: il.

Orientador: Lindoval Domiciano Fernandes.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal Rural
do Rio de Janeiro, Pós-Graduação em Engenharia
Química/Engenharia Química, 2017.

1. Engenharia Química. 2. Catálise. 3. Síntese de
Faujasita. 4. Materiais Mesoporosos. 5. Zeólitas. I.
Fernandes, Lindoval Domiciano, 29/09/1965-, orient.
II Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Pós
Graduação em Engenharia Química/Engenharia Química III.
Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

NÚBIA CAROLINE DE ALMEIDA

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 08/05/2017.

Lindoval Domiciano Fernandes, D. Sc., DEQ/UFRRJ
(Orientador)

Fabio Barboza Passos, D. Sc., DEQ/UFF

Hélio Fernandes Machado Jr., D. Sc., DEQ/UFRRJ

DEDICATÓRIA

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu,
mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre
aquilo que todo mundo vê.”*

(Arthur Schopenhauer)

Dedico a Deus e minha família

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Enedino e Eva de Almeida, pelo incentivo, conselhos e amor sem fim.

Ao Prof. D. Sc. Lindoval Domiciano Fernandes por todo apoio, amizade, incentivo, compreensão, dedicação, disponibilidade e pela orientação que foi essencial para conclusão deste trabalho.

Aos inúmeros amigos que compartilharam esta jornada comigo.

Aos companheiros do Laboratórios de Catálise.

Aos Profs. Hélio Junior e Ormino Gamallo pelos comentários construtivos ao longo deste trabalho.

Aos membros da Banca Examinadora; Hélio Fernandes Machado Jr. e Fabio Barboza Passos, pelas contribuições e disponibilidade.

A CAPES, pela bolsa concedida.

A todos que ajudaram para a realização dos testes: a Fábrica Carioca de Catalisadores pelas análises de FRX, o Laboratório de Química Orgânica pelas análises de RMN e FTIR e o Laboratório de Ecologia Microbiana da EMBRAPA pelas análises de MEV.

RESUMO

ALMEIDA, Núbia Caroline de. **Síntese de Faujasita Mesoporosa Por Síntese Direta Utilizando *Soft Template***. Dissertação (Mestrado de Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

O mineral faujasita é isoestrutural das zeólitas sintéticas X e Y. Enquanto que a faujasita mineral possui composição de rede variável, a zeólita X apresenta razão de Si/Al entre 1,0 a 1,5 e a zeólita Y possui uma razão Si/Al superior a 1,5. A zeólita Y é o componente ativo do catalisador de craqueamento catalítico fluido (FCC), sendo desativada rapidamente pela formação de coque. Deste modo, gerar mesoporos possibilitaria maior rendimento no processo de FCC, pois melhoraria a transferência de massa. Amostras de faujasita mesoporosa foram preparadas por síntese direta utilizando surfactante CTABr como *soft template* em diferentes concentrações, tempos de cristalização e temperaturas. Para caracterização das amostras produzidas foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X (DRX), adsorção/dessorção de N₂, dessorção de NH₃ à temperatura programada (TPD-NH₃), ressonância nuclear magnética (RMN), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção no infra vermelho (FTIR), fluorescência de raios-X (FRX). Os resultados indicaram que houve aumento significativo no volume de mesoporos, 0,13 cm³/g, e formação de isotermas do tipo I e IV. As análises de DRX confirmaram a obtenção da estrutura faujasita com alto teor de cristalinidade. A razão de silício/alumínio obtida foi superior a 1,7, confirmando a presença de zeólita Y. Não foram observadas variações significativas na acidez total e houve a formação de apenas um pico de dessorção, caracterizado como acidez fraca. As análises de ressonância nuclear magnética mostraram um alto teor de alumínio octaédrico, associado ao alumínio extra rede. As imagens de microscopia eletrônica de varredura indicaram a formação de zeólita nanométrica. Os valores obtidos para tamanho de célula unitária estão condizentes com o presente na literatura; entre 24,18 e 25Å. As propriedades texturais melhoraram com a introdução do surfactante independente da temperatura de síntese. Os melhores resultados obtidos ocorreram para introdução de 0,5 mol de CTABr. Para amostras sintetizadas em temperaturas superiores, como 110°C, a introdução de surfactante propiciou a formação da estrutura faujasita em detrimento da estrutura hidroxisodalita. Para temperaturas mais elevadas, como 150°C, houve formação de fase contaminante; a zeólita GIS. Observou-se que o tamanho do cristal aumenta com o maior tempo de envelhecimento e é maior para amostras sintetizadas a 110°C. As amostras foram submetidas ainda a avaliação catalítica por meio da reação de craqueamento do n-heptano a 420°C, todavia não apresentaram resultados satisfatórios devido à grande quantidade de alumínio extra-rede.

Palavras-Chave: materiais mesoporosos, surfactante, faujasita, craqueamento catalítico.

ABSTRACT

ALMEIDA, Nubia Caroline de. Synthesis of Mesoporous Faujasite by Direct Synthesis Using Soft Template. Dissertation (Master of Chemical Engineering, Chemical Technology). Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

The faujasite mineral is isostructural of the synthetic zeolites X and Y. While the mineral faujasite has variable framework composition, the zeolite X has a Si/Al ratio of 1.0 to 1.5 and the zeolite Y has a Si / Al ratio greater than 1,5. Zeolite Y is the active component of the fluid catalytic cracking catalyst (FCC), being deactivated rapidly by the formation of coke. Thus, generating mesopores would allow greater yield in the FCC process, as it would improve mass transfer. Mesoporous faujasite samples were prepared by direct synthesis using CTABr surfactant as soft template at different concentrations, crystallization times and temperatures. For characterization of the produced samples were used the techniques of X-ray diffraction solid state (XRD), N₂ adsorption / desorption, temperature programmed desorption of NH₃ (TPD-NH₃), nuclear magnetic resonance (NMR), scanning electron microscopy (SEM), Infra Red Absorption Spectroscopy (FTIR), X-ray fluorescence (FRX). The results indicated there was a significant increase in the volume of mesopores, 0.13 cm³ / g, and formation of isotherms type I and IV. The XRD analyzes confirmed the obtaining of the faujasite structure with high crystallinity content. The Si/Al ratio obtained was higher than 1.7, confirming the presence of Y Zeolite. It was not observed a significant variation in the total acidity and only one desorption peak was formed, characterized as weak acidity. Nuclear magnetic resonance analyzes showed a high content of extra framework aluminum; octahedral. Scanning electron microscopy images indicated the formation of nanometric zeolite. The values obtained for unit cell size are consistent with the literature; between 24.18 and 25Å. The textural properties improved with the introduction of the surfactant independent of the synthesis temperature. The best results were obtained for the introduction of 0.5 mol of CTABr. For samples synthesized at higher temperatures, such as 110°C, the introduction of surfactant led to the formation of the Faujasite structure instead of the structure hydroxysodalite. For higher temperatures, such as 150°C, contaminant phase formation occurred; the GIS zeolite. It has been observed the crystal size increases with the longer aging time and is larger for samples synthesized at 110°C. The samples were also subjected to catalytic evaluation by means of the cracking reaction of n-heptane at 420 ° C, however they did not present satisfactory results due to the large amount of extra-framework aluminum.

Keywords: mesoporous materials, surfactant, faujasite, catalytic cracking.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Projeção do mercado global de zeólita, 2014 - 2020. Fonte: Disponível em < http://www.marketresearchstore.com/news/global-zeolite-market-140 >.....	1
Figura 2 - Unidades estruturais básicas das zeólitas. A é um tetraedro com um átomo de silício no centro e átomos de oxigênio nos vértices; B é um tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al; e C é um átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro (RESENDE; MONTE; PAIVA, 1995).	3
Figura 3 - Estrutura zeolítica compensada pela presença de cátions metálicos (Na^+). Adaptado de GRECCO et al. (2013).	4
Figura 4 - Estruturas selecionadas de quarto tipos de zeólitas (de cima para baixo: zeo X,Y; zeo ZSM-12, zeo ZSM-5 e zeo ZSM-22) e seus sistemas de microporos e dimensões. Fonte: adaptado de (WEITKAMP, 2000).	5
Figura 5 - Tipos de seletividade existentes em zeólitas. Fonte: (CSICSEY, 1986).	6
Figura 6 - Estruturas zeolíticas registradas pela Associação Internacional de zeólitas. As estruturas em negrito são utilizadas como catalisadores e as estruturas em itálico como adsorventes. Fonte: disponível em < http://www.iza-structure.org/databases/ >, 2016.	7
Figura 7 - Gênese da estrutura FAU a partir de tetraedros de TO_4 . Adaptado de (LUNA; SCHUCHARDT, 2001)	8
Figura 8 - Unidade sodalita com diâmetros evidenciados (Gomes, 1992).	9
Figura 9 - Diâmetro de anéis de 12 membros visto no plano 111. Fonte: disponível em < http://www.iza-structure.org/databases/ > 2016.	9
Figura 10 - Cela unitária da zeólita Y e X. Adaptado de Gomes (1992).	9
Figura 11 - Íons oxigênio presentes na estrutura da zeólita faujasita (GOMES, 1992).	10
Figura 12 - Posição de sítios catiônicos na estrutura da zeólita Y (GOMES, 1992).	11
Figura 13 - Estrutura de sítios ácidos de Brønsted durante a ativação e desativação de NH_4Y . (a) NH_4Y ; (b) [HY] formado após remoção de amônia de NH_4Y ; (C) mudança da coordenação de alumínio de tetraédrico para octaédrico pela exposição à temperatura ambiente de NH_4Y calcinado ao ar. Adaptado de (XU et al., 2006) ...	13
Figura 14 - Procedimento de desaluminização por tratamento hidrotérmico. Adaptado de (WARD, 1970)	15
Figura 15 - Mecanismo de formação de mesoporos no processo de desaluminização por tratamento hidrotérmico. Adaptado de (SILAGHI et al., 2014).	16
Figura 16 - Estrutura de possíveis tetraedros de alumínio hidratados (SILAGHI et al., 2014).	17
Figura 17 - Sítio superácido CORMA et al. (1990).	17
Figura 18 - Etapas da reação de desaluminização com uso de SiCl_4 . Adaptado de (MARTENS et al., 1991). ...	18
Figura 19 - Geração de grupos silanóis durante a desaluminização ácida (KOOHSARYAN; ANBIA, 2016).	19
Figura 20 - Efeito da temperatura de envelhecimento e do tempo, respectivamente, no tamanho de partículas de NaY (BO; HONGZHU, 1998).	21
Figura 21 - Tamanho dos cristais faujasita em relação a alcalinidade da mistura reacional. Síntese na ausência de composto orgânico (▲), na presença de TMA com razões TMA/Si igual a 1 (●) ou 0,18 (○) (BENARMAS; BENGUEDDACH; DI RENZO, 2014).	22
Figura 22 - Ilustração da dessilicalização por NaOH e treta-álquil-amônio (ZHANG; OSTRAT, 2016).	24
Figura 23 - Exemplos mais comuns de surfactantes utilizados como soft template (PAL; BHAUMIK, 2013).	26

Figura 24 - Formação de mesoporos por síntese direta com o soft template adicionado no início do gel de síntese em pH alcalino. Fonte: adaptado de (PAL; BHAUMIK, 2013).	26
Figura 25 - Processo especulado de formação de mesoporo na zeo Y com auxílio de CTABr. a) Zeo Y original b) quebra da ligação Si-O-Si c) rearranjo em torno das micelas d) remoção do template e introdução de mesoporos (GARCÍA-MARTÍNEZ et al., 2012).....	27
Figura 26 - Possível esquema de introdução de mesoporosidade por lixiviação com HLA assistido posteriormente por CTABr (JIAO et al., 2016).	28
Figura 27 - Esquema de preparação do gel de síntese de zeólita FAU	31
Figura 28 - Rampa de aquecimento utilizada durante processo de calcinação.	35
Figura 29 - Difratoograma teórico da FAU (IZA, 2017).....	36
Figura 30 - Isotermas de adsorção (SANTOS, 2016).	39
Figura 31 - Condições do tratamento térmico para avaliação catalítica.....	42
Figura 32 - Difratoogramas de raios-X das amostras obtidas por síntese hidrotérmica a 100°C por 16 horas na presença de CTABr.	44
Figura 33 - Difratoogramas de raios-X das amostras obtidas por síntese hidrotérmica a 100°C por 124 horas na presença de CTABr.	45
Figura 34 - Difratoogramas de raios-X das amostras obtidas por síntese hidrotérmica a 100°C por 48 horas na presença de CTABr.	46
Figura 35 - Difratoogramas de raios-X das amostras obtidas por síntese hidrotérmica a 100°C por 72 horas na presença de CTABr.	47
Figura 36 - Deslocamento de ângulo entre amostras sintetizadas e amostra padrão, em azul. Comparação realizada no site da IZA.	48
Figura 37 - Difratoogramas de raios-X das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de CTABr a 110°C e tempo de cristalização de 16 horas (esquerda) e 24 horas (direita).	50
Figura 38 - Difratoograma teórico da SOD (IZA, 2017).....	50
Figura 39 - Difratoogramas de raios-X das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de CTABr a 110°C e tempo de cristalização de 48 horas (esquerda) e 72 horas (direita).	51
Figura 40 - Difratoogramas de raios-X das amostras obtidas por síntese hidrotérmica a 150°C por 16 horas (esquerda) e 24 horas (direita) na presença de CTABr.	52
Figura 41 - Difratoograma teórico zeólita P (IZA, 2017).....	52
Figura 42 - Difratoogramas de raios-X das amostras obtidas por síntese hidrotérmica a 150°C por 48 horas (esquerda) e 72 horas (direita) na presença de CTABr.	53
Figura 43 - Gráfico de dispersão para distribuição de parâmetro de célula unitária (Å) e tamanho dos cristais (nm) com limite superior (25 Å) e inferior (24,1 Å) listados de acordo com a literatura.	56
Figura 44 - Comparação entre o diâmetro das amostras em função do tempo de envelhecimento para FAU-100-1 e FAU-110-1.....	57
Figura 45 - Espectros de MAS RMN de ²⁹ Si para amostras sintetizadas a 100°C por 24 horas.	59
Figura 46 - Espectros de MAS RMN de ²⁹ Si para amostras sintetizadas a 110°C.	59
Figura 47 - Espectros de MAS RMN de ²⁷ Al das amostras sintetizadas a 100°C por 24 horas.	61
Figura 48 - Espectros de MAS RMN de ²⁷ Al das amostras sintetizadas a 110°C.....	61
Figura 49 - Espectros de IV para amostras sintetizadas a 100°C em diferentes tempos de cristalização.	63
Figura 50 - Espectros de IV para amostras sintetizadas a 100°C com diferentes concentrações de CTABr.	63
Figura 51 - Espectros de IV para amostras sintetizadas a 110°C com diferentes tempos de cristalização.	64

Figura 52 - Distribuição da área externa em função do tempo de cristalização para amostras a 100°C.	67
Figura 53 - Distribuição do volume de microporos em função do tempo de cristalização para amostras a 100°C.	68
Figura 54 - Isotermas de adsorção de N ₂ das amostras de faujasita sintetizadas a 100°C por 16 horas na presença de CTABr.	69
Figura 55 - Isotermas de adsorção de N ₂ das amostras de faujasita sintetizadas a 100°C por 24 horas na presença de CTABr.	69
Figura 56 - Isotermas de adsorção de N ₂ das amostras de faujasita sintetizadas a 100°C por 48 horas na presença de CTABr.	70
Figura 57 - Isotermas de adsorção de N ₂ das amostras de faujasita sintetizadas a 100°C por 72 horas na presença de CTABr.	70
Figura 58 - Isotermas de adsorção de N ₂ das amostras de faujasita sintetizadas a 110°C por 16 horas (esquerda) e 24 horas (direita) na presença de CTABr.	71
Figura 59 - Isotermas de adsorção de N ₂ das amostras de faujasita sintetizadas a 110°C por 48 horas (esquerda) e 72 horas (direita) na presença de CTABr.	71
Figura 60 - Imagem de MEV e histograma de frequência da amostra FAU-100-16-0.	72
Figura 61 - Imagem de MEV e histograma de frequência da amostra FAU-100-24-0.	73
Figura 62 - Imagem de MEV e histograma de frequência da amostra FAU-100-24-1.	73
Figura 63 - Imagem de MEV e histograma de frequência da amostra FAU-110-16-0.	73
Figura 64 - Imagem de MEV da amostra FAU-110-24-0.	74
Figura 65 - Imagem de MEV e histograma de frequência da amostra FAU-110-24-1.	74
Figura 66 - Distribuição de acidez total com tempo de cristalização para amostras sintetizadas a 100°C.	77
Figura 67 - Distribuição de acidez total com CTABr para amostras sintetizadas a 100°C.	77
Figura 68 - Curva de dessorção de amônia à temperatura programada das amostras FAU sintetizadas a 100° C por 16 horas.	78
Figura 69 - Curva de dessorção de amônia à temperatura programada das amostras FAU sintetizadas a 100° C por 24 horas.	78
Figura 70 - Curva de dessorção de amônia à temperatura programada das amostras FAU sintetizadas a 100° C por 48 horas.	79
Figura 71 - Curva de dessorção de amônia à temperatura programada das amostras FAU sintetizadas a 100° C por 72 horas.	79
Figura 72 - Curva de dessorção de amônia à temperatura programada das amostras FAU sintetizadas a 110° C por 16 horas (esquerda) e 24 horas (direita).	80
Figura 73 - Curva de dessorção de amônia à temperatura programada das amostras FAU sintetizadas a 110° C por 48 horas e 72 horas.	80
Figura 74 - Difratoograma da amostra FAU-100-24-0 após ser submetida ao teste catalítico (TC).	81
Figura 75 - Planilha de cálculos para síntese de FAU.	92
Figura 76 - Difratoogramas de raios X das amostras sintetizadas a 100°C com 24 h de cristalização ao passarem por dois processos de troca iônica.	93
Figura 77 - Difratoogramas de raios X das amostras sintetizadas a 100°C com 48 h de cristalização ao passarem por dois processos de troca iônica.	94
Figura 78 - Difratoogramas de raios X das amostras sintetizadas a 100°C com 72 h de cristalização ao passarem por dois processos de troca iônica.	94

Figura 79 - Difratoograma de raios X do silício metálico.	95
Figura 80 - Difratoograma de raios X do CTABr.	95
Figura 81 - Distribuição de poros pelo método BJH em escala normal para amostras sintetizadas por 16 horas a 100°C.....	96
Figura 82 - Distribuição de poros pelo método BJH em escala normal para amostras sintetizadas por 24 horas a 100°C.....	97
Figura 83 - Distribuição de poros pelo método BJH em escala normal para amostras sintetizadas por 48 horas a 100°C.....	98
Figura 84 - Distribuição de poros pelo método BJH em escala normal para amostras sintetizadas por 72 horas a 100°C.....	99
Figura 85 - Distribuição de poros pelo método BJH em escala normal para amostras sintetizadas por 16 horas a 110°C.....	100
Figura 86 - Distribuição de poros pelo método BJH em escala normal para amostras sintetizadas por 24 horas a 110°C.....	100
Figura 87 - Distribuição de poros pelo método BJH em escala normal para amostras sintetizadas por 48 e 72 horas a 110°C.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados obtidos pela utilização de TPHAC na síntese de zeólita Y (QAMAR et al., 2016).	28
Tabela 2 - Resultados obtidos para geração de mesoporos através de remoção de cátions. Adaptado de (LEE; KIM; CHOI, 2013).	29
Tabela 3 - Reagentes utilizados na síntese de FAU mesoporosa	30
Tabela 4 - Amostras de FAU sintetizadas a 100°C.	32
Tabela 5 - Amostras de FAU sintetizadas a 110°C.	33
Tabela 6 - Amostras de FAU sintetizadas a 150°C.	34
Tabela 7 - Parâmetro de cela unitária e tamanho de cristais para amostras sintetizadas a 100°C.	55
Tabela 8 - Parâmetro de cela unitária e tamanho de cristais para amostras sintetizadas a 110°C.	56
Tabela 9 - Composição química das amostras sintetizadas a 100°C.	57
Tabela 10 - Valores de área dos picos de RMN de ²⁹ Si e razão molar Si/Al de rede calculada a partir destes. ..	60
Tabela 11 - Quantificação dos átomos de alumínio por MAS RMN ²⁷ Al	62
Tabela 12 - Propriedades texturais das amostras obtidas a 100°C	66
Tabela 13 - Propriedades texturais das amostras obtidas a 110°C	67
Tabela 14 - Resultados da acidez total por TPD-NH ₃ para as amostras de FAU sintetizadas a 100°C.	75
Tabela 15 - Resultado da acidez total por TPD-NH ₃ para as amostras de FAU sintetizadas a 110°C.	76
Tabela 16 - Massa de reagentes utilizados na síntese de FAU	92

LISTA DE ABREVIACOES

- AFR – Alumínio extra-rede;
- BET - Método de Brunauer-Emmet-Teller;
- BJH - Modelo de Barrett, Joyner e Halenda;
- CTABr - Brometo de hexadeciltrimetilamônio;
- DRX - Difroo de raios-X;
- EFAI – Alumínio extra-rede (*Extra framework Aluminium*);
- FAU – Zeólita faujasita;
- FRX - Fluorescência de raios-X;
- FTIR - Espectroscopia de Absorção no Infra-Vermelho (FTIR)
- FWHM - Largura  meia altura do pico (*full width at half maximum*);
- IV – Infra-vermelho;
- IZA - Associação Internacional de Zeólitas (*International Zeolite Association*);
- GIS – Zeólita P;
- MEV - Microscopia eletrônica de varredura;
- RMN - Ressonância nuclear magnética;
- SOD – Zeólita sodalita;
- TAAOH - Hidróxido de tetraalquilamnio
- TBAOH – Hidróxido de tetrabutilamnio;
- TEOS – Tetra-etil-orto-silicato;
- TMABr – Brometo de tetrametilamnio;
- TMAOH – Hidróxido de tetrametilamnio;
- TPD - Dessorção de amônia a temperatura programada;
- TPHAC - Cloreto de [3- (trimetoxisilil) propil] hexadecildimetil-amônio;
- TPOAC – Cloreto de [3- (trimetoxisilil) propil] octadecildimetil-amônio;
- TPAOH – Hidróxido de tetrapropilamônio.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
	2.1 Zeólita	3
	2.1.1 Principais características	6
	2.2 Zeólita Tipo FAU	7
	2.2.1 Característica Estrutural	8
	2.2.2 Posição dos cátions na zeólita FAU	11
	2.2.3 Troca iônica, acidez e basicidade.....	12
	2.3 Processo de Estabilização em Zeólita	14
	2.3.1 Desaluminização por Tratamento Hidrotérmico	14
	2.3.1.1 Alumínio fora da rede cristalina (AFR)	16
	2.3.2 Desaluminização por tratamento combinado	17
	2.4 Síntese de Zeólita	19
	2.5 Síntese de Zeólita Nanométrica	20
	2.7 Mesoporosidade	23
	2.7.1 Método <i>top-down</i>	23
	2.7.2 Método <i>bottom-up</i>	24
	2.7.2.1 Hard template	24
	2.7.2.2 Soft template	25
	2.8 Síntese de Zeólita FAU Mesoporosa	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
	3.1 Síntese Hidrotérmica de Zeólita FAU Mesoporosa	30
	3.2 Troca Iônica	34
	3.3 Calcinação	35
	3.4 Caracterização	35
	3.4.1 Difração de raios X (DRX)	35
	3.4.2 Fluorescência de raios X (FRX).....	37
	3.4.3 Adsorção de nitrogênio	37
	3.4.4 Dessorção de NH ₃ à temperatura programada (TPD-NH ₃)	39
	3.4.5 Espectroscopia de Absorção no Infra-Vermelho (FTIR)	40
	3.4.6 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	40
	3.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	41
	3.5 Avaliação Catalítica	41
	3.5.1 Craqueamento do n-heptano	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
	4.1 Difratomia de Raios X (DRX)	43
	4.1.1 Amostras sintetizadas a 100°C.....	43
	4.1.2 Amostras sintetizadas a 110°C.....	49

4.1.3 Amostras sintetizadas a 150°C.....	51
4.1.4 Cella unitária e tamanho dos cristais.....	53
4.2. Fluorescência de Raios-X (FRX)	57
4.3 Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹Si e ²⁷Al	58
4.3.1 RMN de ²⁹ Si.....	58
4.3.2 RMN de ²⁷ Al.....	60
4.4 Espectroscopia de Absorção no Infra Vermelho	62
4.5 Adsorção de Nitrogênio.....	64
4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	72
4.7 Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (TPD-NH₃).....	74
4.8 Avaliação Catalítica	80
5 CONCLUSÕES	82
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
7 REFERÊNCIAS.....	84
APÊNDICE A	92
APÊNDICE B	93
APÊNDICE C	95
APÊNDICE D.....	96

OBJETIVOS

Este presente trabalho tem como objetivo geral estudar da síntese hidrotérmica de faujasita mesoporosa através de síntese direta utilizando surfactante como *soft template*.

Para atingir o objetivo geral, o trabalho foi estruturado nos objetivos específicos a seguir:

- Estudar da composição do gel de síntese;
- Estudar do tempo de cristalização;
- Estudar da temperatura de cristalização;
- Estudar da influência da troca iônica;
- Caracterizar os produtos finais através de difração de raios-X, isotermas de N₂, dessorção de amônia a temperatura programada (TPD), espectroscopia de absorção no infra-vermelho (FTIR), ressonância nuclear magnética (RMN), microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios-X (FRX) e avaliação catalítica pela reação de craqueamento do n-heptano.

1 INTRODUÇÃO

A catálise homogênea apresenta alta seletividade e atividade, porém a dificuldade para separação dos produtos e recuperação do catalisador torna-se um problema. A superação surgiu com o desenvolvimento e uso da catálise heterogênea; quando o catalisador e o meio reacional estão em fases distintas e a reação ocorre na interface. Em 1949, Breck e Milton sintetizaram a zeólita A e, posteriormente, as zeólitas sintéticas com estrutura faujasita (X e Y), desenvolvendo assim, um método barato e seguro para síntese de novos materiais. Devido suas propriedades evidentes: microporosidade, reatividade e seletividade, as zeólitas melhoraram os processos industriais, pois possibilitam maior proteção ambiental, fácil separação, lucro econômico devido ao menor uso de energia, redução de subprodutos e menor produção de sais e resíduos (SARAIVA *et. al.*, 2014; MILTON, 1989).

Atualmente, as zeólitas são aplicadas em diversos processos tais como; separação de gás e polimerização, como catalisador em reações com moléculas orgânicas, sendo as mais importantes craqueamento catalítico, isomerização e síntese de hidrocarbonetos. Todavia, seu maior uso industrial deve-se a sua propriedade de troca-iônica, sendo empregada na fabricação de detergentes e sabões e, é capaz ainda, de remover íons radioativos de água contaminada, como demonstrado no acidente industrial de Chernobyl (COLELLA, 2005). Devido à alta competitividade industrial e a busca incessante por qualidade, o número de estruturas zeolíticas conhecidas saltou de 27 em 1969 para 179 em 2016. O aumento do número de patentes foi bem mais expressivo, passando de 2.900 em 1969 para 23.400 em 1999. (AUERBACH *et al.*, 2003).

Em 2014, o mercado global de zeólitas foi avaliado economicamente em 3,5 bilhões de dólares e foi produzido um volume de 3.000 tons. A projeção é que haja um aumento progressivo desses valores até 2020, como mostrado na Figura 1 (MARKET RESEARCH STORE, 2015). Estima-se que 27% do volume total de zeólita utilizada comercialmente seja aplicada como catalisador. Deste montante, aproximadamente 95% ocorre na forma de consumo de zeólita Y em unidades de FCC (YILMAZ; MÜLLER, 2009).



Figura 1 - Projeção do mercado global de zeólita, 2014 - 2020. Fonte: Disponível em <<http://www.marketresearchstore.com/news/global-zeolite-market-140>>.

O processo de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) é uma das etapas mais importantes de uma refinaria. A unidade de FCC é responsável por refino; converter frações pesadas advindas da destilação do petróleo (gasóleo e resíduos) em frações mais leves com maior valor agregado, como a gasolina. A otimização mais significativa desse processo ocorreu em 1962 com a incorporação de zeólita na estrutura de sílica-alumina (PAVOL, 2011). Várias reações ocorrem durante o craqueamento catalítico, tais como: isomerização, desidrogenação, transalquilação, quebra de cadeia lateral e a transferência de hidrogênio. Esta última é responsável pela redistribuição de hidrogênio entre um hidrocarboneto saturado e um insaturado, exemplificado em uma reação entre olefinas e naftenos originando parafinas e aromáticos. A utilização de zeólita Y acelera a produção de parafinas e aromáticos devido à localização de seus sítios ácidos. Esses dois produtos são menos reativos do que olefinas e naftenos e, por conseguinte, há um favorecimento para produção de gasolina (VERMEIREN; GILSON, 2009).

As zeólitas sintéticas Y e X são isoestruturais do mineral faujasita, apresentando estrutura cúbica de face centrada, sistema de poros em três dimensões e uma supercavidade. Diferem-se apenas na razão molar silício alumínio, a qual é responsável pelas propriedades características de cada uma das zeólitas. A zeólita Y ($\text{Si/Al} > 1,5$) é o componente ativo do catalisador de FCC, sendo incorporada à matriz ativa (alumina). A matriz ativa é a responsável por proceder o primeiro craqueamento. Deste modo, é rapidamente envenenada devido deposição de coque. O craqueamento posterior ocorre pelos aditivos zeolíticos, os quais só conseguem craquear o produto do primeiro craqueamento devido aos seus poros pequenos (CORMA; MARTINEZ-TRIGUERO, 1997). Já a zeólita X ($1 < \text{Si/Al} < 1,5$) tem ampla utilização. Industrialmente, é mais utilizada como adsorventes de moléculas orgânicas grandes, como n-decil-benzeno ($\text{C}_{16}\text{H}_{26}$) e 6-decil-1,2,3,4 – tetrahidronaftaleno ($\text{C}_{20}\text{H}_{32}$) (BRECK, 1974), também é empregada como hospedeiros fotoquímicos (CASTAGNOLA; DUTTA, 1998), como agentes antimicrobianos na área médica (KWAKYE-AWUAH *et al.*, 2008; TEKIN; BAC, 2016) e é utilizada ainda para encapsular moléculas de fragrância para indústria de cosmético (TEKIN *et al.*, 2015).

A geração de mesoporos na zeólita faujasita torna-se importante para melhorar problemas de adsorção e difusão, aumentando assim, o rendimento dos processos de craqueamento catalítico e adsorção. O principal método para criação de mesoporos estudado atualmente são os métodos de *bottom-up*, o qual consiste na utilização de um *hard* ou *soft template*. A síntese de zeólitas na escala nanométrica além de melhorar as propriedades texturais, como o aumento da área superficial externa, também cria mesoporos inter cristalinos, apresentando menos problemas de difusão quando comparados a zeólitas na escala micrométrica (CHAVES; PASTORE; CARDOSO, 2012).

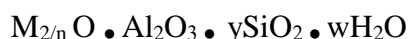
Neste trabalho será estudado a geração de mesoporos em zeólita tipo faujasita por síntese hidrotérmica direta por meio da utilização do surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTABr) como *soft template*. Este trabalho é uma continuação da linha de pesquisa desenvolvida no Laboratório de Catálise da UFRRJ. Lopes (2016) estudou a geração de mesoporos na zeólita mordenita através da utilização de *hard templates* e Santos (2016) incorporou mesoporos na zeólita mordenita utilizando surfactante como *soft template* através do método de conversão assistida por vapor.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Zeólita

Zeólitas são sólidos microporosos que agem como peneiras a nível molecular. A descoberta da primeira zeólita ocorreu em 1756 pelo mineralogista sueco *Axel F. Cronstedt*, que encontrou e estudou as propriedades do mineral estilbita. Ele nomeou o material de zeólita após estudar suas propriedades quando submetidas a aquecimento. O termo zeólita é proveniente de duas palavras gregas; “zeo e lithos”, que significa pedra que ferve (FLANIGEN, 2001).

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com elementos do grupo IA e IIA da tabela periódica, como sódio e potássio. Podem ser representadas quimicamente pela fórmula empírica:



onde; n: valência do cátion M;

y: varia de 2 a 10;

w: representa a água contida nos poros da zeólita (BRECK, 1984).

As unidades de construção básicas de zeólitas são tetraedros formados por SiO_4 e AlO_4 . Os tetraedros são unidos pela ligação de átomos de oxigênios comuns, resultando em uma macromolécula inorgânica de estrutura tridimensional, demonstrada na Figura 2 a seguir. Esse princípio de construção gera uma carga negativa proveniente da carga residual do alumínio, que se encontra tetra-coordenado. Essa carga desbalanceada é compensada pela presença de cátions metálicos, como apresentado na Figura 3 (WEITKAMP, 2000).

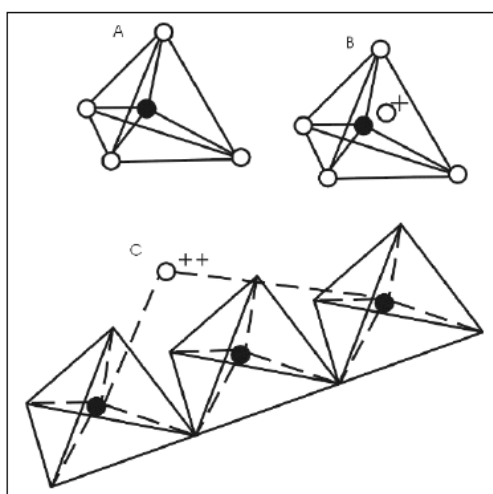


Figura 2 - Unidades estruturais básicas das zeólitas. A é um tetraedro com um átomo de silício no centro e átomos de oxigênio nos vértices; B é um tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al; e C é um átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro (RESENDE; MONTE; PAIVA, 1995).

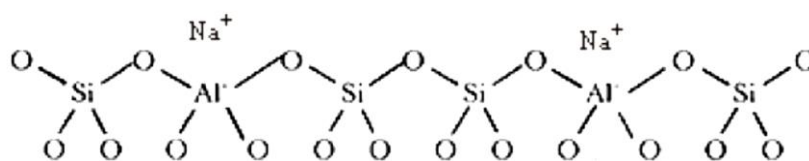
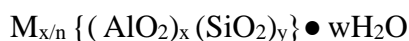


Figura 3 - Estrutura zeolítica compensada pela presença de cátions metálicos (Na^+). Adaptado de GRECCO *et al.* (2013).

A estrutura da rede cristalina das zeólitas contém canais, espaços interconectados e/ou cavidades com dimensões de 0,2 até 1 nm, os quais são ocupados por pequenos cátions e moléculas de água. Os cátions são móveis e podem passar por troca iônica e, a água, pode ser removida reversivelmente pela aplicação de calor, deixando intacta a estrutura cristalina. A fórmula estrutural de uma zeólita é baseada na cela unitária cristalográfica; a menor unidade da estrutura, representada por:



onde n é a valência do cátion M ; w designa o número de moléculas de água e, x e y representam o número de tetraedros de alumínio e silício, respectivamente, por cela unitária. Pela regra de *Löwenstein*, é impossibilitada a existência de dois tetraedros de alumínio (Al-O-Al) ligados continuamente, ou seja, toda zeólita apresenta $\text{SAR} \geq 1$ (LOEWENSTEIN, 1954). Normalmente, y/x situa-se entre valores de 1-5. Quando essa fração se encontra entre 10-100, a zeólita é designada como tendo alto teor de sílica (BRECK, 1984).

Peneiras moleculares formadas por silício-alumínio apresentam dois tipos de estruturas de poros; uma fornece um sistema de poros internos composto por espaços vazios e interligados do tipo gaiola e, a outra, fornece um sistema de canais uniformes, que podem ser uni, bi ou tridimensionais, sendo que quanto maior a dimensão, mais rápido será a difusão intracristalina quando submetido a aplicações catalíticas. A Figura 4 ilustra a estrutura de quatro tipos de zeólitas selecionadas pelos seus respectivos sistemas e dimensões de poros (FLANIGEN, 2001).

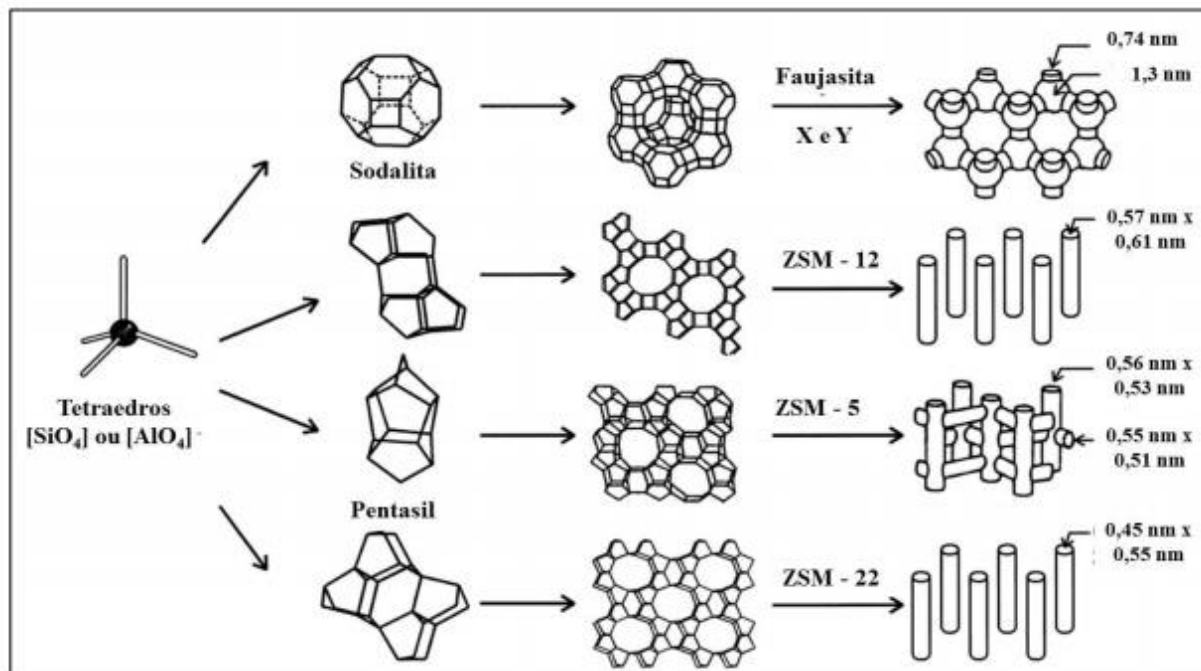


Figura 4 - Estruturas selecionadas de quarto tipo de zeólitas (de cima para baixo: zeo X,Y; zeo ZSM-12, zeo ZSM-5 e zeo ZSM-22) e seus sistemas de microporos e dimensões. Fonte: adaptado de (WEITKAMP, 2000).

As zeólitas apresentam uma distribuição uniforme de diâmetro de poros e a largura destes são compatíveis com dimensões moleculares. Isso torna esse catalisador mais eficaz quando comparado a outros sólidos catalíticos (WEITKAMP, 2000). Por definição da IUPAC (1971), os catalisadores sólidos são divididos em três classes de acordo com seu diâmetro de poro (d_p), sendo essas:

- Microporos: $2,0 \text{ nm} \geq d_p$,
- Mesoporos: $2,0 \text{ nm} < d_p \leq 50 \text{ nm}$,
- Macroporos: $d_p > 50 \text{ nm}$.

As zeólitas são materiais originalmente microporosos. A disposição do poro, o diâmetro do mesmo e sua dimensão no espaço geram um conjunto de combinações que afetam diretamente uma das principais características de uma zeólita; a seletividade de forma em uma reação. Três tipos de seletividade de forma são encontrados em uma zeólita, sendo estas: seletividade de reagente – ocorre quando algumas moléculas do reagente são muito largas para serem difundidas pelos poros; seletividade de produto – acontece quando o produto formado é muito volumoso para ser difundido para fora do poro; seletividade de estado de transição - advém de certas reações que são impossibilitadas de ocorrer, pois o estado de transição correspondente requer um espaço maior do que o disponível nas cavidades (CSICSERY, 1986). A Figura 5 ilustra os tipos de seletividade existentes em uma zeólita.

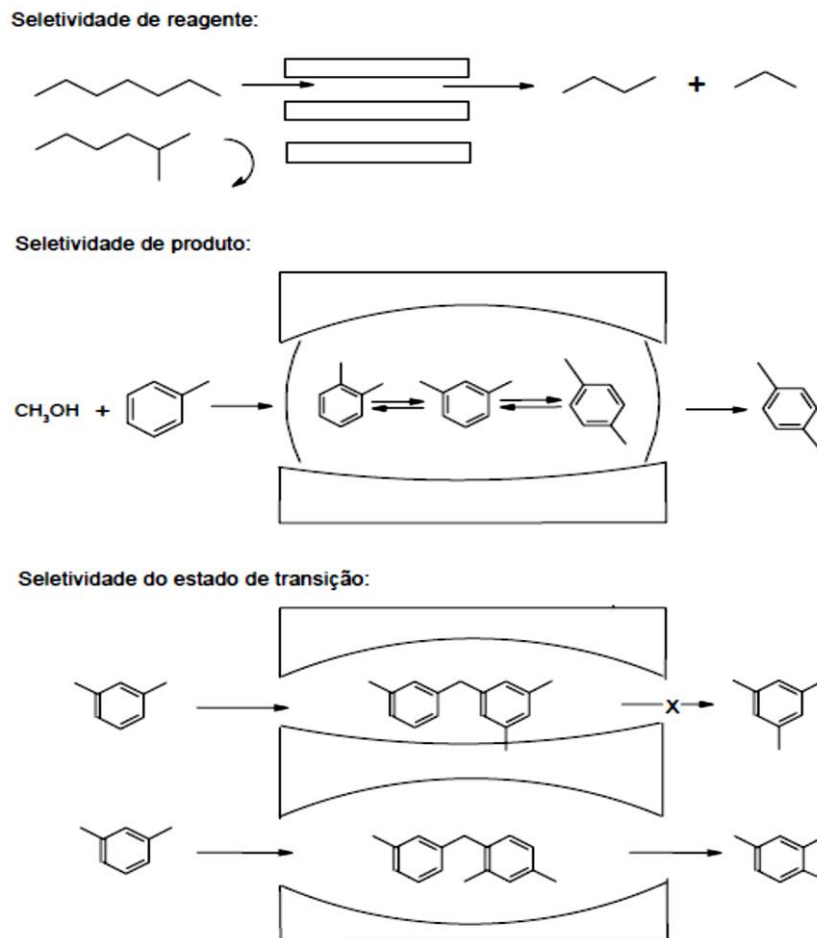


Figura 5 - Tipos de seletividade existentes em zeólitas. Fonte: (CSICSEY, 1986)

2.1.1 Principais características

A seletividade de forma de zeólitas permitiu seu uso como peneira molecular, todavia outras propriedades singulares consagraram essa classe catalítica industrialmente. Tais características são (VERMEIREN; GILSON, 2009):

- Sua elevada acidez ou leve basicidade pode ser ajustadas facilmente;
- Sua estrutura resiste ou se ajusta a altas temperaturas (400° - 800° c), permitindo a sua utilização em condições severas como processo de regeneração com a combustão do coque depositado;
- O seu sistema de poros em 1, 2 ou 3 direções permite uma otimização do tráfico molecular;
- Não são corrosivos, não são tóxicos, tendo um caráter " verde ";
- Têm uma ampla gama de composição (razão Si /Al) e as suas propriedades podem ser ajustadas também por troca iônica;

- O tamanho do cristal em cada estrutura pode ser ajustado de 0,1 – 5 μm , permitindo um controle preciso na acessibilidade dos poros;
- Uma grande variedade de estruturas estão disponíveis para aplicações.

A Associação Internacional de Zeólitas (IZA) tem registrado 179 estruturas diferentes de peneiras moleculares microporosas. Das 179, somente 18 são utilizadas comercialmente. Cada estrutura é designada por três letras maiúsculas (IZA; 2016). A Figura 6 apresenta as estruturas classificadas pela IZA.

ABW	ACO	AEI	AEL	AEN	AEI	AFG	AFI	AFN	AFO	AFR	AFS
AFT	AFX	AFY	AHT	ANA	APC	APD	AST	ASV	ATN	ATO	ATS
ATT	ATV	AWO	AWW	BCT	*BEA	BEC	BIK	BOG	BPH	BRE	CAN
CAS	CDO	CFI	CGF	CGS	<i>CHA</i>	-CHI	-CLO	CON	CZP	DAC	DDR
DFO	DFT	DOH	DON	EAB	<i>EDI</i>	EMT	EON	EPI	ERI	ESV	ETR
EUO	EZT	FAR	FAU	FER	FRA	<i>GIS</i>	GIU	GME	GON	GOO	<i>HEU</i>
IFR	IHW	IMF	ISV	ITE	ITH	ITW	IWR	IWV	IWW	JBW	KFI
LAU	LEV	LIO	-LIT	LOS	LOV	LTA	LTL	LTN	MAR	MAZ	MEI
MEL	MEP	<i>MER</i>	MFI	MFS	MON	MOR	MOZ	MSE	MSO	MTF	MTN
MTT	MTW	MWW	NAB	NAT	NES	NON	NPO	NSI	OBW	OF	OSI
OSO	OWE	-PAR	PAU	PHI	PON	RHO	-RON	RRO	RSN	RTE	RTH
RUT	RWR	RWY	SAO	SAS	SAT	SAV	SBE	SBN	SBS	SBT	SFE
SFF	SFG	SFH	SFN	SFO	SGT	SIV	SOD	SOS	SSF	SSY	STF
STI	*STO	STT	SZR	TER	THO	TOL	TON	TSC	TUN	UEI	UFI
UOZ	USI	UTL	VET	VFI	VNI	VSV	WEI	-WEN	YUG	ZON	

Figura 6 - Estruturas zeolíticas registradas pela Associação Internacional de zeólitas. As estruturas em negrito são utilizadas como catalisadores e as estruturas em itálico como adsorventes. Fonte: disponível em <<http://www.iza-structure.org/databases/>>, 2016.

Das 18 estruturas utilizadas industrialmente, as que mais se sobressaem são: zeólita A, zeólita Y, ZSM-5 e Mordenita (MASTERS; MASCHMEYER, 2011).

2.2 Zeólita Tipo FAU

A zeólita natural faujasita é isoestrutural das zeólitas sintéticas X e Y. A zeólita X foi sintetizada pela primeira vez na forma sódica em 1949 por Barrer e Milton. Em 1954, o cientista Breck sintetizou e patenteou a zeólita Y. O mineral faujasita foi descoberto em 1844 por mineralogistas franceses e a única diferença entra a zeólita natural e a artificial é a composição de rede. A zeólita natural apresenta composição de rede variável, já a zeólita X apresenta uma razão Si/Al entre 1 - 1,5 e a zeólita Y apresenta entre 1,5 – 3 (WRIGHT; RUPERT; GRANQUIST, 1968).

A zeólita X apresenta uma maior capacidade de troca catiônica devido a maior presença de átomos de alumínio, podendo este variar de 77 a 96 íons por célula unitária. Já na zeólita Y, os números de íons de alumínio por célula unitária variam de 48 a 76. Desta forma, a maior quantidade de silício presente na estrutura da Y resulta em uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica (JUNIOR; NEVES; ANGÉLICA, 2015, BRECK, 1974).

O maior número de átomos de alumínio na estrutura da zeólita X confere ainda, maior quantidade e força de sítios com propriedades básicas (VICENTE; LIMA; CARDOSO, 2016). Cada átomo de alumínio introduz uma carga negativa na estrutura, a qual é compensada por um cátion alcalino. A carga, tamanho e localização do cátion de compensação influencia significativamente nas características da zeólita, pois o oxigênio estrutural quando adjacente a um cátion alcalino age como um sítio básico (SAMOILOVA *et al.*, 2000). Uma vez que a zeólita Y apresenta maior quantidade de silício, esta possui caráter ácido.

2.2.1 Característica Estrutural

A estrutura faujasita é composta primeiramente pela construção de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , denominados de unidade primária. Deste modo, a cela unitária da zeólita Y e X é composta por 192 dos tetraedros citados acima. O segundo passo é a formação de anéis de 6 membros através das unidades primárias. A última etapa é a construção da unidade sodalita, que é formada pela combinação de anéis de 4 e 6 membros. A fórmula química da zeólita Y pode ser expressa como $\text{Na}_{56} [(\text{AlO}_2)_{56} (\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250 \text{H}_2\text{O}$ e da zeólita X como $\text{Na}_{86} [(\text{AlO}_2)_{86} (\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264 \text{H}_2\text{O}$ (LUTZ, 2014; BOSSMANN *et al.*, 2003, BRECK, 1974). A Figura 7 esquematiza o processo de construção da zeólita FAU.

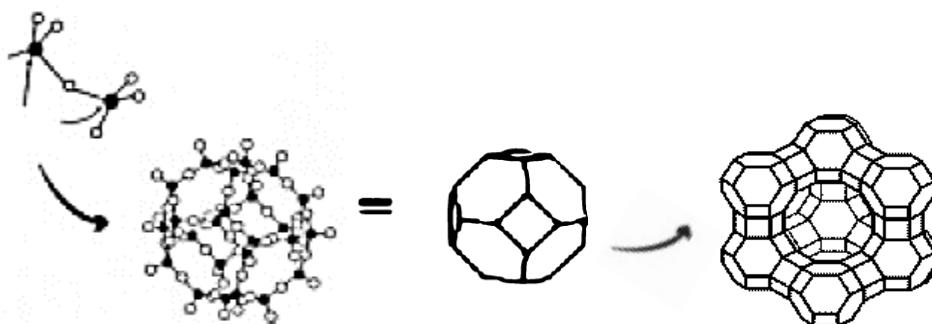


Figura 7- Gênese da estrutura FAU a partir de tetraedros de TO_4 . Adaptado de (LUNA; SCHUCHARDT, 2001)

As zeólitas X e Y apresentam canais dispostos em um sistema tridimensional. A unidade sodalita apresenta poros com diâmetro interno da ordem de $6,6 \text{ \AA}$ (cavidade sodalita) e cada anel com 6 átomos de oxigênio em sua estrutura possui um diâmetro da ordem de $2,6 \text{ \AA}$, como ilustrado na Figura 8. Os anéis de 12 membros formados pela união das faces hexagonais das estruturas sodalitas dá origem a canais com diâmetro de $7,4 \text{ \AA}$, demonstrado na Figura 9. As disposições desses anéis formam as supercavidades (cavidades α) com diâmetro de 13 \AA aproximadamente. Cada cela unitária é composta por 8 cavidades sodalitas e 1 supercavidade, originando, deste modo, uma estrutura aberta com porosidade de 51%. A Figura 10 apresenta a cela unitária de uma zeólita Y e X (SEO *et al.*, 2007).

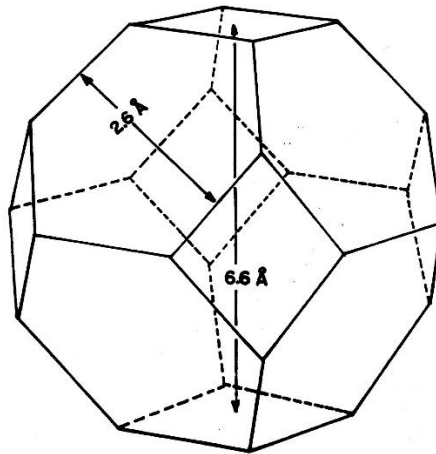


Figura 8 - Unidade sodalita com diâmetros evidenciados (Gomes, 1992).

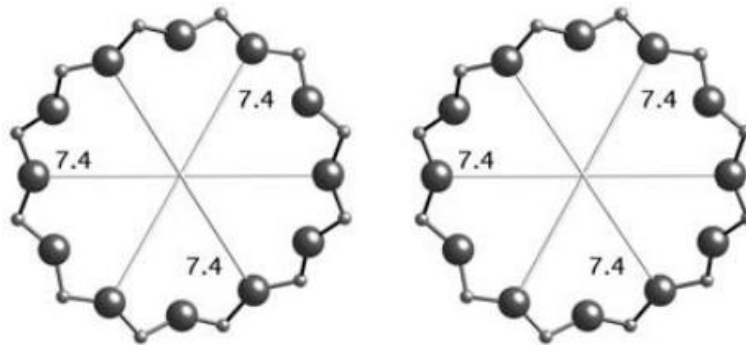


Figura 9 - Diâmetro de anéis de 12 membros visto no plano 111. Fonte: disponível em <<http://www.iza-structure.org/databases/>> 2016.

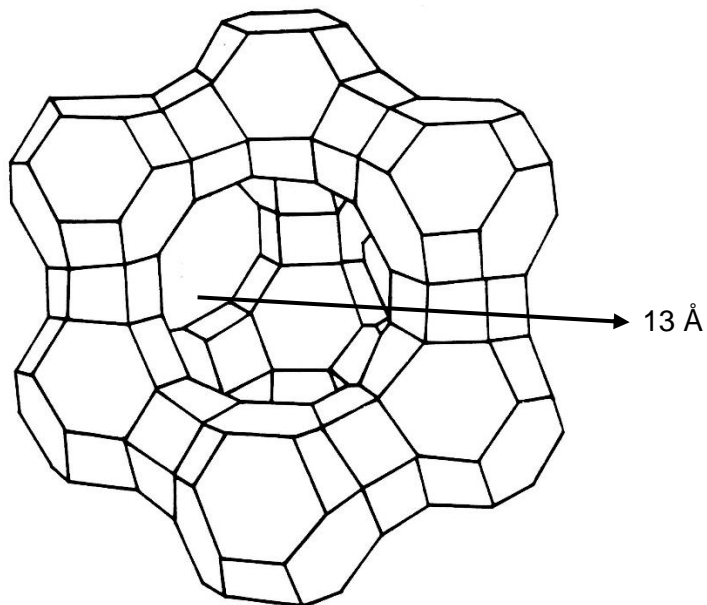


Figura 10 - Cella unitária da zeólita Y e X. Adaptado de Gomes (1992).

A zeólita FAU apresenta estrutura cúbica de face centrada e o parâmetro de cela unitária (a_0) diminui com o aumento da relação molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR), devido a mudança de raio atômico do átomo T no centro do tetraedro, existindo uma relação linear entre a_0 e o teor de alumínio. Deste modo, o parâmetro de cela pode variar de 25,0 a 24,18 Å, pois os comprimentos de ligações entre Al-O e Si-O são diferentes, sendo estes valores 1,74 Å e 1,60 Å respectivamente (HRILJAC *et al.*, 1993).

A relação entre silício e alumínio intra-reticular pode ser correlacionada empiricamente pelo número de alumínios por cela unitária (N_{Al}) com o parâmetro de cela (a_0), com um erro estimado em torno de $\pm 0,0005$. Essa equação foi proposta pelos cientistas Breck e Flanigen. Tendo em vista que a soma total de átomos de alumínio e de silício devem somar 192, a equação resulta em (Gomes,1992):

$$N_{\text{Al}} = 115,2 * (a_0 - 24,191) \quad (\text{Eq. 1})$$

Outro fator que influencia a estrutura é a posição ocupada pelo átomo de oxigênio, o qual pode estar disposto em quatro maneiras diferentes. A Figura 11 apresenta as 4 possibilidades, sendo estas: (SEO *et al.*, 2007):

O₁: oxigênio que faz a ligação entre duas unidades sodalitas;

O₂: oxigênio que está conectado com um prisma hexagonal e pertence também, a um hexagonal “livre”;

O₃: oxigênio que conecta um anel hexagonal com um anel quadrado;

O₄: oxigênio que pertence a um anel hexagonal “livre” e também se conecta a um anel quadrado.

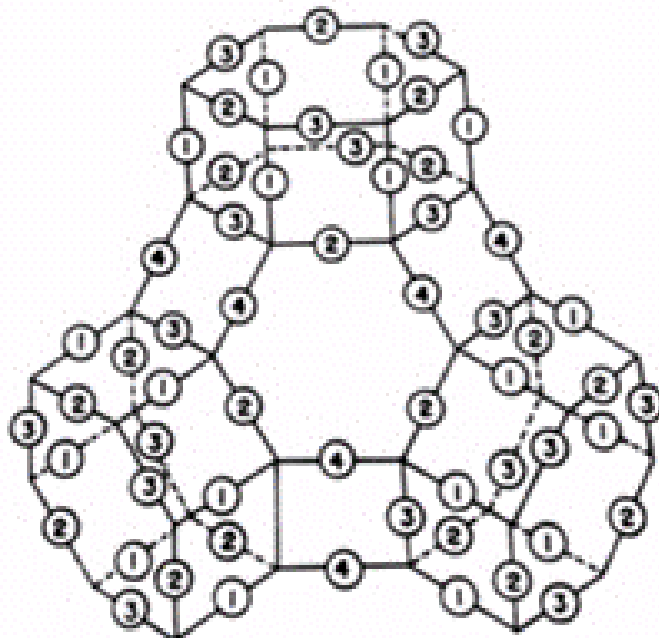


Figura 11 - Íons oxigênio presentes na estrutura da zeólita faujasita (GOMES, 1992).

2.2.2 Posição dos cátions na zeólita FAU

Os cátions de compensação na estrutura da zeólita Y e X são responsáveis por neutralizar a carga negativa oriunda dos átomos de alumínio que se encontram tetra-coordenados após serem conectados aos tetraedros de silício, formando os aluminossilicatos. Os cátions típicos são os metais alcalinos (IA), metais alcalinos terrosos (IIA) e prótons (H^+), e eles podem ser trocados ao passar pelo processo de troca iônica. Quatro possíveis sítios catiônicos são possíveis dentro da estrutura cristalina, sendo estes relacionados aos diferentes tipos de sítios ocupados pelos átomos de oxigênio. Os lugares ocupados são denominados sítios e podem ser observados na Figura 12. Os sítios são classificados como (SOBRINHO, 1993, VICENTE, 2015):

S (I): cátions localizados no centro de cada prisma hexagonal – As zeólitas X e Y apresentam 1 cátion de sódio em cada um dos 16 prismas hexagonais;

S (I'): sítios localizados dentro de cavidades sodalitas, cercado pelas bases dos prismas hexagonais;

S (II): localizados no eixo que une S (I) e S (I'), situado nas supercavidades – As duas zeólitas possuem 32 cátions de sódio localizados na supercavidade;

S (II'): simétricos aos sítios S (II), todavia dentro da cavidade sodalita.

S (III): Sítios situados na supercavidade próximo aos anéis de quatro membros da cavidade sodalita – A zeólita X tem 38 cátions de sódio nesse sítio, enquanto que a Y apresenta apenas 8 cátions nessa mesma posição.

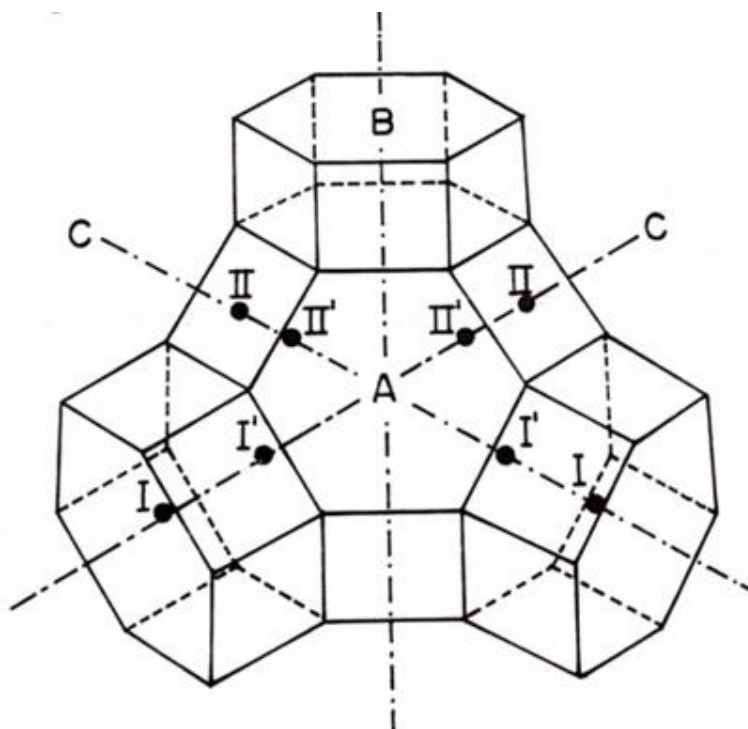


Figura 12 - Posição de sítios catiônicos na estrutura da zeólita Y (GOMES, 1992).

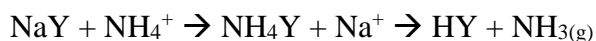
Devido à forte repulsão eletrostática entre os íons, os sítios S (I) e S (I)' nunca são ocupados simultaneamente num mesmo prisma, de forma análoga ocorre com os sítios S(II) e S(II') e, estes encontram-se tri-coordenados aos átomos de oxigênios vizinhos (GIANETTO, 1990).

2.2.3 Troca iônica, acidez e basicidade

Os cátions de compensação, presentes na estrutura de aluminossilicatos com a função de neutralizar as cargas negativas geradas pela união de tetraedros SiO₄ com AlO₄, podem ser trocados por outros cátions de acordo com o tamanho do poro e caráter hidrofílico específico (LUNA; SCHUCHARDT, 2001). Diversos fatores podem influenciar o processo de troca iônica:

- Temperatura;
- Natureza, tamanho e carga do cátion;
- A concentração das espécies catiônicas em solução;
- Anión associado ao cátion em solução;
- Solvente;
- As características estruturais da zeólita a ser trocada.

A zeólita Y é sintetizada frequentemente na forma NaY, todavia nesta forma ela não apresenta atividade catalítica em reações que requerem sítios ácidos. O teor de íons de sódio (Na⁺) em sua estrutura pode variar entre 52-56 íons, distribuídos pelos cinco tipos de sítios relatados no tópico anterior. Para que a zeólita Y se torne ativa, emprega-se o processo de troca iônica, que não causa modificações em sua estrutura. Usualmente, a forma ácida da zeólita Y (HY) é obtida indiretamente ao se proceder a troca com o uso de íons amônio, que após passar por uma decomposição térmica (300° - 400° C) eliminam gás amônia (NH₃), como descrito no esquema abaixo (LUTZ, 2014).



Devido a limitações por efeito estérico, a troca iônica não consegue ser completa. Segundo BARRER *et al.* (1968) somente 70% dos íons Na⁺ podem ser trocados. A célula unitária da zeólita Y contém aproximadamente 270 moléculas de água, a maioria localizada nas grandes cavidades, e 34 cátions de metal alcalino posicionam-se nas mesmas cavidades. Por consequente, os cátions de compensação encontram-se completamente hidratados. Na faujasita hidratada, existem 52 íons de sódio por cela unitária na zeólita Y e 86 íons na zeólita X. Destes, 16 cátions se posicionam dentro dos prismas hexagonais das unidades sodalitas (SI), os quais possuem um diâmetro na ordem de 2,6 Å. Devido a esta posição de difícil acesso, eles não podem ser trocados por íons de Rb, Cs e NH₄. Para que haja a troca desses cátions, é necessária uma nova troca iônica após a calcinação, pois ocorrerá uma migração dos cátions do sítio I para posições mais acessíveis (BARRER *et al.*, 1969; SHERRY, 1966).

Sítios ácidos de *Brønsted* (doadores de prótons) são gerados a cada nova troca pela introdução de íons H^+ após a calcinação. Depois desta etapa, a estrutura da zeólita Y pode ser colapsada ao ser exposta ao ar em temperatura ambiente (T.A.), pois os sítios ácidos de *Brønsted* são convertidos em espécies identificadas como alumínio coordenado octaédricamente, exemplificado na Figura 13. Poucos sítios de *Brønsted* permanecem na HY e um grande número de grupos silanóis são formados (XU *et al.*, 2006).

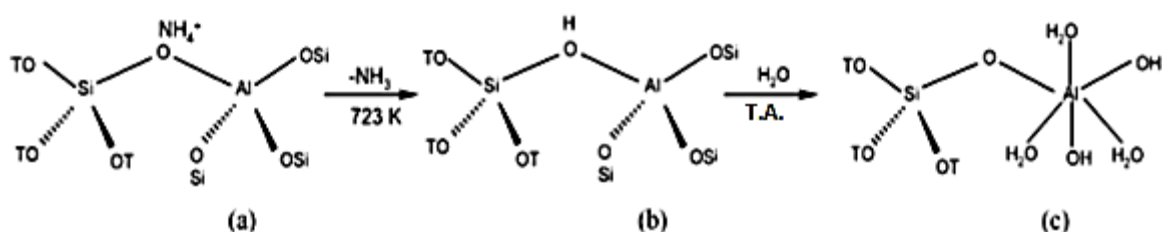


Figura 13 - Estrutura de sítios ácidos de Brønsted durante a ativação e desativação de NH_4Y . (a) NH_4Y ; (b) $[HY]$ formado após remoção de amônia de NH_4Y ; (c) mudança da coordenação de alumínio de tetraédrico para octaédrico pela exposição à temperatura ambiente de NH_4Y calcinado ao ar. Adaptado de (XU *et al.*, 2006)

Xu *et al.* (2006) reverteram a estrutura colapsada da zeólita HY utilizando um tratamento com amônia em temperaturas abaixo de 423 K. A amostra foi calcinada e exposta ao gás amônia antes de ser exposta ao ar ambiente, resultando em uma amostra cristalina denominada $H(NH_3)Y$ com parâmetros de cela unitária recuperados e alto teor de microporos e sítios ácidos de *Brønsted*. Outra forma de evitar o colapso da estrutura HY é estabilizar a zeólita.

Quando a troca iônica é realizada com cátions menos eletronegativos, a basicidade é alcançada. De acordo com o modelo sugerido por Lewis, existem pares conjugados ácido-base. Então, quando a força ácida aumenta, o caráter básico diminui e vice-versa. Desta forma, quanto menor a acidez do cátion de compensação, maior será o caráter básico gerado pelo ânion oxigênio. A propriedade ácida dos cátions de compensação aumenta com a diminuição do raio atômico. Assim, a basicidade aumenta na seguinte sequência para cátions inorgânicos: $Li < Na < K < Rb < Cs$ (VICENTE, 2015).

O caráter básico das zeólitas está relacionado com os ânions oxigênio presentes na estrutura e adjacentes aos cátions de compensação. Assim, o número de sítios básicos é igual ao número de átomos de alumínio na estrutura. O aumento na densidade de ânions tetraédricos TO^4- resulta no aumento de sítios básicos, pois a doação de elétrons é facilitada quando a estrutura da zeólita está mais carregada. Todos os átomos de oxigênio podem apresentar caráter básico, todavia, apenas os átomos pertencentes aos tetraedros de alumínio são realmente básicos (VICENTE, 2015).

Estudos realizados nas zeólitas X e Y mostraram que os átomos de oxigênio pertencentes aos prismas hexagonais com dois átomos de alumínio na posição meta são mais básicos do que os pertencentes aos prismas hexagonais com dois átomos de alumínio na posição para, e estes são mais básicos do que os localizados aos anéis duplos de quatro membros (VAYSSILOV; RÖSCH, 1999).

2.3 Processo de Estabilização em Zeólita

A variação da razão silício/alumínio influencia as propriedades catalíticas de uma zeólita e interfere em seu caráter hidrofílico/hidrofóbico. A hidrólise do alumínio na estrutura da zeólita causa pontos de fragilidade na rede, podendo acarretar no posterior colapso estrutural. Para aumentar a estabilidade térmica do aluminossilicato deve-se aumentar a razão Si/Al retirando alumínio intra-reticular. Todavia, nem toda zeólita sintética preserva sua estrutura e estabilidade após remoção de alguns átomos de alumínio, como exemplo as zeólitas A e X (LUTZ, 2014).

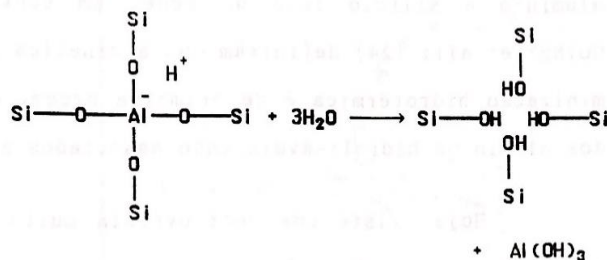
O processo de desaluminização é uma modificação pós-síntese e foi primeiramente descrito em 1960 por Barrer e Makki, que observaram um aumento no SAR da zeólita *clinoptilita* após o tratamento ácido. Kerr mostrou que o uso de agentes complexantes, como EDTA, durante o tratamento ácido aumentava a eficiência da desaluminização da zeólita Y. Já Beyer desenvolveu um processo utilizando SiCl_4 para substituir o alumínio extraído da faujasita Y, preenchendo as vacâncias deixadas pelo alumínio na estrutura. O processo de desaluminização na zeólita Y pode ser dividido em três categorias: desaluminização por tratamento hidrotérmico – método que envolve a calcinação da zeólita Y após troca iônica (NH_4Y), desaluminização por tratamento químico – consiste em reagir diretamente a zeólita com reagentes químicos, como HCl, SiCl_4 , EDTA, em solução ou em fase vapor, e desaluminização por tratamento combinado (FERNANDES, 1992).

2.3.1 Desaluminização por Tratamento Hidrotérmico

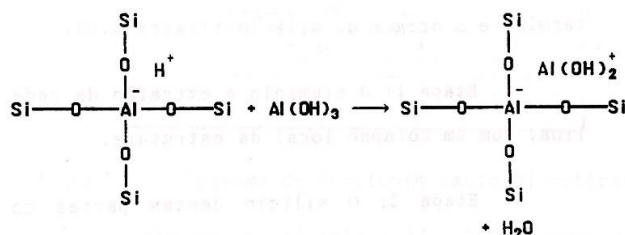
O tratamento de desaluminização hidrotérmico foi desenvolvido em 1968 por McDaniel e Maher, o qual originou uma zeólita Y denominada como ultra-estável (USY). Esse método de desaluminização é o mais utilizado, obtendo-se alta estabilidade térmica e hidrotérmica, baixo tamanho de cela unitária e baixa capacidade de troca iônica, quando comparada com a zeólita Y original (KERR, 1969).

O tratamento hidrotérmico consiste em uma calcinação sob fluxo de vapor ou calcinar a amostra de zeólita ainda molhada (vapor autógeno) sob atmosfera estática. A calcinação pode ser feita em temperaturas variando entre 500 e 870°C, dependendo da composição da amostra. Esse procedimento ocasionará a hidrólise das ligações Al-O-Si existentes na estrutura, retirando da rede cristalina os átomos de alumínio tetraédricos e gerando espécies neutras ou catiônicas que permanecem nas cavidades da zeólita desaluminizada. As vacâncias oriundas da retirada do alumínio podem ser preenchidas por átomos de silício. Quando isto não ocorre o espaço vazio é caracterizado como um ninho hidroxila (SCHERZER, 1978). A Figura 14 exemplifica o procedimento de desaluminização por tratamento hidrotérmico.

Etapa I – O vapor hidrolisa o alumínio.



Etapa II – A alumina retirada pode neutralizar átomos de alumínio na rede, dificultando a remoção contínua.



Etapa III – Com excesso de vapor de água, o silício pode migrar para as vacâncias deixadas pelo alumínio.

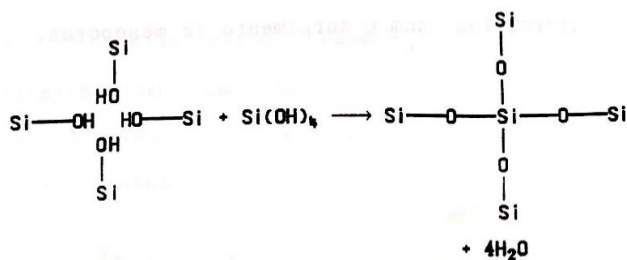
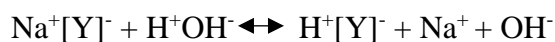


Figura 14 - Procedimento de desaluminização por tratamento hidrotérmico. Adaptado de (WARD, 1970)

O tratamento hidrotérmico é promovido pela formação de prótons “*in situ*” ou pela decomposição térmica de NH_4 íons introduzidos pela troca iônica. Se a etapa de troca iônica não for realizada antes do tratamento de desaluminização, esse procedimento não ocorrerá sob mesmas condições, já que os cátions Na^+ previnem a hidrólise dos átomos de alumínio aos quais estão associados. O sódio irá apenas equilibrar a reação da seguinte forma:



A perda da cristalinidade observada durante o tratamento com vapor significa que a reposição com silício dos espaços vazios deixados pelo alumínio é mais devagar do que o processo de desaluminização. Isso pode ser explicado por duas proposições:

- i) Como a quantidade de água é relativamente pequena, a migração de espécies de silício, as quais estão hidrolisadas, ocorre de forma mais lenta do que a etapa de desaluminização;
- ii) Como a zeólita no começo pode não ter espécies de silício extra-rede, a estabilização da estrutura zeolítica pode não ocorrer inicialmente.

Dessa forma, a estrutura da zeólita pode colapsar devido a geração de inúmeros sítios defeituosos gerados pela remoção de alumínio. Essa destruição da estrutura é necessária para criar espécies de silício extra-rede para estabilizar a zeólita. O colapso da estrutura ocorre nas partes cristalinas, que são as mais ricas em átomo de alumínio. A migração de átomos de silício para os ninhos de hidroxilas gera mesoporos, referente aos locais antes ocupados pelo silício, os quais não são repostos por nenhum outro átomo durante esse tratamento (WANG *et al.*, 1991). A Figura 15 ilustra as etapas enfrentadas pelo silício durante o tratamento hidrotérmico.

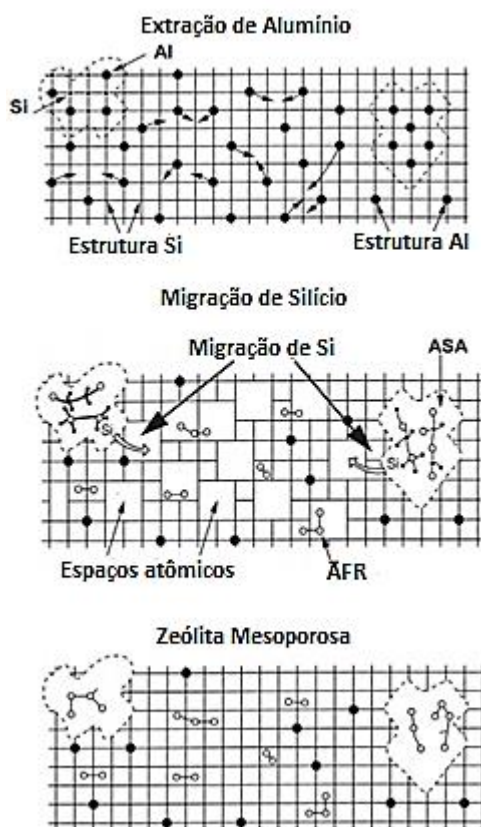


Figura 15 - Mecanismo de formação de mesoporos no processo de desaluminização por tratamento hidrotérmico. Adaptado de (SILAGHI *et al.*, 2014).

Segundo GOMES (1992), após o procedimento hidrotérmico ocorre uma contração da cela unitária, proveniente do menor comprimento das ligações Si-O em relação às ligações Al-O. A relação entre o número de alumínio da rede cristalina N_{Al} com o parâmetro de cela unitária, passa a ser então, para a zeólita USY (ultra estáveis):

$$N_{Al} = 112,4 * (a_0 - 24,233) \quad (\text{Eq. 2})$$

2.3.1.1 Alumínio fora da rede cristalina (AFR)

O tratamento hidrotérmico causa mudanças características na estrutura da zeólita. O alumínio na estrutura é convertido em alumínio fora de rede (AFR) e mesoporos são criados levando a estrutura a uma condição mais amorfa. As mudanças na estrutura ocorrem juntamente com mudanças na concentração de grupos hidroxilas (OH). O número de hidroxilas ao redor

do alumínio em rede diminui, grupos silanóis (Si-OH) são formados nas paredes do mesoporos e o grupo de hidroxilas ligados ao alumínio fora de rede aumenta (LOHSE *et al.*, 1987).

Com o aumento da temperatura durante o tratamento, espécies químicas da água passam a aparecer - OH⁻, H₂O, H₃O⁺, H₅O₂⁺ - e começam a formar interações químicas mais intensas dentro das super cavidades (α) e das cavidades sodalitas (β) da estrutura da HY. Com isso, várias formas de alumínio fora de rede passam a aparecer. O AFR pode estar na forma catiônica: Al₃⁺, AlO⁺, Al(OH)₂⁺ e Al(OH)₂⁺ ou neutra: AlO(OH), Al(OH)₃ e Al₂O₃. A Figura 16 representa algumas espécies de alumínio tetraédrico hidratadas (DIMITRIJEVIC; LUTZ; RITZMANN, 2006).

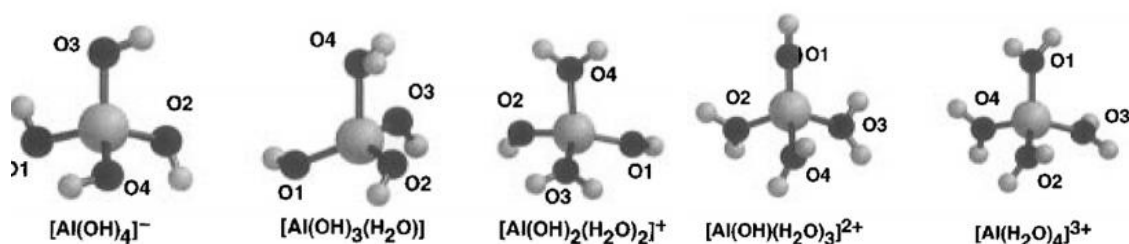


Figura 16 - Estrutura de possíveis tetraedros de alumínio hidratados (SILAGHI *et al.*, 2014).

O alumínio fora da rede permanece concentrado na superfície da zeólita. Sua remoção é possível pelo uso de reagentes como SiCl₄ e (NH₄)₂SiF₆. Amostras desaluminizadas por tratamento hidrotérmico apresentam sítios ácidos fortes. Essa acidez é atribuída ao AFR gerado, responsável pela formação de sítio ácido de Lewis (receptor de elétrons). Outra explicação possível é devido a formação de sílica-alumina amorfa formada nas amostras desaluminizadas com o silício originado do reagente externo, como SiCl₄ (GARRALÓN; CORMA; FORNÉS, 1989). Pode ocorrer ainda, uma interação entre os sítios ácidos de *Brønsted* e *Lewis*, formando sítios super ácidos. Essa super acidez é a responsável pela formação de coque no craqueamento catalítico (ABBOT, 1990; GROTEN; WOJCIECHOWSKI; HUNTERT, 1990). A Figura 17 ilustra o sítio superácido.

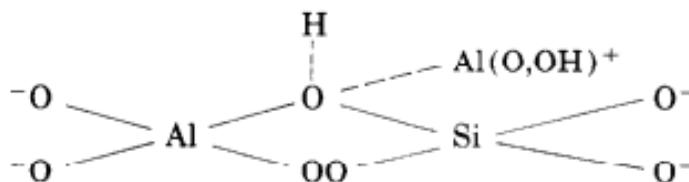


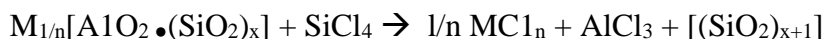
Figura 17 - Sítio superácido (CORMA *et al.*, 1990).

2.3.2 Desaluminização por tratamento combinado

As espécies de alumínio fora de rede formadas durante o estágio inicial de ultra

estabilização são móveis. Quando a duração ou severidade do tratamento hidrotérmico é aumentada, as espécies de AFR migram para a superfície externa da zeólita. Esse alumínio pode ser solubilizado por um tratamento químico, como ácidos minerais, agentes complexantes, bases ou com sais orgânicos. Esse procedimento é denominado tratamento ácido combinado. O volume de mesoporos da zeólita USY aumenta drasticamente quando o alumínio fora de rede é removido por extração ácida (ADDISON *et al.*, 1988).

O método de desaluminização usando SiCl_4 foi introduzido em 1980 por Beyer and Belenykaja. Ele consiste na passagem de vapor de SiCl_4 pela zeólita anidra em elevada temperatura. A reação entre a zeólita e esse reagente segue a seguinte estequiometria:



onde M é o cátion presente na estrutura (BEYER; BELENYKAJA, 1980). A reação pode ser descrita em duas etapas. A primeira consiste na quebra de uma ligação Si-Cl do reagente SiCl_4 . Posteriormente, ocorre uma nova ligação Si-O com o sal de cloreto e acontece uma compensação de cargas do cátion com o ânion liberado. Com o aquecimento contínuo, a etapa seguinte é sucedida. Ela consiste na inserção do átomo de silício na estrutura após a retirada do alumínio, o qual reage com o sal de cloreto e forma um alumínio complexado na forma de AlCl_3 . A Figura 18 esquematiza as etapas de reação ocorridas no processo de desaluminização com SiCl_4 . O número de átomos de alumínio que podem ser trocados por átomos de silício é limitado pelo número de cátions de compensação localizados nas supercavidades (MARTENS; GROBET; JACOBS, 1991).

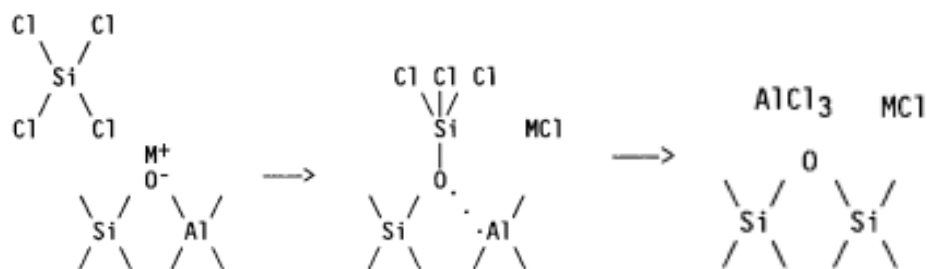


Figura 18 - Etapas da reação de desaluminização com uso de SiCl_4 . Adaptado de (MARTENS *et al.*, 1991).

Corma *et al.* (1990) demonstraram que o uso de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ é eficaz no tratamento de desaluminização de AFR após o tratamento térmico. Por meio de análises de infra-vermelho eles constataram que as bandas associadas ao alumínio fora de rede (3700 e 3600 cm^{-1}) desapareceram após o tratamento e bandas referentes a sítios ácidos fortes (sítios de Brønsted - 3600 e 3525) apareceram. A cela unitária obtida está dentro da faixa aceita para zeólita USY. Outra observação adquirida foi que quanto maior a temperatura utilizada no tratamento hidrotérmico, mais difícil torna-se extrair o AFR, possivelmente pela polimerização de espécies de alumínio fora de rede. Constatou-se ainda que o uso de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ retira toda AFR da zeólita.

O uso de EDTA é reportado em vários trabalhos na literatura. Pesquisas revelaram que esse complexante não afeta a estrutura cristalina e ainda é capaz de aumentar a cristalinidade

devido a retirada de material amorfo formado durante tratamento hidrotérmico. Todavia, ocorre uma queda global da razão Si/Al com tratamento com EDTA, indicando que ocorre uma reinserção de alguma parte do alumínio extra-rede nas cavidades sodalitas ou ocorre a extração de alguns átomos de silício da estrutura. Essa característica também é observada no tratamento alcalino. Já a razão Si/Al na superfície se torna maior, evidenciando que as amostras de alumínio são retiradas da superfície. Isso sugere que a desaluminização com EDTA ocorre no lado de fora do cristal, devido às limitações de difusão, gerando um gradiente de concentração de alumínio (AGUDELO *et al.*, 2014; GOLA *et al.*, 2000; GROSS *et al.*, 1984).

A lixiviação ácida é outra opção bastante utilizada. São utilizados ácidos minerais como HCl, HNO₃, H₂SO₄ e H₃PO₄. A utilização desses reagentes aumenta a mesoporosidade sem afetar a estrutura cristalina. A utilização de HNO₃ mesmo em concentrações baixas, em uma razão molar de 0,12 HNO₃/Al, foi capaz de remover 2/3 de AFR (GOLA *et al.*, 2000). Resultados obtidos pela utilização de HCl mostram que quando a concentração do ácido aumenta, os grupos silanóis ligados a espécies de AFR desaparecem, ao mesmo tempo que os números de Si-OH atribuídos a defeitos estruturais aumenta significativamente, como demonstrado na Figura 19 (JANIN *et al.*, 1991). A desaluminização ácida remove preferencialmente átomos de alumínio da parte amorfa e alumínio ligado a superfície, deixando isolado espécies catiônicas de alumínio. Evidencia-se também, um aumento no número de sítios ácidos de Brønsted ao se proceder uma lixiviação ácida controlada, como com o uso de H₃PO₄, devido a remoção de espécies de alumínio mais próximas da estrutura, as quais produzem átomos de alumínio isolado, e pela remoção de alumínio penta-coordenado, que interage com o alumínio estrutural (KAEDING; BUTTER, 1980; YAN *et al.*, 2003).

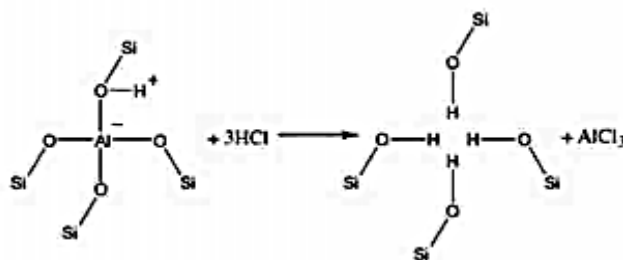


Figura 19 - Geração de grupos silanóis durante a desaluminização ácida (KOOHSARYAN; ANBIA, 2016).

Tanto o tratamento hidrotérmico com vapor quanto o tratamento com lixiviação ácida combinado promovem mudanças na estrutura de poros. Essa modificação depende do grau de desaluminização obtida. Amostras com grau de desaluminização de até 30% apresentaram formação de mesoporos. Já as amostras com grau de remoção de alumínio maior de 50% apresentaram além da formação de mesoporos, formação de microporos secundários (ZUKAL; PATZELOV; LOHSE, 1986).

2.4 Síntese de Zeólita

A principal etapa durante o processo de síntese de zeólitas é a cristalização, a qual influencia diretamente nos parâmetros físico-químicos da zeólita produzida (VICENTE, 2015). A síntese de zeólitas depende tanto de parâmetros físicos quanto químicos, sendo estes (ZAAROUR *et al.*, 2014):

- Parâmetros físicos – Sequência de adição dos reagentes, tempo de envelhecimento, tipo do reator adotado, tempo de cristalização, resfriamento, secagem e purificação.
- Parâmetros químicos – Tipo do reagente utilizado, razão molar, solventes, aditivos, tipos de direcionador de estrutura (*template*), sais e sementes.

Para que uma zeólita seja sintetizada é necessário a adição de uma fonte de alumínio, uma fonte de silício, um agente mineralizante, usualmente hidróxidos, e um direcionador de estrutura da zeólita desejada. O procedimento de síntese pode ser descrito em 5 etapas (CUNDY; COX, 2005):

1. Reagentes amorfos contendo sílica e alumina são misturados na presença de cátions, usualmente em pH elevado; meio básico;
2. A mistura reacional aquosa é aquecida acima de 100°C em autoclaves seladas;
3. Por algum tempo depois da elevação da temperatura os reagentes continuam amorfos;
4. Depois do período de indução, zeólita na forma cristalina pode ser detectada;
5. Gradualmente, todo o material amorfo é substituído por cristais de zeólita, os quais serão recuperados por filtração, lavagem e secagem.

A complexidade de formação de um zeólita é muito elevada. Inúmeras espécies reativas dotadas de solubilidades distintas estão presentes em cada uma das etapas de síntese, participando das etapas de polimerização, despolimerização e nucleação. A natureza dos reagentes, concentrações molares, compostos orgânicos utilizados, sementes e solventes são fatores determinantes durante a síntese (VICENTE, 2015).

Análises térmicas sugeriram que a cinética de nucleação é a etapa crucial que determina o produto final na síntese de uma zeólita. A reorganização da fase amorfa implica em uma ordenação estrutural prévia. Deste modo, inicia-se a nucleação. Esta ocorre pela propagação de estruturas periódicas, iniciando, assim, o crescimento dos cristais. Nesta fase, o processo de cristalização torna-se energeticamente favorável, possibilitando que espécies simples dissolvam-se e passem para a fase líquida. Então, o núcleo é formado e produtos cristalinos podem ser observados (VICENTE, 2015; ZAAROUR *et al.*, 2014).

2.5 Síntese de Zeólita Nanométrica

A redução do tamanho de partículas da escala micrométrica para a nanométrica acarreta em mudanças substanciais nas propriedades dos materiais. O uso de zeólitas com cristais de dimensão nano tem grande importância nas atividades de catálise e separação. A razão de átomos externos por internos cresce rapidamente conforme o tamanho de partícula decresce. Desta forma, a zeólita apresenta maior área externa e maior atividade. Além disso, cristais menores terão mais abertura de poros expostos na superfície externa, apresentando menos problemas de difusão quando comparado com zeólitas na escala micro (CHAVES; PASTORE; CARDOSO, 2012). O aumento da área externa superficial pode ser uma desvantagem quando possibilita a ocorrência de reações não estéreo-seletivas, diminuindo a seletividade da zeólita e devido as condições brandas de síntese, um número maior de defeitos na estrutura é esperado (MINTOVA; GRAND; VALTCHEV, 2016).

A abordagem de preparação de peneiras moleculares nanométricas pode ser dividida em três partes:

- I) Síntese a partir de suspensões precursoras claras na presença de *template* orgânico;
- II) Síntese em temperatura baixa a partir de hidrogéis altamente alcalinos e livre de *template* orgânico;
- III) Métodos alternativos de síntese, incluindo ionotérmica, indução por semente e síntese em espaço confinado.

O mecanismo de cristalização de zeólitas nano tem sido estudado por várias técnicas de caracterização *in-situ* e *ex-situ*. Os resultados obtidos mostraram que o processo de nucleação e de crescimento de cristais em suspensões com direcionadores orgânicos e inorgânicos ocorrem da mesma forma (ZAAROUR *et al.*, 2014). Zeólitas nanométricas são formadas se a taxa de nucleação for mais rápida que o crescimento dos cristalitos. O procedimento ideal é interromper a etapa de cristalização. Desta maneira, zeólitas nanométricas são sintetizadas a baixas temperaturas e pressão ambiente, ocasionando rendimento de síntese muito baixo. (KOOHSARYAN; ANBIA, 2016; VICENTE, 2015)

A estrutura da zeólita é obtida pelo arranjo de tetraedros (TO₄) ao redor de cargas de espécies positivas, tais como metais alcalinos ou moléculas orgânicas como direcionadores de estrutura (SDA). O SDA mais popularmente utilizado na síntese nanométrica é o tetra-alquilamônio. Este modifica o tamanho e morfologia do cristalito e aumenta a eficiência de cristalização (KOOHSARYAN; ANBIA, 2016).

A estrutura faujasita tem sido sintetizada tanto na presença de direcionadores de estrutura, como cátions TMA⁺, como também sem a presença de *template* orgânico. Há várias razões para a não utilização de direcionadores orgânicos, uma delas é que o cátion TMA⁺ é amplamente utilizado para produção de zeólitas nanométricas, servindo como direcionador para várias estruturas. Dessa forma, as condições de reação devem ser controladas rigorosamente. E a remoção do *template* orgânico pode provocar agregação dos cristais em partículas maiores (VICENTE, 2015).

Bo e Hongzhu (1998) estudaram alguns fatores que afetam a síntese de NaY nanométrica. Esta foi preparada sem a presença de compostos orgânicos. Eles concluíram que uma temperatura menor de envelhecimento favorece para a síntese de NaY nanométrica, sendo melhor entre 30-40°C, e que o tamanho de partículas torna-se maior com um tempo de envelhecimento mais longo. A Figura 20 sintetiza de forma gráfica os resultados obtidos por eles.

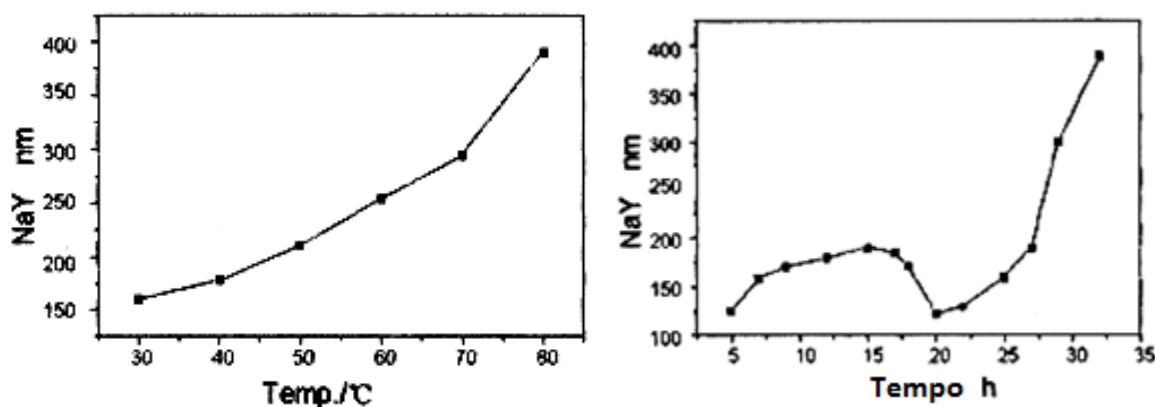


Figura 20 - Efeito da temperatura de envelhecimento e do tempo, respectivamente, no tamanho de partículas de NaY (BO; HONGZHU, 1998).

A influência da temperatura sobre o tamanho final dos cristais da zeólita Y foi estudada por Li *et al.* (2002). Eles observaram que a 100°C a etapa de nucleação durou 6,5 dias e obtiveram cristais com 75 nm após esta etapa. Já com a elevação da temperatura para 130 °C, o tamanho dos cristais obtidos foi igual a 137 nm após 3 dias de cristalização. Holmberg *et al.* (2003) conseguiram obter zeólita Y com tamanho de cristais próximos a 40 nm utilizando dois *templates* orgânicos; TMABr e TMAOH.

Zeólita NaX foi sintetizada por Zhan *et al.* (2002) utilizando uma abordagem livre de direcionador de estrutura orgânico. Através desse procedimento, zeólita NaX ultrafina, com cristais entre 20-100 nm, foi preparada durante 4 dias a uma temperatura de 60°C utilizando variadas fontes de sílica. Análises evidenciaram alta área específica externa (em torno de 20%) e uma distribuição de mesoporos em torno de 2-20 nm. Benarmas *et al.* (2014) investigaram o papel do TMA na formação de faujasita nanométrica (X e Y) observando a cristalização mediante diferentes teores de alcalinidade e razão Si/Al. Os resultados mostraram que na ausência de um direcionador orgânico, a alcalinidade do meio contribui para o decréscimo do tamanho de cristal, todavia induz a formação de zeólita X, rica em alumínio. O uso do TMA aumenta a incorporação de silicato na estrutura zeolítica e causa um decaimento no tamanho do cristal, ficando estes em torno de 30-100 nm. A Figura 21 descreve a relação da alcalinidade com o tamanho dos cristais formados.

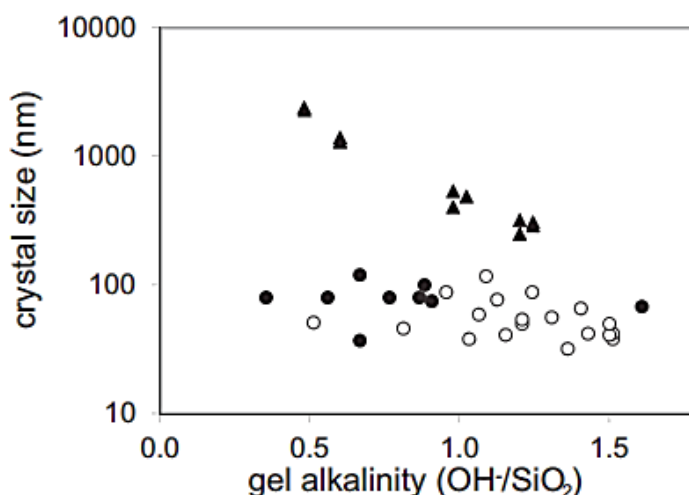


Figura 21 - Tamanho dos cristais faujasita em relação a alcalinidade da mistura reacional. Síntese na ausência de composto orgânico (▲), na presença de TMA com razões TMA/Si igual a 1 (●) ou 0,18 (○) (BENARMAS; BENGUEDDACH; DI RENZO, 2014).

Vicente *et al.* (2016) avaliaram as propriedades catalíticas da zeólita X contendo cátions metilamônio em dimensões micrométricas e nanométricas. Observaram que a restrição de impedimento estérico na troca iônica foi maior para zeólita na forma micro e menos evidente para a forma nano, devido a melhor acessibilidade causada pela redução das partículas. Esta também apresentou melhor conversão independente do cátion de compensação utilizado na troca iônica. A síntese ocorreu sob condições brandas; 24 horas de cristalização a uma temperatura de 60 °C. O tamanho de cristal para a zeólita nanométrica ficou em torno de 12 nm – 0,3 μm e para a de dimensão micrométrica situou-se em torno de 80nm – 2 μm.

2.7 Mesoporosidade

Sólidos porosos de silício-alumino apresentam severas limitações decorrentes do diâmetro de seus poros. A geração de mesoporos aumenta a acessibilidade dos poros, permite uma transferência de massa mais rápida entre reagentes e produtos com os sítios ativos e ainda, é capaz de promover maior conectividade entre os canais, amenizando assim, os problemas de difusão. Várias estratégias para preparação de poros com diâmetro entre $2,0 \text{ nm} < d_p \leq 50 \text{ nm}$ são propostas na literatura, entre elas destacam-se as técnicas de “*bottom-up*” e “*top-down*” (TAGUCHI; SCHÜTH, 2005; CORMA, 1995).

2.7.1 Método *top-down*

A técnica consiste em modificações pós-síntese. Mesoporos são introduzidos a partir de uma remoção seletiva de átomos de alumínio e silício da estrutura da zeólita após sua síntese. Esse processo modifica as propriedades químicas ao alterar o valor da razão Si/Al, induz a perda de cristalinidade e reduz a microporosidade. No tratamento de desaluminização não é possível controlar tamanho, forma e a densidade de mesoporos (MEYNEN; COOL; VANSANT, 2009; MÖLLER; BEIN, 2013).

Como discutido na seção anterior, a retirada de alumínio pode ocorrer por tratamento hidrotérmico com vapor, uso de complexantes como EDTA, bases, sais orgânicos e lixiviação ácida. O tratamento hidrotérmico gera preferencialmente cavidades isoladas ao invés de criar uma rede de mesoporos bem conectada, dificultando a difusão molecular. Ogura *et al* (2000) relataram a formação de mesoporos na ZSM-5 com preservação de cristalinidade com o uso de tratamento alcalino, no qual átomos de silício são extraídos da estrutura. Desde então, técnicas de dessilicanização estão sendo desenvolvidas e observou-se que para um maior controle na retirada de silício era necessário introduzir uma segunda base na solução. Os melhores resultados foram obtidos com uma solução de hidróxidos de tetra-alquil-amônio (TPAOH, TBAOH, TMAOH). Esse mecanismo produz mesoporos pequenos, preserva a microporosidade e protege a estrutura zeolítica de ataques de grupos OH^- , pois os hidróxidos de tetra-alquil-amônio possuem maior afinidade com a zeólita e, a existência de cátions TAA^+ ocluídos nos canais durante a síntese retardam a retirada de silício. A Figura 22 mostra uma comparação entre tratamento alcalino com NaOH e TAAOH (ZHANG; OSTRAT, 2016).

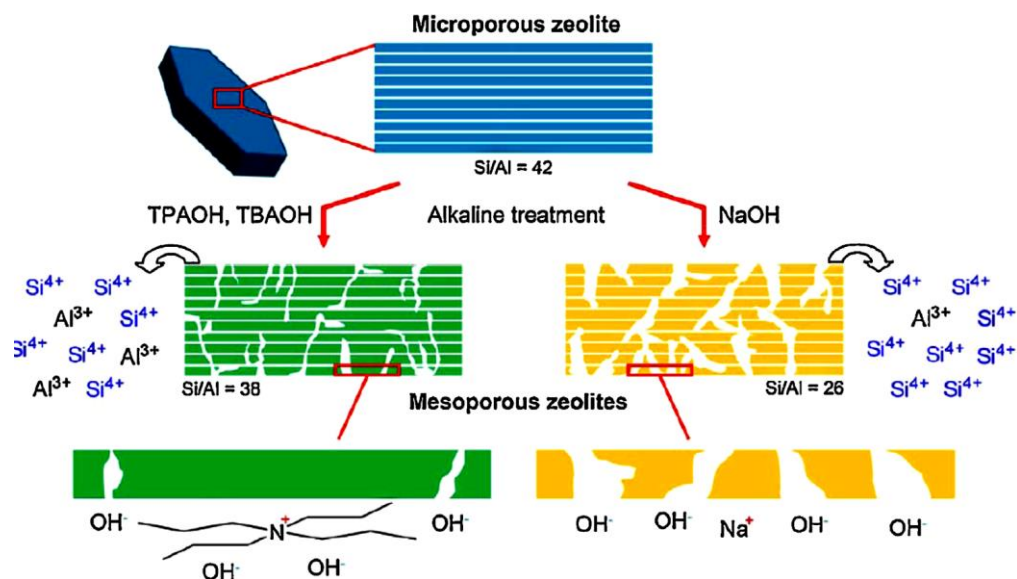


Figura 22 - Ilustração da dessilicalização por NaOH e treta-alquil-amônio (ZHANG; OSTRAT, 2016).

2.7.2 Método *bottom-up*

A formação de mesoporos ocorre durante a síntese através da utilização de *templates* (direcionadores). Esse método é muito utilizado durante a síntese hidrotérmica de zeólita e, algumas vezes, durante o procedimento de síntese seca por vapor assistido. O método consiste na utilização de um *template* para a geração de mesoporos além do *template* tradicional para geração de microporos. Dependendo da flexibilidade do *template* mesoporoso, ele pode ser classificado como *hard-template* (duro) ou *soft-template* (macio). Esses modelos são encapsulados dentro da zeólita durante a síntese e removidos durante a calcinação (WEI *et al.*, 2015).

2.7.2.1 *Hard template*

São materiais sólidos porosos ou não porosos introduzidos na síntese de zeólitas para servir como agente auxiliador na formação de meso- ou macroporos. O procedimento consiste em misturar a zeólita com o *template* sólido para que se proceda a cristalização e o envelhecimento. O *template* é retirado depois durante a calcinação ou dissolução em ácido. Entretanto, a remoção do *hard-template* pode danificar a estrutura final da zeólita. São exemplos de *hard template*: materiais carbonáceos – partículas de carbono, fibras de carbono, nanotubos de carbono, materiais biológicos – bactéria e amido, polímeros – poliuretano e poliestireno, e sólidos inorgânicos – sílica e carbonato de cálcio (SCHWIEGER *et al.*, 2016).

O uso de *hard templates* permite o controle do tamanho de poros e a distribuição destes. Como esses *templates* são quimicamente inertes durante a síntese da zeólita, eles podem ser aplicados a uma enorme variedade de estruturas zeolíticas como MFI, FAU, CHA e BEA (WEI *et al.*, 2015).

2.4.7.2 *Soft template*

Soft templates são caracterizados como materiais de espécies flexíveis, os quais permitem a formação de mesoporos intercristalinos e intracristalinos. Surfactantes, polímeros e agentes emulsivos são exemplos de *soft template*. Eles podem não só atuar como direcionador de estrutura como também interagir quimicamente com a fase em crescimento da zeólita (WEI *et al.*, 2015).

Surfactantes possuem tanto a parte hidrofílica quanto a parte hidrofóbica, que permite sua interação com solventes polares e apolares distintivamente. Existem dois modos de estabilização dessas moléculas anfifílicas na água. No primeiro, as moléculas de surfactante posicionam-se na superfície da água, onde a parte polar do surfactante interage diretamente com as moléculas de água e a parte apolar localiza-se fora do contato com água. A presença dessas moléculas na superfície perturba a energia coesiva da superfície e, assim, diminuem a tensão superficial. No segundo, as moléculas de surfactantes podem formar agregados, em que a parte hidrofóbica é orientada para dentro e a parte hidrofílica é exposta ao solvente polar. Esse agregado é denominado micela. O modo de estabilização irá depender da concentração da molécula anfifílica; em baixas concentrações prevalece o primeiro modo e conforme a concentração aumenta, as moléculas irão se arranjar na forma de micela. Essa concentração é denominada “Concentração Micelar Crítica” (CMC). Diferentes direcionadores de estrutura possuem diferentes valores de CMC em água (PAL; BHAUMIK, 2013).

De acordo com o modo de dissociação sofrida pelas moléculas de surfactante em meio aquoso, esse pode ser classificado em três categorias (PAL; BHAUMIK, 2013):

- Surfactante catiônico – dissocia-se em meio aquoso em um cátion anfifílico e um ânion, mais frequentemente do tipo haleto. A maior parte dessa classe pertence a compostos nitrogenados tais como sais de amina e de amônio quaternário, com uma ou muitas longas cadeias de grupo alquil. Os exemplos mais comuns são brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTABr), cloreto de cetilpiridino (CPC), cloreto de N-dodecilpiridino.
- Surfactante aniônico – dissocia-se em água em um ânion anfifílico e um cátion, geralmente um metal alcalino. Surfactantes aniônicos incluem alquilbenzenos sulfonatos (detergentes), ácidos graxos, agentes espumantes, dispersantes, dentre outros. Os exemplos mais comuns são: dodecil sulfato de sódio (SDS) e dodecilbenzeno sulfonato de sódio.
- Surfactante não iônico – estes não dissociam-se em meio aquoso, pois seus componentes hidrofílicos não são dissociáveis como álcool, éter, éster, amidas e outros. Uma grande variedade deste tipo de surfactante é hidrofílica pela presença de uma cadeia de polietileno glicol obtida pela poli condensação do óxido de etileno, sendo denominados como copolímeros. Esses copolímeros são classificados como surfactantes poliméricos. Os exemplos mais comuns são: Pluronic 123 e F127.

A Figura 23 ilustra os exemplos mais comuns de surfactantes utilizados como *soft templates*.

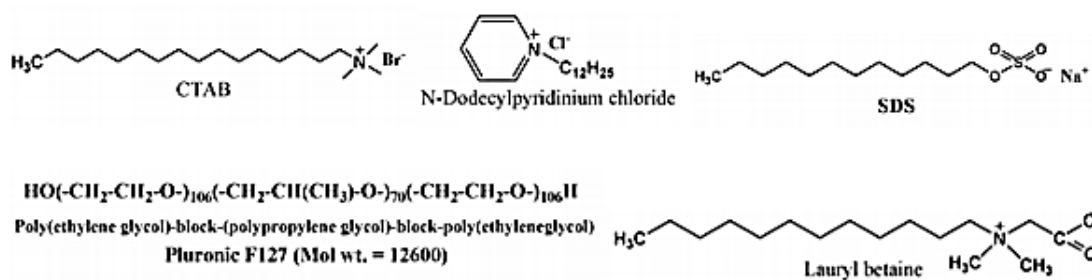


Figura 23 - Exemplos mais comuns de surfactantes utilizados como *soft template* (PAL; BHAUMIK, 2013).

A interação do *soft template* com o gel de síntese pode ocorrer de duas maneiras: a primeira ocorre quando todos os reagentes incluindo o surfactante são adicionados no começo da síntese e o segundo método, característico por ter duas etapas, acontece quando todos os reagentes, exceto o surfactante, são misturados e após um período de pré-cristalização, adiciona-se o surfactante e procede-se a síntese hidrotérmica. No primeiro procedimento, surfactantes auxiliam na construção das unidades estruturais para formar os cristais zeolíticos com porosidade adicional intra – e intercrystalina. O encontro das densidades de carga entre surfactantes e espécies inorgânicas na interface é o ponto chave para a obtenção de materiais mesoporosos interconectados (SCHWIEGER *et al.*, 2016).

Quando o surfactante é utilizado diretamente no gel de síntese, ocorrerá uma organização (*self-assembly*) da parte inorgânica ao redor do direcionador de estrutura, formando um composto sólido inorgânico – orgânico. Neste método, há três passos para formar o sólido mesoporoso: a auto-organização ao redor do *soft-template*, formação de um composto inorgânico-orgânico estável e, por último, a remoção do template orgânico para gerar os mesoporos. A interação entre os componentes depende da interação eletrostática, controlada pelo pH. Espécies de sílica possuem ponto isoelétrico (carga molecular neutra) igual a 2. Quando o gel de síntese possui $\text{pH} < 2$, as espécies de sílica estão na forma positiva (condição ácida), quando o $\text{pH} > 2$, a carga é negativa (condição básica). Como a maior parte das peneiras moleculares são sintetizadas em meio alcalino, ocorre a interação e estabilização da parte aniônica das espécies inorgânicas com a parte catiônica do surfactante, interação forte do tipo S+I-. A Figura 24 esquematiza a formação de mesoporos por síntese direta com o *soft template* adicionado no início do gel de síntese (PAL; BHAUMIK, 2013).

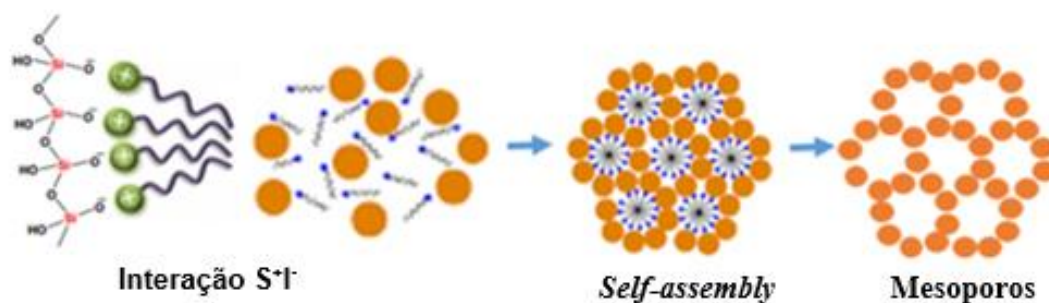


Figura 24 - Formação de mesoporos por síntese direta com o *soft template* adicionado no início do gel de síntese em pH alcalino. Fonte: adaptado de (PAL; BHAUMIK, 2013).

Garcia-Martinez *et al.* (2012) sintetizaram zeólita Y mesoporosa apresentando distribuição uniforme de mesoporos intra-cristalinos através do uso de mecanismo combinado, no qual o surfactante é inserido após uma etapa de pré-cristalização. Zeólita Y foi diluída em uma mistura de NH_4OH e CTABr (surfactante). Agitou-se essa mistura por 20 min e procedeu-se o aquecimento sob pressão autógena por 10 horas. Após este tratamento hidrotérmico, a amostra apresentou mesoporos variando de 2,5 – 4,5 nm. A mesoporosidade bem controlada foi induzida por um mecanismo de rearranjo dos cristais da zeólita. Essa reorganização foi possível devido à quebra das ligações Si-O-Si na presença do surfactante catiônico, o qual é atraído por cargas negativas na estrutura zeolítica. A interação eletrostática entre essas cargas permite a formação de micelas no interior da estrutura cristalina, minimizando a interação hidrofóbica da calda do surfactante em meio aquoso, e permite que os cristais se reorganizem ao redor das micelas. Esse mecanismo pode ser analisado na Figura 25 abaixo.

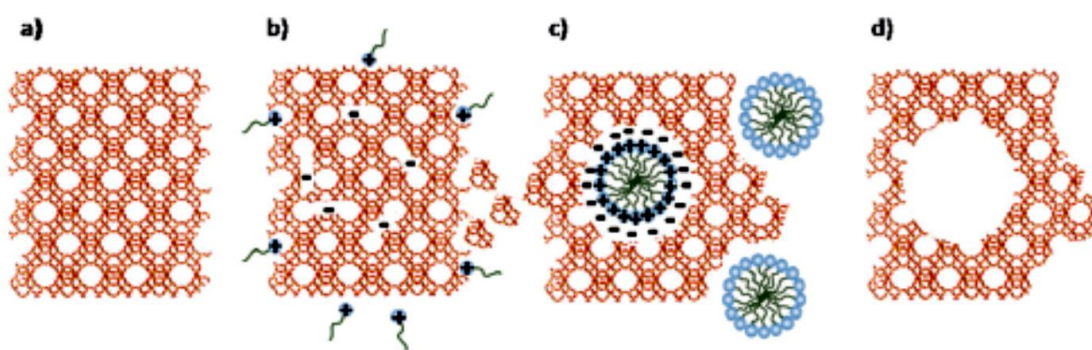


Figura 25 - Processo especulado de formação de mesoporo na zeo Y com auxílio de CTABr. a) Zeo Y original b) quebra da ligação Si-O-Si c) rearranjo em torno das micelas d) remoção do template e introdução de mesoporos (GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.*, 2012).

2.8 Síntese de Zeólita FAU Mesoporosa

Zhao *et al.* (2016) sintetizaram zeólita Y mesoporosa por mecanismo de síntese direta utilizando uma razão molar de 0,0005 de pluronic F127 (surfactante não-iônico) como *template*. O copolímero serviu de guia para que o gel de aluminossilicatos organizasse ao seu redor para formar os mesoporos com excelentes propriedades de agregação. O período de agitação do gel foi de 1,5 horas e a temperatura de cristalização foi de 102 °C por 24 horas. Realizaram o procedimento de troca iônica com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ duas vezes e deixaram secar ao ar ambiente. Com este procedimento, eles obtiveram um volume total de poros de $0,46 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, sendo o volume de mesoporos igual a $0,20 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ e a área superficial resultante em $540 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Houve a formação de mesoporos pequenos, com tamanho de 6,5 nm e mesoporos maiores de 35 nm. Análises de TPD mostraram que o F127 também regula a acidez da zeólita, pois sua presença diminui a força ácida e o número de sítios ácidos.

Qamar *et al.* (2016) sintetizaram zeólita Y nanocristalina mesoporosa na presença de surfactante aniônico cloreto de [3- (trimetoxisilil) propil] hexadecildimetil-amônio (TPHAC) e estudaram a influência de parâmetros como concentração de surfactante, temperatura e tempo de preparação. A razão molar da mistura reacional adotada foi: 0,07 Na: 2,4 TMAOH: 1,0 Al: 2,0 Si: 132 H_2O : X TPHAC (X = 0, 1, 2, 5 and 7,5): 8,0 EtOH, utilizando TEOS como fonte de sílica. A temperatura variou de 110 a 180 °C para um tempo de 48 a 180h. Os resultados mais expressivos são expostos na Tabela 1 a seguir, sendo o melhor resultado alcançado com o tempo

de 48 horas a 150°C, que resultou em um volume de mesoporos igual a 0,277 cm³/g, comprovando a formação de mesoporos e o maior ganho na área específica com o uso do surfactante.

Tabela 1 - Resultados obtidos pela utilização de TPHAC na síntese de zeólita Y (QAMAR *et al.*, 2016).

T (°C)	Tempo (h)	TPHAC	Área BET (m ² /g)	Vmicro (cm ³ /g)	Vmeso (cm ³ /g)
110	84	0,1	551,86	0,116	0,254
150	84	-	172,62	-	-
150	84	0,1	513,02	0,115	0,18
150	84	0,15	284,98	0,109	0,064
150	48	0,1	567,4	0,118	0,277
180	84	0,1	478,53	0,113	0,118

Jiao *et al.* (2016) modificaram zeólita NaY comercial utilizando um método de dois passos; primeiro procederam uma lixiviação com ácido láctico e depois utilizaram CTABr combinado com tratamento de amônia para promover a reestruturação do esqueleto zeolítico e gerar os mesoporos. O ácido láctico (HLA) foi utilizado com propósito de remover átomos de alumínio fora da rede cristalina e regular a quantidade de domínios ricos em silício. Deste modo, uma investigação sobre o efeito da sua concentração foi realizada. O melhor resultado obtido foi para concentração de 1,25 de HLA assistido com CTABr, sendo esses resultados iguais a 780 m²/g para área BET, área externa igual a 485 m²/g, 0,50 cm³/g volume de mesoporos e 0,13 cm³/g de volume de microporos. O possível mecanismo de introdução de mesoporosidade por esse método é exposto na Figura 26 a seguir.

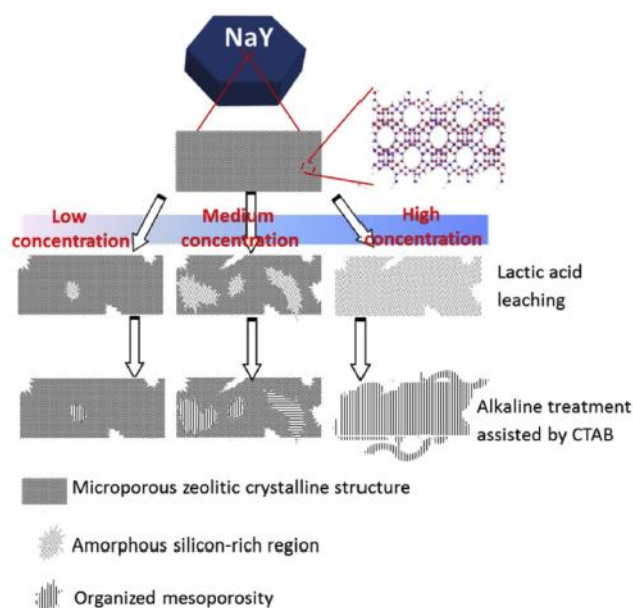


Figura 26 - Possível esquema de introdução de mesoporosidade por lixiviação com HLA assistido posteriormente por CTABr (JIAO *et al.*, 2016).

Zeólita X mesoporosa foi preparada por Liu *et al.* (2008) utilizando espirulina (SP) e polímero catiônico cloreto de poli dialildimetilamônio (PDADMAC) como *templates* orgânico. Primeiramente preparou-se um gel de aluminossilicato para servir como precursor da zeólita faujasita. O gel repousou por 24 horas em temperatura ambiente. Após esse tempo, foi adicionado ao *template* e NaOH ao gel de síntese e uma nova agitação foi realizada. A mistura reacional foi submetida a 100°C por 5 horas para a mistura com SP e por 16 horas para PDADMAC. As análises evidenciaram mesoporos com tamanho de 4-50 nm, sendo a área superficial igual a 645 m²/g para polímero catiônico e 707 m²/g para SP.

Lee, Kim e Choi (2013) prepararam zeólita X mesoporosa através da remoção controlada de cátions (troca iônica com NH⁴⁺ e subsequente calcinação). Para isso, utilizaram 10 g de NaX comercial e variaram a concentração de NH₄NO₃. Cada solução foi agitada por 4 horas, filtradas, lavadas, secas a 60 °C por 12 horas e calcinadas a 500 °C. Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 2 a seguir e comprovaram que mesoporos podem ser gerados através desse método.

Tabela 2 - Resultados obtidos para geração de mesoporos através de remoção de cátions. Adaptado de (LEE; KIM; CHOI, 2013).

Amostras	NH ₄ NO ₃ (M)	Si/Al	Área BET (m ² /g)	V _{micro} (mL/g)	V _{meso} (mL/g)
NaX	0	1,23	699	0,34	0,03
decatX-0,68	0,13	1,2	681	0,28	0,14
decatX-0,51	0,4	1,2	634	0,23	0,18
decatX-0,36	3,61	1,21	547	0,16	0,18

Zeólita X nanocristalina mesoporosa foi sintetizada por Wang *et al.* (2016) através da utilização de sílica mesoporosa. A sílica foi funcionalizada pela utilização de cloreto de [3-(trimetoxisilil) propil] octadecildimetil-amônio (TPOAC), etanol e água. Esta foi utilizada como fonte de sílica durante a síntese de NaX. A cristalização ocorreu a 75°C por 5 dias. A amostra calcinada a 550 °C foi posteriormente tratada hidrotermicamente com água deionizada a 100°C sob agitação rigorosa por 24 horas. O volume de mesoporos intracristalinos obtido foi igual a 0,44 cm³/g e o de microporos foi 0,27 cm³/g, já a área específica foi de 991 m²/g. Esta zeólita apresentou ainda alta capacidade de adsorção para p-xileno em altas pressões, mostrando ser útil industrialmente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Previamente, estudou-se a síntese hidrotérmica de zeólita FAU baseada em três diferentes procedimentos da literatura, sendo estes Zhao *et al.* (2013), Zhao *et al.* (2016a) e (Chaves, Pastore e Cardoso (2012). A partir deste estudo, escolheu-se o procedimento adotado por Chaves, Pastore e Cardoso (2012) devido aos melhores resultados obtidos a curto prazo e pela maior viabilidade das condições necessárias. Adaptou-se esse procedimento para receber o *soft template*, que tem a função de induzir a formação de mesoporos. O uso de CTABr como *soft template* foi escolhido baseado nos resultados obtidos por (SANTOS, 2016), que conseguiu por meio deste surfactante introduzir mesoporos na zeólita mordenita.

Para o preparo das amostras utilizou-se: hidróxido de sódio (PA), água deionizada, brometo de hexadeciltrimetilamônio (99% m/m), aluminato de sódio e sílica amorfa pirolisada (Aerosil 200). A Tabela 3 descreve resumidamente as informações dos reagentes utilizados durante a síntese.

Tabela 3 - Reagentes utilizados na síntese de FAU mesoporosa

Nome	Fórmula Molecular	Massa Molar (g/gmol)	Fabricante
Hidróxido de sódio	NaOH	40,00	Vetec
CTABr	C ₁₉ H ₄₂ BrN	364,45	Vetec
Aluminato de sódio	NaAlO ₂	81,97	Sigma-Aldrich
Sílica pirolisada	SiO ₂	60,00	Degussa

3.1 Síntese Hidrotérmica de Zeólita FAU Mesoporosa

A síntese hidrotérmica da zeólita FAU foi baseada no procedimento de Chaves, Pastore e Cardoso (2012), no qual a mistura reacional apresenta composição molar igual a: 10 SiO₂ : 1,0 Al₂O₃ : 5,5 Na₂O : 180 H₂O. O surfactante foi adicionado ao gel de síntese em concentrações variadas, resultando assim, em uma composição molar igual a: 10 SiO₂ : 1,0 Al₂O₃ : 5,5 Na₂O : 180 H₂O : x CTABr. Onde x representa os valores de concentração molar de surfactante iguais a 0 / 0,1 / 0,5 / 1,0 / 1,25 / 1,5 / 2,5 / 5,0. Variou-se neste presente trabalho também, o tempo de cristalização e a temperatura de cristalização. Desta forma, as amostras seguem a nomenclatura a seguir:



Onde:

T = temperatura de cristalização;

t = tempo de cristalização;

x = concentração molar de surfactante

Objetivando-se preparar 250g de gel de síntese, pesaram-se 181,69g de água deionizada (H_2O) em um béquer e fez-se a adição de 18,45g de hidróxido de sódio ($NaOH$). A solução alcalina foi posta em agitação mecânica visando a dissolução de todo o hidróxido. Adicionou-se a massa de surfactante referente a sua composição molar e a mistura foi agitada por 10 minutos. Após esse tempo, 15,40g de aluminato de sódio ($NaAlO_2$) foram inseridos à mistura ainda sob agitação e agitou-se por mais 10 minutos. Por fim, 34,47g de sílica pirolisada (SiO_2) foram adicionados aos poucos. O agitador foi então desligado e o restante da sílica adicionado. Misturou-se à mão para completa homogeneização, pois a adição de sílica provocava aumento da viscosidade. O pH do gel de síntese foi medido em 13. O gel de síntese foi dividido em 4 partes, visando estudar 4 tempos de cristalização diferentes - 16, 24, 48 e 72h. Cada parte do gel foi transferida para tubos de Teflon e estes introduzidos em autoclaves de aço inox. Em seguida, foram colocados em estufa. Neste trabalho estudaram-se 3 temperaturas diferentes de cristalização: 100, 110 e 150°C.

Após serem retirados da estufa de acordo com o tempo de cristalização pretendido, as autoclaves eram resfriadas. O sólido obtido foi recuperado por filtração a vácuo e colocado em estufa a 100°C para secagem. Após esse procedimento, a amostra seguia para etapa de calcinação. A Figura 27 ilustra o esquema de síntese.

No apêndice A encontra-se a planilha de síntese utilizada para o cálculo das massas dos reagentes, assim como as tabelas com as massas exatas de cada reagente utilizado de acordo com a variação da composição do surfactante.

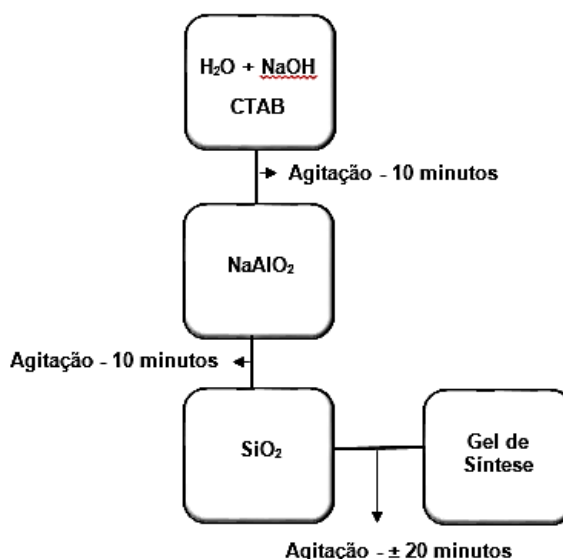


Figura 27 - Esquema de preparação do gel de síntese de zeólita FAU

Todas as amostras sintetizadas neste trabalho são expostas nas Tabelas 4-6 a seguir, assim como a massa de surfactante utilizado e a relação Si/CTABr. As amostras estão divididas pela temperatura de cristalização a qual foram submetidas. Este trabalho apresenta ao todo 64 amostras; 32 sintetizadas a temperatura de 100°C, 16 na temperatura de 110°C e outras 16 sintetizadas a 150°C. Outras amostras foram sintetizadas no início deste trabalho e serviram

como estudo preliminar para a determinação das concentrações molares de surfactante adotadas.

Tabela 4 - Amostras de FAU sintetizadas a 100°C.

Composição molar = 10 SiO₂ : 1,0 Al₂O₃ : 5,5 Na₂O : 180 H₂O : x CTABr				
Nome	Tempo de Cristalização (h)	x (mol)	Razão Si/CTABr	Massa de CTABr (g)
FAU-100-16-0	16	0	-	-
FAU-100-16-0,1	16	0,1	100	1,34
FAU-100-16-0,5	16	0,5	20	6,58
FAU-100-16-1	16	1	10	12,82
FAU-100-16-1,25	16	1,25	8	15,83
FAU-100-16-1,5	16	1,5	6,7	18,75
FAU-100-16-2,5	16	2,5	4	29,77
FAU-100-16-5	16	5	2	53,2
FAU-100-24-0	24	0	-	-
FAU-100-24-0,1	24	0,1	100	1,34
FAU-100-24-0,5	24	0,5	20	6,58
FAU-100-24-1	24	1	10	12,82
FAU-100-24-1,25	24	1,25	8	15,83
FAU-100-24-1,5	24	1,5	6,7	18,75
FAU-100-24-2,5	24	2,5	4	29,77
FAU-100-24-5	24	5	2	53,2
FAU-100-48-0	48	0	-	-
FAU-100-48-0,1	48	0,1	100	1,34
FAU-100-48-0,5	48	0,5	20	6,58
FAU-100-48-1	48	1	10	12,82
FAU-100-48-1,25	48	1,25	8	15,83
FAU-100-48-1,5	48	1,5	6,7	18,75
FAU-100-48-2,5	48	2,5	4	29,77
FAU-100-48-5	48	5	2	53,2
FAU-100-72-0	72	0	-	-
FAU-100-72-0,1	72	0,1	100	1,34
FAU-100-72-0,5	72	0,5	20	6,58
FAU-100-72-1	72	1	10	12,82
FAU-100-72-1,25	72	1,25	8	15,83
FAU-100-72-1,5	72	1,5	6,7	18,75
FAU-100-72-2,5	72	2,5	4	29,77
FAU-100-72-5	72	5	2	53,2

Tabela 5 - Amostras de FAU sintetizadas a 110°C.

Composição molar = 10 SiO ₂ : 1,0 Al ₂ O ₃ : 5,5 Na ₂ O : 180 H ₂ O : x CTABr				
Nome	Tempo de Cristalização (h)	x (mol)	Razão Si/CTABr	Massa de CTABr (g)
FAU-110-16-0	16	0	-	-
FAU-110-16-0,1	16	0,1	100	1,34
FAU-110-16-0,5	16	0,5	20	6,58
FAU-110-16-1	16	1	10	12,82
FAU-110-24-0	24	0	-	-
FAU-110-24-0,1	24	0,1	100	1,34
FAU-110-24-0,5	24	0,5	20	6,58
FAU-110-24-1	24	1	10	12,82
FAU-110-48-0	48	0	-	-
FAU-110-48-0,1	48	0,1	100	1,34
FAU-110-48-0,5	48	0,5	20	6,58
FAU-110-48-1	48	1	10	12,82
FAU-110-72-0	72	0	-	-
FAU-110-72-0,1	72	0,1	100	1,34
FAU-110-72-0,5	72	0,5	20	6,58
FAU-110-72-1	72	1	10	12,82

Tabela 6 - Amostras de FAU sintetizadas a 150°C.

Composição molar = 10 SiO ₂ : 1,0 Al ₂ O ₃ : 5,5 Na ₂ O : 180 H ₂ O : x CTABr				
Nome	Tempo de Cristalização (h)	x (mol)	Razão Si/CTABr	Massa de CTABr (g)
FAU-150-16-0	16	0	-	-
FAU-150-16-0,1	16	0,1	100	1,34
FAU-150-16-0,5	16	0,5	20	6,58
FAU-150-16-1	16	1	10	12,82
FAU-150-24-0	24	0	-	-
FAU-150-24-0,1	24	0,1	100	1,34
FAU-150-24-0,5	24	0,5	20	6,58
FAU-150-24-1	24	1	10	12,82
FAU-150-48-0	48	0	-	-
FAU-150-48-0,1	48	0,1	100	1,34
FAU-150-48-0,5	48	0,5	20	6,58
FAU-150-48-1	48	1	10	12,82
FAU-150-72-0	72	0	-	-
FAU-150-72-0,1	72	0,1	100	1,34
FAU-150-72-0,5	72	0,5	20	6,58
FAU-150-72-1	72	1	10	12,82

3.2 Troca Iônica

A troca iônica é uma etapa fundamental após a síntese de zeólitas. Através deste procedimento são gerados centros ácidos, os quais surgem pela substituição dos cátions de compensação, presentes na estrutura da amostra, pelos cátions presentes em uma solução aquosa contendo um sal (LOPES, 2016). O cátion de compensação presente na zeólita faujasita é geralmente o Na⁺.

No presente trabalho, a troca iônica foi realizada de forma a substituir os cátions Na⁺ por amônio (NH₄⁺). Para isso, colocou-se a amostra em contato com uma solução aquosa de acetato de amônio (NH₄Ac), contendo 5% de sólidos e com razão de cátion amônio por alumínio (NH₄⁺/Al) igual a 10, durante 2 horas a 100°C sob refluxo. O pH desta solução foi mensurado em 6,0.

As amostras presentes neste trabalho foram submetidas a apenas uma troca iônica devido a sua instabilidade estrutural. Amostras submetidas a segunda troca iônica tiveram sua estrutura colapsada. Estudos sobre a influência do pH na troca iônica foram realizados, mas não mostraram resultados significativos. Estes resultados foram evidenciados por DRX e podem ser comprovados no apêndice B.

Após a troca iônica, as amostras foram filtradas, lavadas com água deionizada e secas em estufa à temperatura de 100 °C por 24 horas, para diminuir a umidade presente. Em seguida, as amostras foram submetidas à calcinação.

3.3 Calcinação

Tendo como objetivo a eliminação do *soft template* para que ocorra a liberação dos poros das amostras preparadas neste estudo, todas elas foram calcinadas a 550 °C por 12 horas. O equipamento utilizado é uma mufla microprocessada Quimis – Q318M. A Figura 28 mostra as condições de calcinação utilizada para todas as amostras sintetizadas.

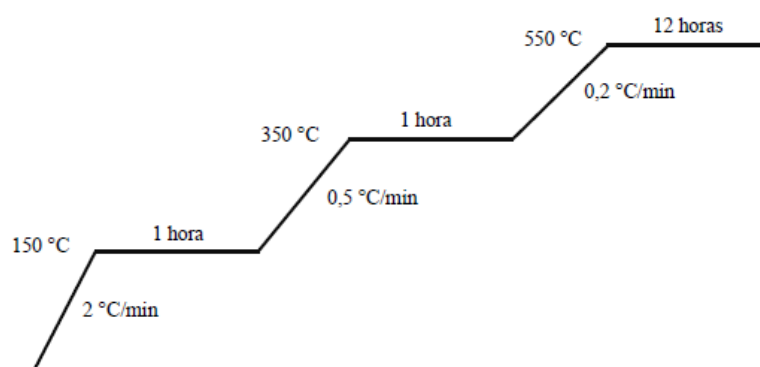


Figura 28 - Rampa de aquecimento utilizada durante processo de calcinação.

3.4 Caracterização

Só é possível explicar e prever o comportamento de catalisadores em processos catalíticos, como estabilidade, seletividade e atividade através da caracterização (FIGUEIREDO *et al.*, 2008). As propriedades físico-químicas investigadas mais importantes são: a estrutura, a composição química, o tamanho e a forma dos cristalitos, as propriedades de adsorção e a força dos centros ativos (VAUGHAN *et al.*, 1990).

Para caracterização das amostras produzidas foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), adsorção e dessorção de N₂, dessorção de NH₃ a temperatura programada (TPD-NH₃), espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura e teste catalítico.

3.4.1 Difração de raios X (DRX)

A difratometria de raios-X é uma das técnicas mais antigas e mais frequentes na caracterização catalítica. É utilizada para identificar fases cristalinas dentro de catalisadores por meio de parâmetros estruturais da rede e para obter uma indicação do tamanho de partícula.

A difração de raios-X ocorre no espalhamento elástico de fótons de raios X por átomos em uma rede periódica (CHORKENDORFF, NIEMANTSVERDIET, 2007). Quando raios X incidem em um cristal, estes são espalhados por cada átomo, produzindo ondas esféricas. Os raios X espalhados têm o mesmo comprimento de onda dos incidentes e resultam da aceleração

e desaceleração de elétrons cujo movimento foi alterado pelos raios X incidentes. Este fato, somado à regularidade da distribuição dos átomos em um cristal, permitem tratar este como uma rede de espalhamento tridimensional (ARAÚJO, 2013).

Os difratogramas de raios X das amostras finamente pulverizadas foram obtidos em um difratômetro de raios X Rigaku Miniflex II utilizando a radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) dotado de filtro de Ni, operando a 30 kV e 15 mA. A varredura foi realizada de 4 a 50° (2θ) com intervalos de 0,05° e tempo de aquisição de 2 segundos. As análises apresentadas neste trabalho apresentarão os picos característicos da estrutura cúbica de face centrada Fd-3m da faujasita conforme mostrado na Figura 29.

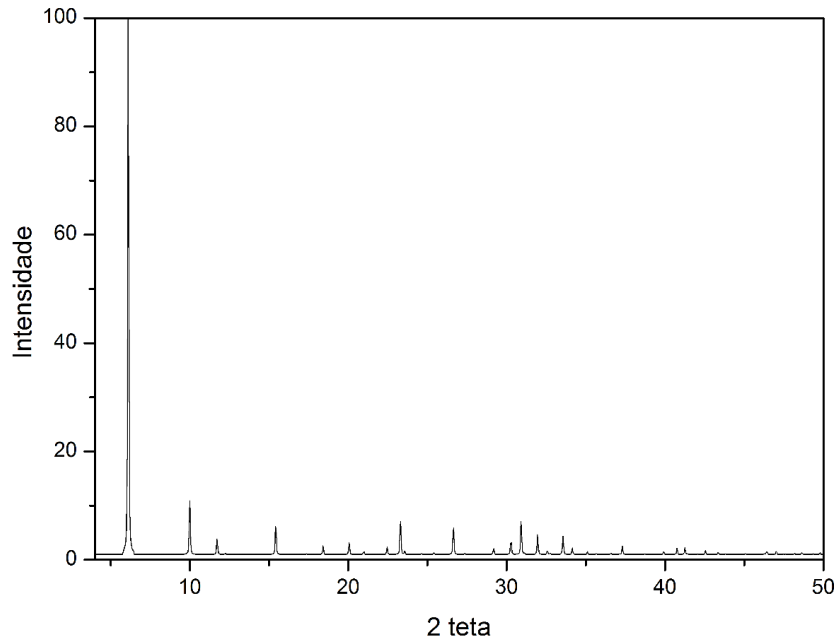


Figura 29 - Difratograma teórico da FAU (IZA, 2017).

O parâmetro de cela unitária a_0 das amostras foi determinado pela utilização da equação de Bragg (Eq. 3) e da distância interplanar (Eq. 4). Realizou-se o cálculo de a_0 para cada plano (h,k,l) e depois procedeu-se uma média aritmética desses valores. Para este cálculo foram escolhidos os planos (1,1,1), (3,3,1), (5,3,3) e (7,5,1), os quais correspondem, respectivamente, aos ângulos (2θ): (6,11°), (15,42°), (23,29°) e (30,92°).

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin(\theta)} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$a_0 = d_{hkl} \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (\text{Eq. 4})$$

Para o cálculo do diâmetro médio foi utilizado a equação de Scherrer (VICENTE, 2015).

$$D (\text{\AA}) = \frac{K \cdot \lambda}{(\beta \cdot \cos \theta)} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde:

D = Diâmetro médio.

K = Constante (0,9 – assumindo formato esférico).

λ = Comprimento de onda da fonte de raios X – 1,54 Å

θ = Ângulo de Bragg do plano de difração.

β = $[(L_{OBS})^2 - (L_{PAD})^2]$ – Parâmetro empírico utilizado para correção dos erros experimentais, onde:

L_{OBS} = Largura à meia altura (FWHM) do pico de difração da amostra.

L_{PAD} = Largura à meia altura (FWHM) do pico de difração mais intenso do silício metálico (padrão externo) – FWHM = 0,168°.

O Dhkl foi calculado utilizando como base o plano hkl 553, referente aproximadamente ao ângulo (2 θ) 27,2°. O difratograma padrão do silício metálico é apresentado no Apêndice C.

3.4.2 Fluorescência de raios X (FRX)

A espectroscopia de fluorescência de raios X permite a identificação e quantificação da composição química de um sólido. Essa técnica baseia-se na medição das intensidades dos raios-X característicos emitidos por cada elemento químico constituinte da amostra, quando esta é excitada por raios X. O elemento para ser analisado por FRX tem que ter pelo menos duas camadas eletrônicas (2+8 elétrons). Elementos com número atômico baixo possuem sensibilidade analítica menor e baixo valor de energia de emissão, por isso a identificação destes é mais difícil. A amostra a ser analisada deve ser amorfa e homogênea, para excitar a interferência da difração. Por esta razão, funde-se a amostra em forma de pastilha antes da análise (SANTOS *et al.*, 2013, SOBRINHO, 1993).

As amostras apresentadas neste trabalho foram analisadas na Fábrica Carioca de Catalisadores S.A. O reagente utilizado foi uma mistura pronta de Tetraborato de Lítio 65,9%, Metaborato de Lítio 32,9% e Iodeto de Lítio 1,2%. O procedimento consiste em homogeneizar a amostra e coloca-la no cadinho de porcelana. Este será levado para mufla de 400°C \pm 10°C por 15 minutos e posteriormente calcinado por 1 hora em forno mufla de 600°C \pm 10°C. Após o tempo de calcinação, a amostra é deixada em um dessecador para esfriar por cerca de 20 a 30 minutos, aproximadamente. Em uma balança analítica, pesa-se, com aproximação de 0,1mg, 1,7g de amostra e 10,2g do fundente. A mistura pesada é transferida e homogeneizada para um cadinho de Pt/Au e é colocada no forno de fusão Vulcan. Depois da fusão, a pastilha é inserida no Espectrômetro de Fluorescência de Raios X Axios.

3.4.3 Adsorção de nitrogênio

Através da adsorção física de nitrogênio é possível determinar a área específica, volume de poros e a área de microporos. Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvida pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido. A quantidade de gás adsorvida é função da interação entre o gás e o sólido, sendo, portanto dependente da natureza dessas espécies (ALMEIDA, 2014).

Quando o estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção de uma isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois sua forma revela muitos detalhes sobre as características do material. A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás adsorvida ou desorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás (TEIXEIRA *et al.*, 2001, ALMEIDA, 2014). As isotermas de adsorção podem ser classificadas em 6 tipos, sendo estas representadas na Figura 30 (SCHMAL, 2013, SANTOS, 2016):

Tipo I – Isotherma característica de sólidos microporosos ou para adsorção química. Distingui-se pelo rápido aumento de gás adsorvido à medida que se aumenta a pressão, até um determinado patamar. No caso de sólidos microporosos o patamar corresponde a quantidade de adsorbato necessária para o preenchimento dos microporos. No caso da quimissorção este patamar corresponde a formação de uma monocamada.

Tipo II – Isotherma característica de adsorção física em múltiplas camadas. Caracteriza-se pela presença de um ponto de inflexão localizado em pressões relativas menores que 0,3.

Tipo III - Apresenta as mesmas características da isoterma do tipo II, porém apresenta interação baixa entre gás e sólido. O ponto de inflexão não é visual.

Tipo IV - Caracterizada por um aumento da quantidade adsorvida para pressões relativas intermediárias. Este aumento da quantidade adsorvida corresponde a condensação capilar do adsorbato nos mesoporos do sólido. Frequentemente é acompanhado do fenômeno de histerese.

Tipo V - Apresenta as mesmas características da isoterma do tipo IV, porém a interação entre sólido e gás é baixa.

Tipo VI – Isotherma característica de adsorção em superfícies uniformes não porosas. Adsorção ocorre camada a camada e apresenta interação lateral.

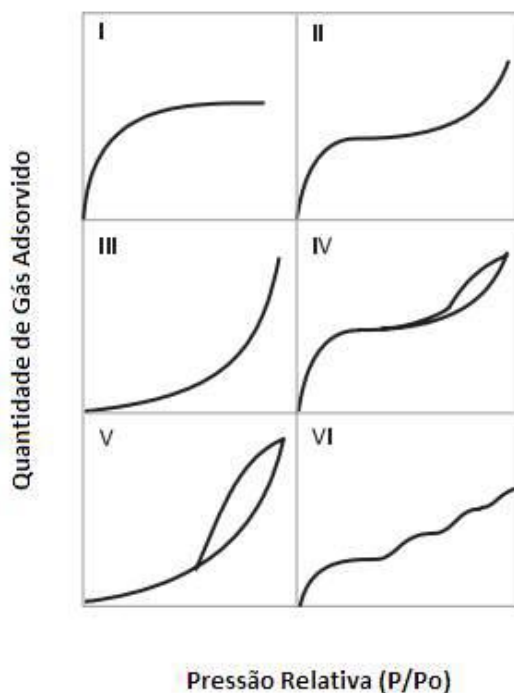


Figura 30 - Isotermas de adsorção (SANTOS, 2016).

Pelo mecanismo de adsorção várias expressões matemáticas foram propostas. O método de *Brunauer-Emmet-Teller* (BET) é o mais comum para determinar a área específica total de um sólido. Consiste na determinação da quantidade de nitrogênio gasoso necessário para cobrir uma substância sólida com uma camada monomolecular. Para determinação de propriedades como volume e área específica de sólidos mesoporosos emprega-se o modelo de *Barett, Joyner e Halenda* (BJH). Já para avaliar essas mesmas propriedades em sólidos microporosos utiliza-se o método t-plot, que se baseia no mesmo procedimento experimental utilizado para determinar a área BET, todavia necessita de medições em baixos valores de pressões relativas (SANTOS, 2016).

A análise por adsorção / dessorção de nitrogênio a 77,3 K foi realizada no equipamento ASAP2020 da Micromeritics, visando a determinação da área específica e volume dos poros das amostras. Para cada análise foram utilizados aproximadamente 0,12 g da amostra, a qual foi tratada a 300°C por 12 horas, sob vácuo. A área superficial das amostras foi determinada pelo método BET, o volume de microporos e área específica externa pelo método t-plot e o volume de mesoporos e a distribuição de tamanho de poros foram determinados pelo método BJH.

3.4.4 Dessorção de NH₃ à temperatura programada (TPD-NH₃)

A técnica de dessorção à temperatura programada é utilizada para investigar as propriedades ácidas das amostras, permitindo um estudo sobre sítios ácidos de Brønsted e Lewis. O método consiste em submeter a amostra a um fluxo de gás inerte, aumentando a temperatura a uma taxa linear e monitorando a dessorção da espécie adsorvida em função da temperatura (LOK; MARCUS; ANGELL, 1986).

Kanazirev e Borisova (1982) estudaram a penetração de amônia nas cavidades sodalitas durante a realização de TPD em zeólitas X, Y e A. Concluíram com este estudo que a resistência

da difusão da amônia nessas cavidades não é significativamente afetada pela densidade catiônica, mas que está associada com a razão Si/Al. Quanto maior a razão Si/Al, menor o tamanho do cristal e mais difícil torna-se a difusão.

A medida da acidez total e a distribuição da força dos sítios ácidos foram realizadas por dessorção de amônia a temperatura programada, utilizando-se um espectrômetro de massas quadripolo PrismaPlus modelo QMG220 para analisar a corrente de purga. Utilizou-se nessa análise um padrão primário formado por uma mistura contendo 5,04% (molar) de amônia em hélio.

Primeiramente, o sólido é submetido a um tratamento para remover moléculas que possam estar adsorvidas em sua superfície. Procedeu-se um aquecimento até 600°C, com taxa de 5°C min⁻¹ sendo estabilizada por 30 min quando são atingidas as temperaturas de 150°, 350° e 600°C, sob atmosfera de um gás inerte, neste caso utilizou-se hélio. Após o sólido ficar submetido por 1 hora na temperatura de 600°C, para-se o tratamento e espera-se até que as amostras atinjam a temperatura ambiente.

Para proceder à análise, eleva-se a temperatura para um valor acima do ponto de ebulição da base usada. Quando o sistema atingia 100°C, pausava-se o programa e estabilizava-se a passagem de He pelas amostras. A etapa posterior consistia em colocar o sólido em presença de vapores de amônia para que ocorresse a sua adsorção. Amônia passava a ser injetada no reator de leito fixo em quartzo, a uma vazão de 30 mL min⁻¹. Quando não se verificava mais a adsorção, iniciava-se a etapa de eliminação do NH₃ fracamente adsorvida através da passagem de uma corrente de hélio pela amostra. Esse processo era repetido duas vezes a fim de quantificar o amoníaco fisissorvido. Após a retirada do NH₃, ativa-se o programa de aquecimento novamente para que o processo de dessorção do amoníaco ocorresse. O sólido era submetido a um aquecimento a uma razão crescente de temperatura, na taxa de 10° C min⁻¹, até atingir 600°C.

3.4.5 Espectroscopia de Absorção no Infra-Vermelho (FTIR)

Através desta análise, informações referentes a modificações estruturais, razão Si/Al da rede cristalina, presença de grupos silanóis, fases extra-reticulares e natureza dos sítios ácidos das zeólitas são adquiridas.

As análises presentes neste trabalho foram realizadas no laboratório de química orgânica do Instituto de Química da UFRRJ. O equipamento utilizado é um espectrômetro Nicolet 6700 Alum. Para tal, foram utilizadas pastilhas formadas por KBr e cerca de 1% de amostra.

3.4.6 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A técnica de RMN permite verificar a presença e a distribuição de grupos silanóis e de fases extra-reticulares e permite também, calcular a razão Si/Al reticular.

As análises presentes neste trabalho foram analisadas pelo Laboratório de Química Orgânica do Departamento de Química da UFRRJ. O equipamento utilizado foi um espectrômetro Bruker Advance II com força de campo magnético de 400 MHz. Os espectros de ²⁹Si foram obtidos girando a amostra em torno do ângulo mágico (MAS – Magic Angle Spinning, $\theta=54^{\circ}44'$) nas seguintes condições: frequência de 79,49 MHz, com pulso de duração de 2,70 μ s e uma velocidade de rotação de 8 kHz. Os espectros de NMR MAS para ²⁷Al foram

coletados a 104,26 MHz, com pulso de duração de 3,40 μ s e velocidade de rotação de 8 kHz.

3.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura fornece informações sobre a morfologia das amostras, como formato e a distribuição do tamanho das partículas do material sintetizado.

As análises foram realizadas no Laboratório de Ecologia Microbiana da EMBRAPA. O equipamento utilizado é EVO LS 10 da marca Zeiss.

3.5 Avaliação Catalítica

3.5.1 Craqueamento do n-heptano

O teste catalítico tem como função principal predizer se o material em estudo pode ser classificado como catalisador ou não. Essa classificação decorre de acordo com a análise da viabilidade do material em estudo na reação de interesse. Os parâmetros cinéticos que podem ser obtidos neste teste são: atividade, seletividade, ordem da reação, desativação, regeneração entre outros (SANTOS, 2016).

A atividade e a seletividade de produto dependem da natureza, do número e da força dos sítios ácidos presentes no catalisador zeolítico estudado. Já a forma, tamanho dos microporos e presença de mesoporos influenciam diferentes tipos de seletividades de forma, afetando assim, a distribuição dos produtos. A atividade pode ser definida como o número de moléculas que reagem na unidade de tempo por massa, volume, área específica ou por centro ativo (LOPES, 2016).

Utilizou-se a reação de craqueamento de n-heptano como reação modelo para determinar a conversão, atividade catalítica e taxa de desativação das amostras. O mesmo procedimento foi adotado para todas as amostras. A análise ocorreu em uma Unidade Sistema Analítico Multipropósito com reator tubular de vidro em forma de U e com leito fixo. A alimentação do reagente foi feita por meio de um saturador, mantido à temperatura ambiente e imerso em água natural para mitigar possíveis variações no sistema. No saturador foi borbulhado nitrogênio como gás de arraste. A vazão do gás de arraste foi mantida em 40 mL/min por um controlador de vazão MKS.

A massa de amostra utilizada variou de 0,09 a 0,2g. As amostras foram submetidas previamente a um tratamento térmico, que atinge 500 °C, com a finalidade de ativação e remoção de voláteis. Após o tratamento térmico, a temperatura foi pausada em 420 °C para que se procedesse a reação. A Figura 31 ilustra as condições do tratamento térmico.

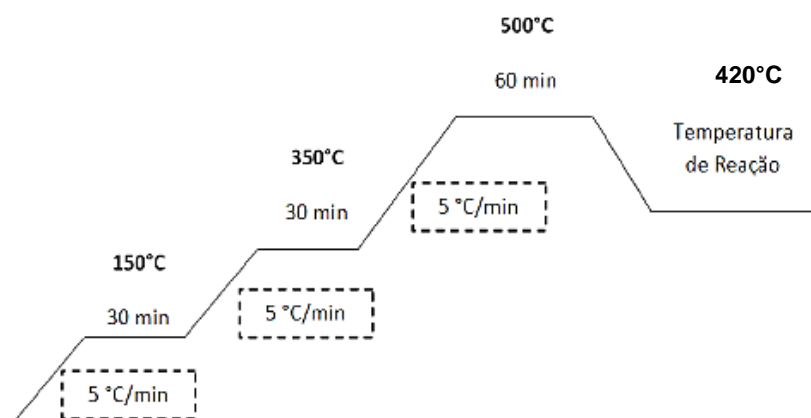


Figura 31 - Condições do tratamento térmico para avaliação catalítica

O gás saturado com 0,2% de n-heptano entra em contato com a amostra a 420°C e iniciando a reação. A composição dos produtos de reação é então, avaliada em linha através de um cromatógrafo a gás (Varian 450-GC) equipado com uma coluna capilar $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ – PLOT de 30 m x 0,32 mm e um detector de ionização de chama (FID). Para acompanhar a atividade ao longo do tempo de campanha, foram coletadas as amostras dos efluentes do reator nos tempos de 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 11, 15, 20, 25, 30, 40, 50 e 60 minutos de corrida em uma válvula multiloop de 16 vias a 100°C. Em seguida, analisou-se cada *loop* por cromatografia a gás, de acordo com o determinado tempo de corrida.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todas as amostras sintetizadas para a realização deste trabalho foram submetidas a difratometria de raios-X após a etapa de calcinação, para detectar a formação dos picos característicos da faujasita. Uma vez evidenciado a formação estrutural dessa zeólita, as amostras passaram pela etapa de troca iônica seguida de calcinação. Ao final deste procedimento, uma nova análise de difratometria de raios – X foi realizada. Todos os resultados presentes aqui referem-se as amostras submetidas a uma única etapa de troca iônica. Amostras que não se mostraram adequadas ao objetivo proposto deste trabalho; que apresentaram fase contaminante, não foram submetidas às técnicas de caracterização subsequentes.

4.1 Difratometria de Raios X (DRX)

4.1.1 Amostras sintetizadas a 100°C

Os difratogramas de raios-X das amostras submetidas a temperatura de cristalização igual a 100°C estão apresentados nas Figuras 32-35, separadas pelo tempo de cristalização. A análise foi feita comparando os difratogramas obtidos com o difratograma teórico, pertencente a base de dados da *International Zeolite Association (IZA)*, evidenciado na Figura 29 e exposta novamente nesta seção com o fim de facilitar a comparação. No difratograma padrão está marcado com um asterisco os picos escolhidos como base para o cálculo da cela unitária (vermelho) e tamanho dos cristais (azul).

Observando os difratogramas obtidos é possível confirmar a manutenção da estrutura faujasita após o procedimento de troca iônica. Nota-se que o parâmetro que mais afetou a estrutura foi a quantidade de surfactante adicionado, pois quanto maior a quantidade deste, menos cristalina é a amostra, conforme evidenciado visualmente no difratograma. Isto ocorre devido a elevada saturação do agente tensoativo. Qamar *et al.* (2016) relataram os mesmos resultados ao variarem a concentração de TPHAC entre 0,0-0,15 M, sendo que a amostra obtida com 0,15M de surfactante mostrou-se amorfa. As amostras FAU-100-48-1,25, FAU-100-48-1,5 e FAU-100-72-1,25 foram exceções deste caso, pois apresentaram cristalinidade menor que a FAU-100-5. A cristalinidade de uma amostra refere-se a intensidade e largura dos picos. Quando comparado a mesma quantidade de surfactante com tempos de cristalização variados não se nota diferenças significativas. Constata-se que a cristalização da zeólita já ocorre de forma completa com 16 horas. Resultados semelhantes foram encontrados por (ZHANG *et al.*, 2013), que estudaram a variação do tempo de cristalização em NaX. As amostras FAU-100-72-1,25 e FAU-100-72-5 perderam picos característicos após a etapa de troca iônica.

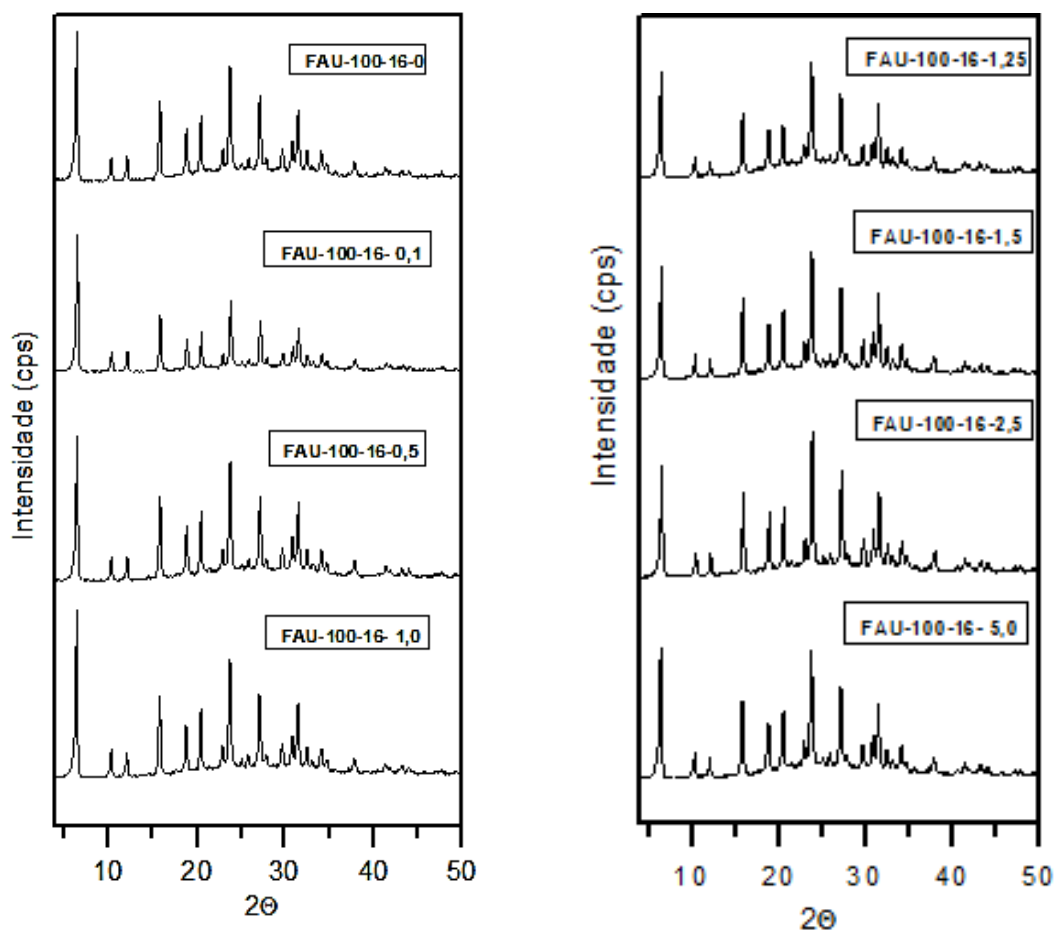


Figura 32 - Difratoformas de raios-X das amostras obtidas por síntese hidrotérmica a 100°C por 16 horas na presença de CTABr.

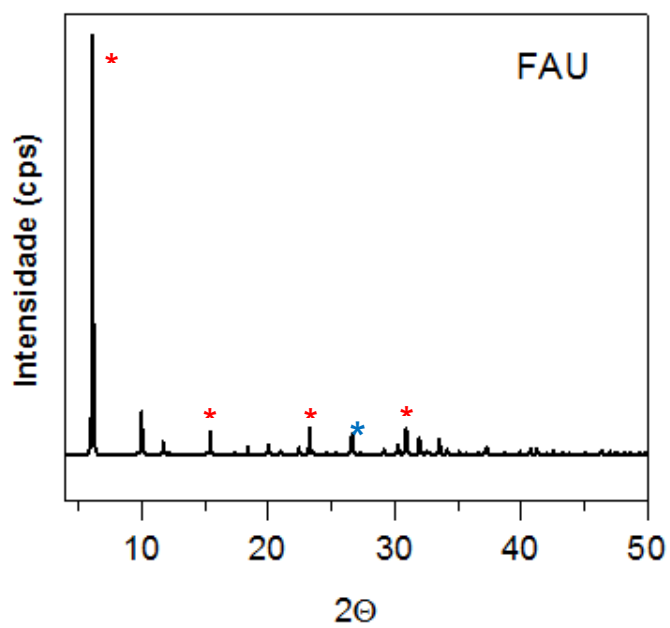


Figura 29 - Difratoforma teórica da FAU (IZA, 2017).

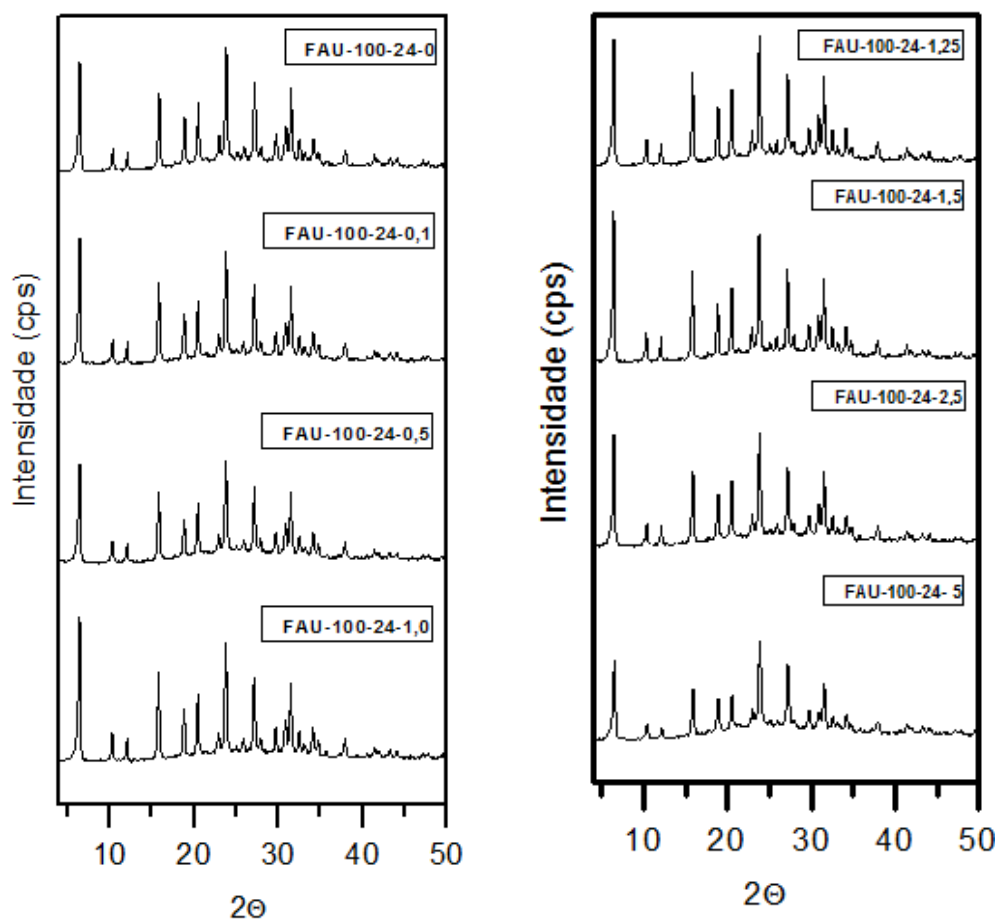


Figura 33 – Difratoformas de raios-X das amostras obtidas por síntese hidrotérmica a 100°C por 124 horas na presença de CTABr.

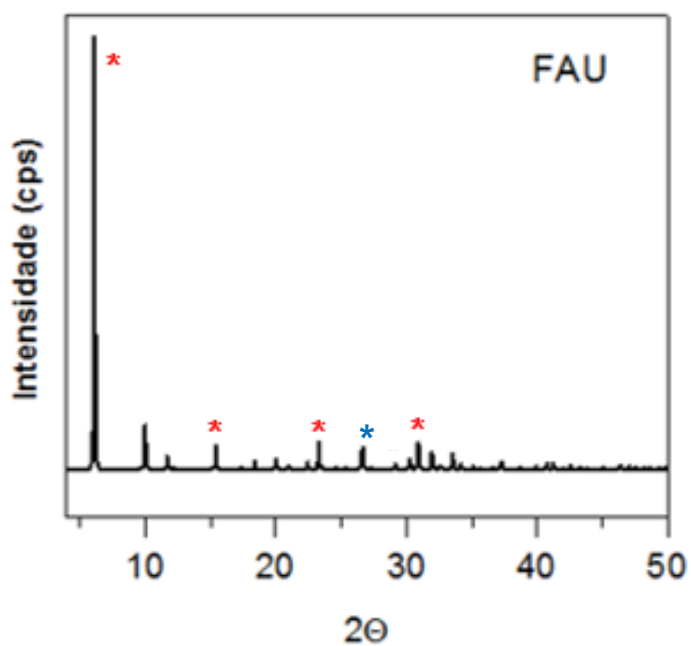


Figura 29 - Difratoforma teórico da FAU (IZA, 2017).

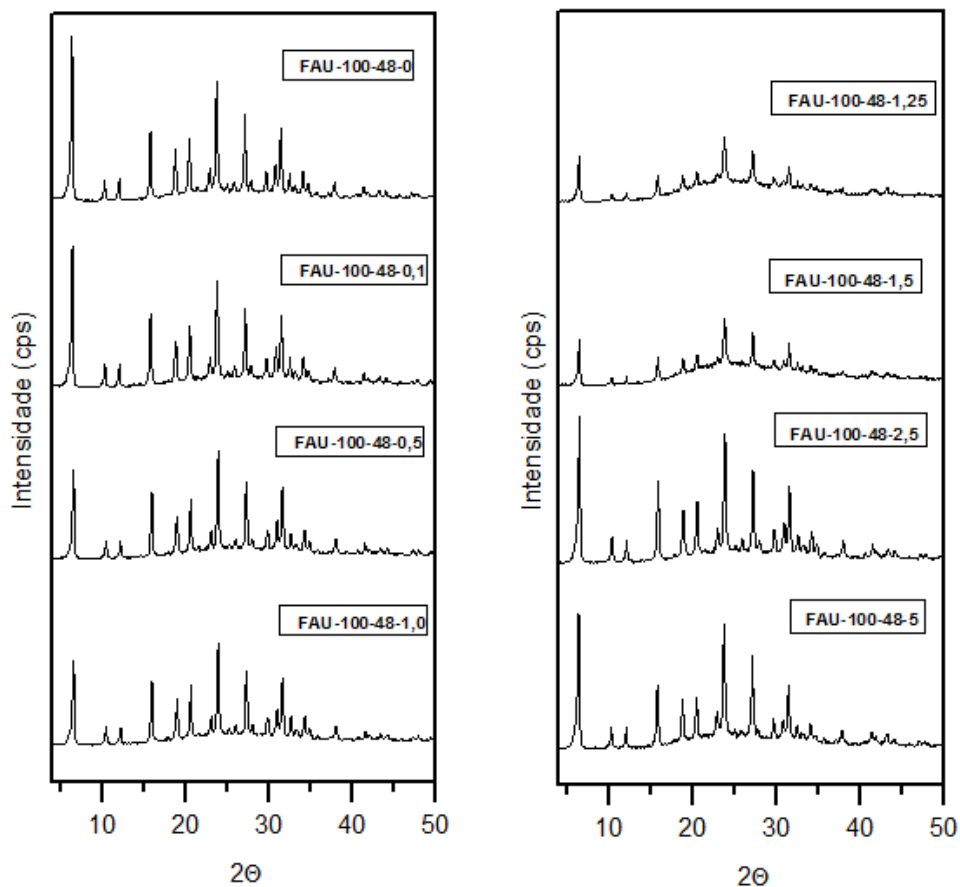


Figura 34- Difratoogramas de raios-X das amostras obtidas por síntese hidrotérmica a 100°C por 48 horas na presença de CTABr.

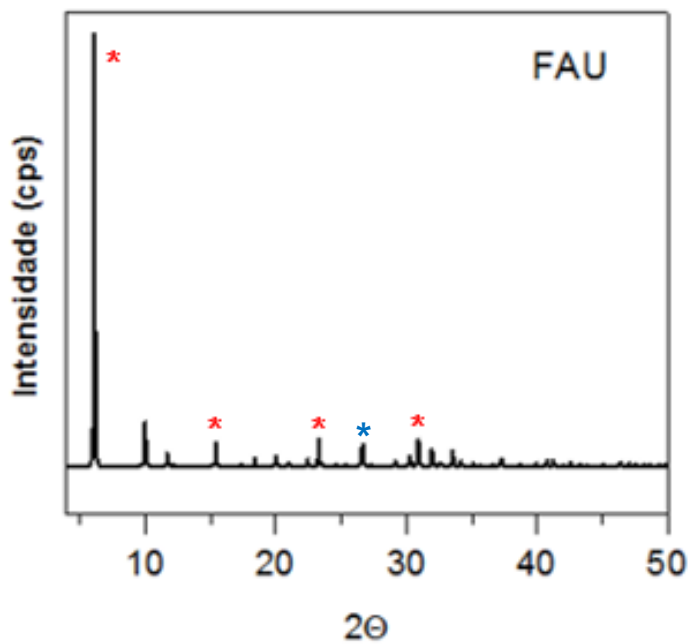


Figura 29 - Difratoograma teórico da FAU (IZA, 2017).

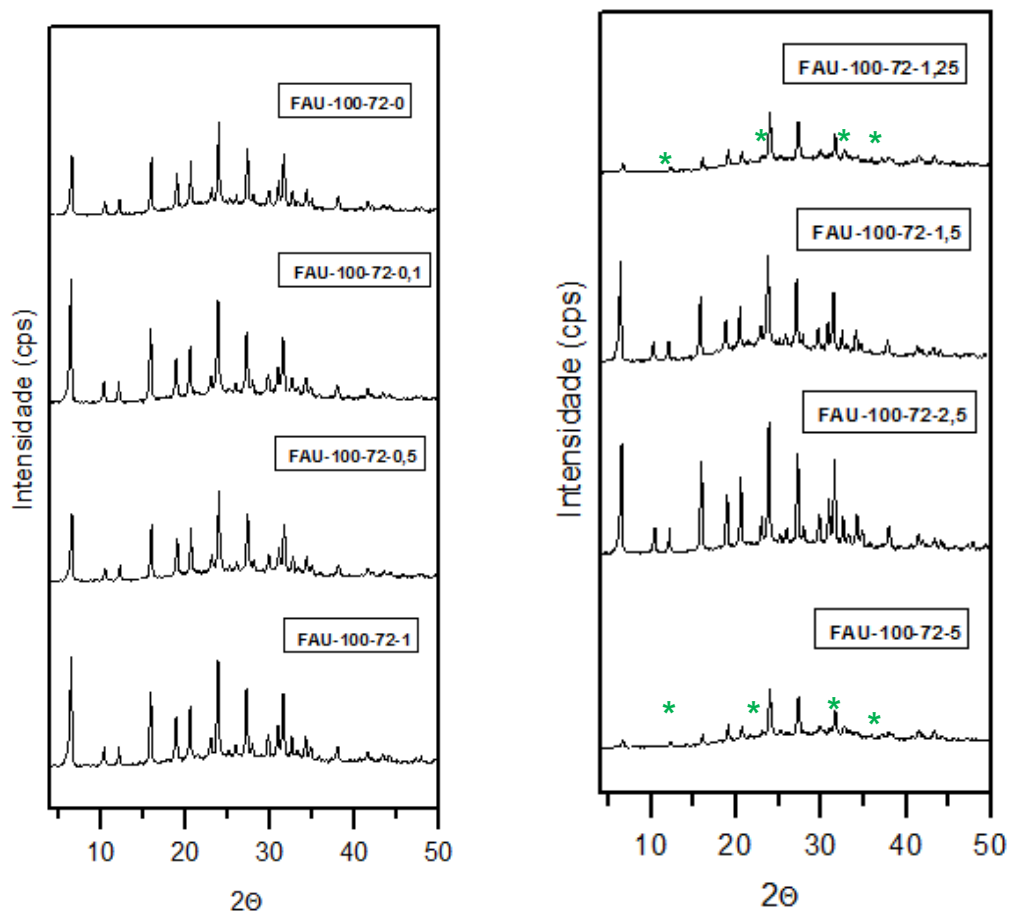


Figura 35 – Difratomogramas de raios-X das amostras obtidas por síntese hidrotérmica a 100°C por 72 horas na presença de CTABr.

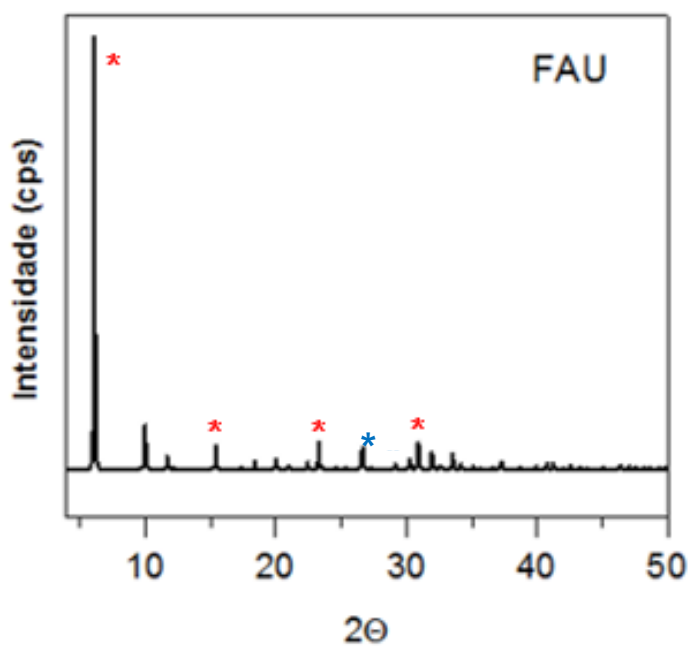


Figura 29- Difrátograma teórico da FAU (IZA, 2017).

Os difratogramas de raios-X apresentados confirmaram que houve manutenção da estrutura faujasita após o procedimento de troca iônica. Todavia, comparando os valores dos ângulos 2θ das amostras sintetizadas com a amostra padrão, no próprio website da IZA, observa-se a ocorrência de deslocamento para ângulos maiores. O deslocamento ocorreu em todas as amostras, independentemente da quantidade de surfactante ou tempo de cristalização. Esse deslocamento sugere que o parâmetro de cela unitária das zeólitas sintetizadas neste trabalho sofreu variações devido a troca do cátion Na^+ pelo cátion amônio, que influencia no comprimento dos ângulos das ligações Si-O e Al-O. A diferença na razão Si/Al também contribuiu para o deslocamento de ângulo. A Figura 36 ilustra o deslocamento de ângulo para amostras sintetizadas neste trabalho, sendo o difratograma padrão representado pela cor azul.

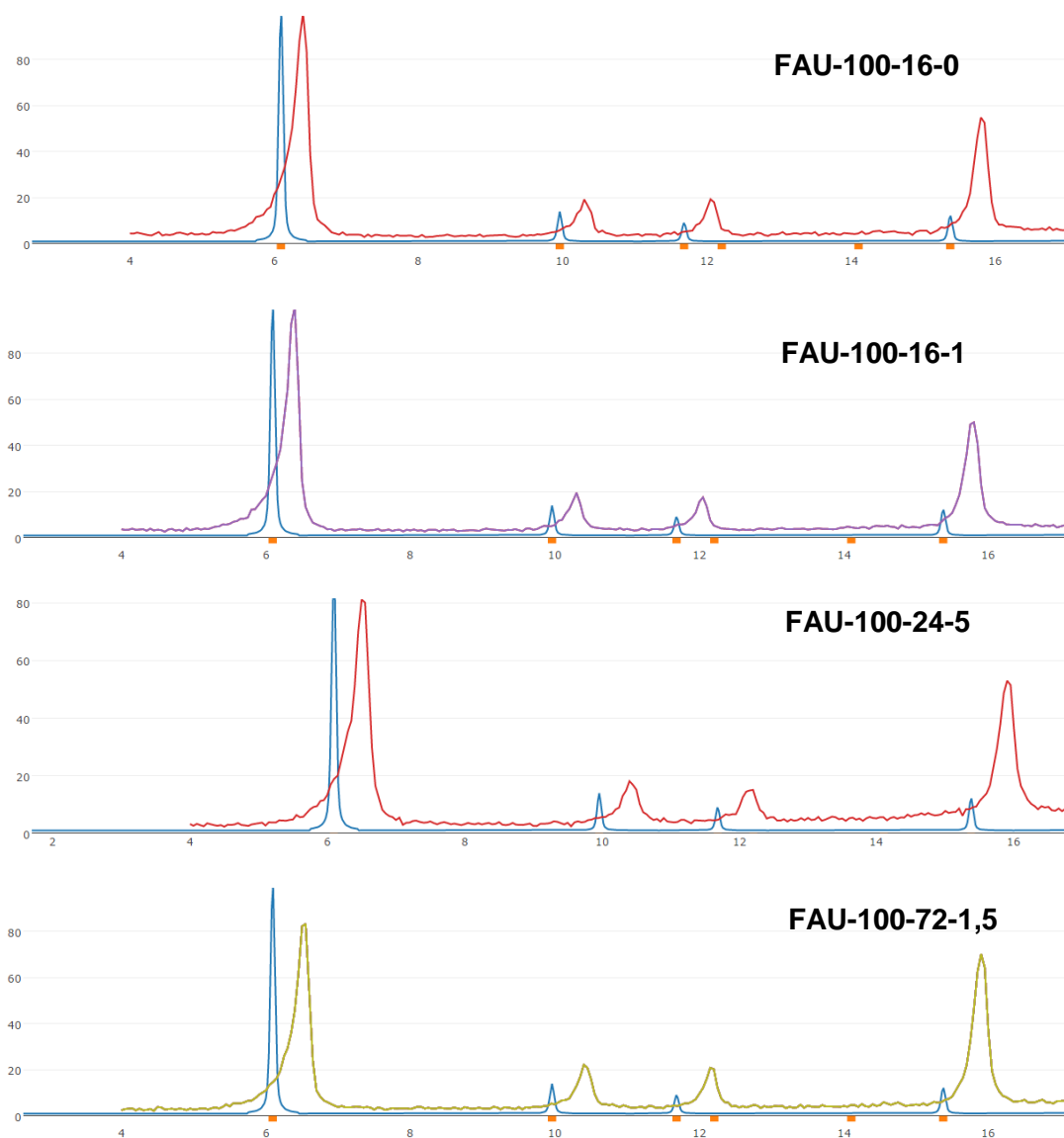


Figura 36 - Deslocamento de ângulo entre amostras sintetizadas e amostra padrão, em azul. Comparação realizada no site da IZA.

4.1.2 Amostras sintetizadas a 110°C

Os difratogramas de raios-X das amostras submetidas a temperatura de cristalização igual a 110°C estão apresentados nas Figuras 37 e 39, separadas pelo tempo de cristalização.

Observa-se que amostras sintetizadas sem a presença de surfactante em tempo de cristalização maior do que 16 horas não foram capazes de formar estrutura cristalina da zeólita faujasita, que é o caso das amostras FAU-110-24-0, FAU-110-48-0 e FAU-110-72-0. Conforme o tempo de cristalização aumenta, maior é a quantidade de surfactante necessária para promover a devida formação cristalina, visto que as amostras FAU-110-48-0,1 e FAU-110-72-0,1 não formaram zeólita faujasita. Essas amostras foram convertidas em uma fase pura de hidroxisodalita, a qual é formada pela conversão da zeólita metaestável em uma fase mais termodinamicamente estável, de acordo com a lei de Ostwald de transformações sucessivas para zeólitas. Deste modo, infere-se que o emprego de surfactante auxilia na estabilidade térmica da zeólita faujasita, de forma a manter sua estrutura em temperaturas mais altas. Zhang *et al.* (2013) também observaram a formação de hidroxisodalita ao sintetizarem NaX a 130°C. Geon e Wha (1991) estudaram o efeito da temperatura de cristalização sobre ZSM-5 e inferiram que a temperatura afeta fortemente o processo de nucleação e crescimento dos cristais. Quanto maior a temperatura, maior a energia e menor o tempo de cristalização, e a temperatura maior pode levar a concentração de grupos químicos na solução também. A Figura 38 expõe o difratograma teórico da hidroxisodalita (SOD).

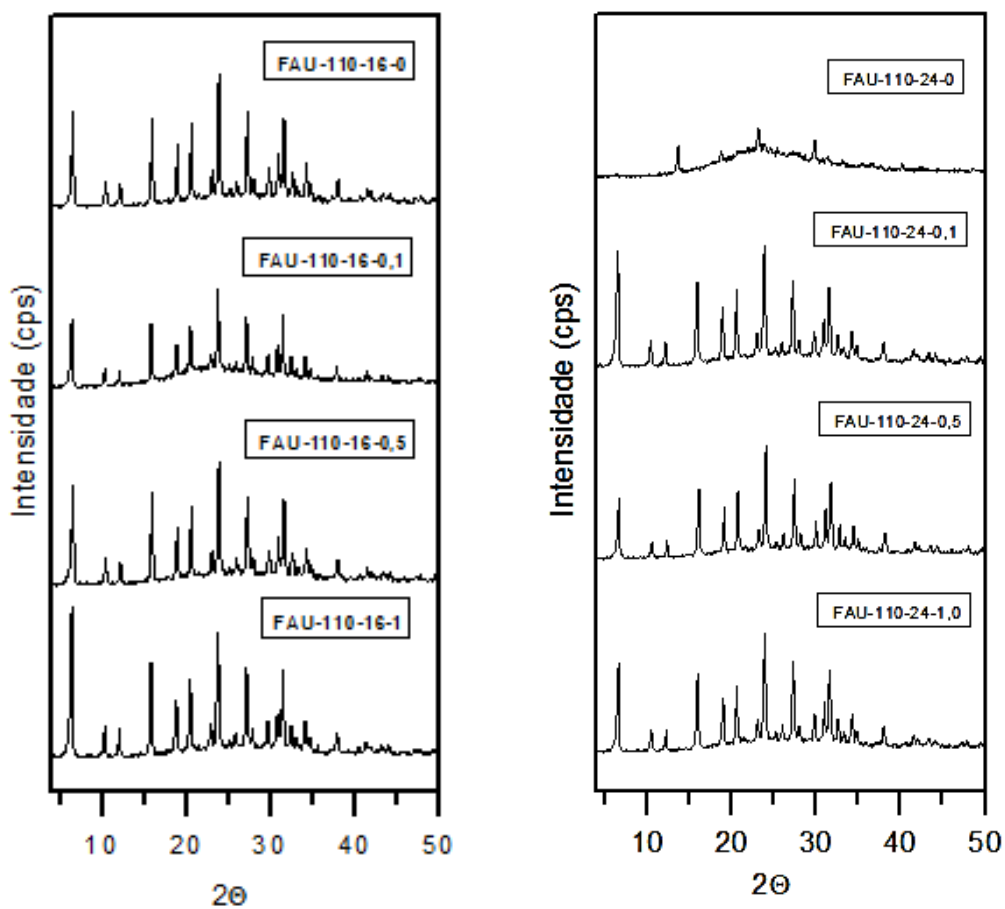


Figura 37 - Difratoformas de raios-X das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de CTABr a 110°C e tempo de cristalização de 16 horas (esquerda) e 24 horas (direita).

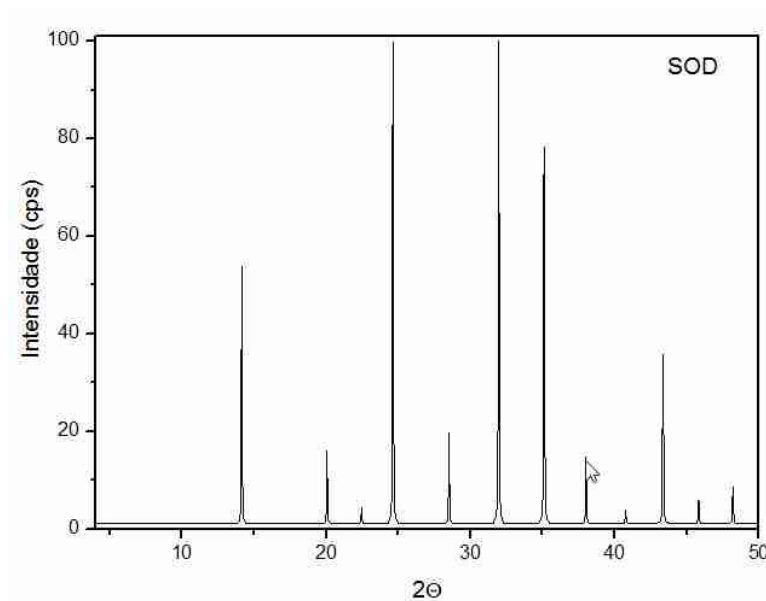


Figura 38 - Difratoforma teórico da SOD (IZA, 2017).

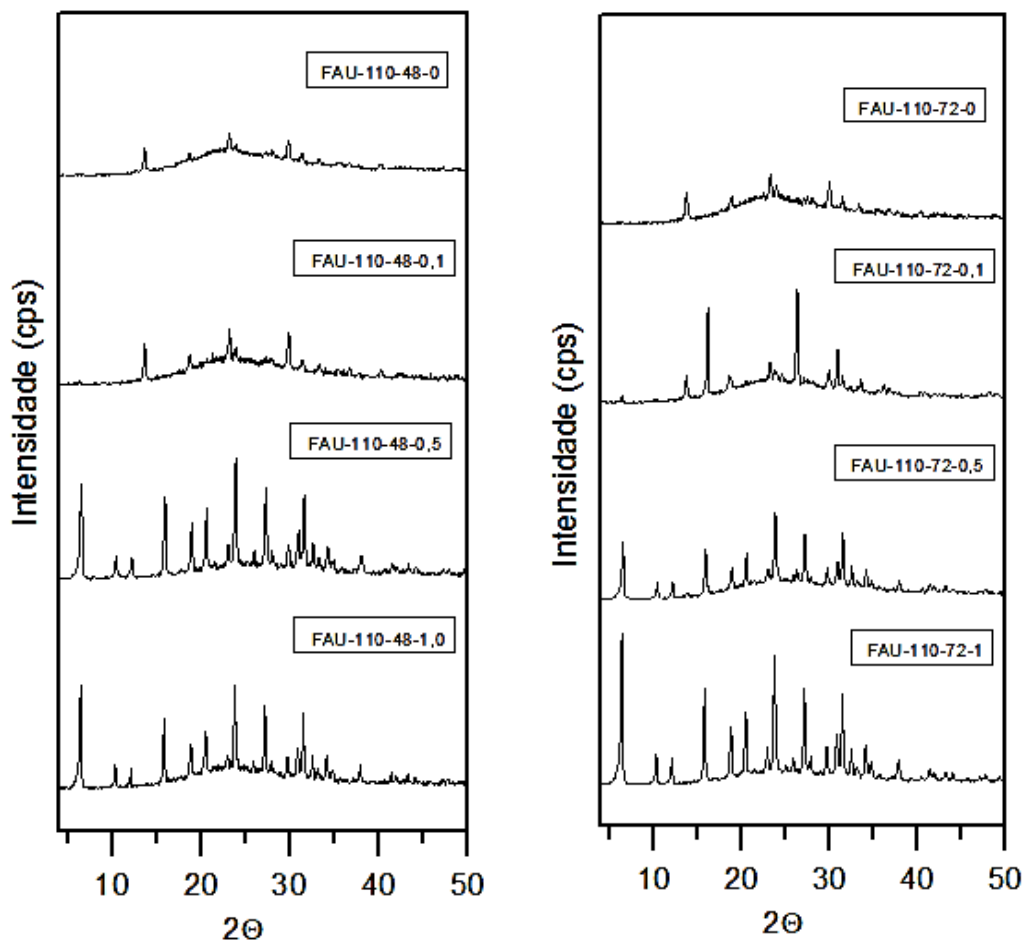


Figura 39 - Difratomogramas de raios-X das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de CTABr a 110°C e tempo de cristalização de 48 horas (esquerda) e 72 horas (direita).

4.1.3 Amostras sintetizadas a 150°C

Os difratogramas de raios-X das amostras submetidas a temperatura de cristalização igual a 150°C estão apresentados nas Figuras 40 e 42, separadas pelo tempo de cristalização.

Ao proceder a elevação da temperatura de cristalização, ocorreu a formação de zeólita P. Esta é vista sempre como uma fase impura da faujasita. De acordo com Breck (1974), em temperaturas abaixo de 300°C, zeólita FAU é comumente convertida em zeólita P (GIS) devido a densidade estrutural serem similares; 1,25 g/cm³ para zeólita Y e 1,57 g/cm³ para zeólita P. Vieira, Rodrigues e Martins (2014) propuseram que em pH altamente alcalino ocorra a dissolução da zeólita FAU em favorecimento a zeólita GIS. Dutta e Bronic (1994) relataram também que baixos teores de Si/Al favorecem a obtenção da fase GIS. Observa-se que as amostras submetidas ao tempo de envelhecimento de 72 horas formaram picos mais intensos, evidenciando que a contaminação torna-se mais intensa com o maior tempo de cristalização. Esta tendência também foi observada por (CHAVES et al, 2012) e (ZHU *et al.*, 2008).

A Figura 41 apresenta o difratograma padrão da zeólita P para fins de comparação.

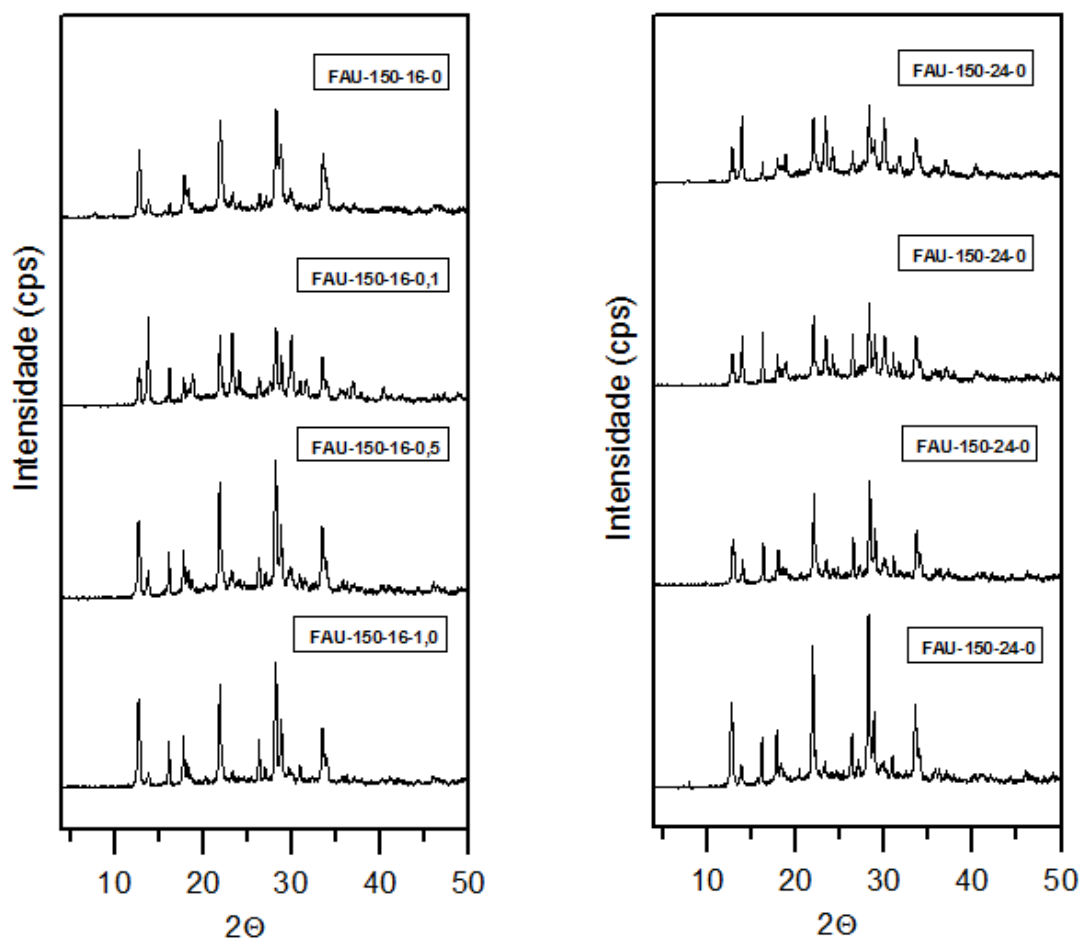


Figura 40 – Difratoigramas de raios-X das amostras obtidas por síntese hidrotérmica a 150°C por 16 horas (esquerda) e 24 horas (direita) na presença de CTABr.

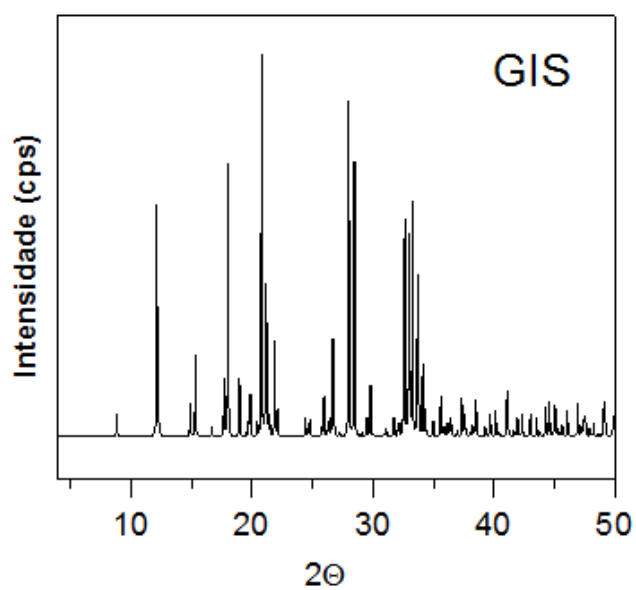


Figura 41 – Difratoograma teórico zeólita P (IZA, 2017).

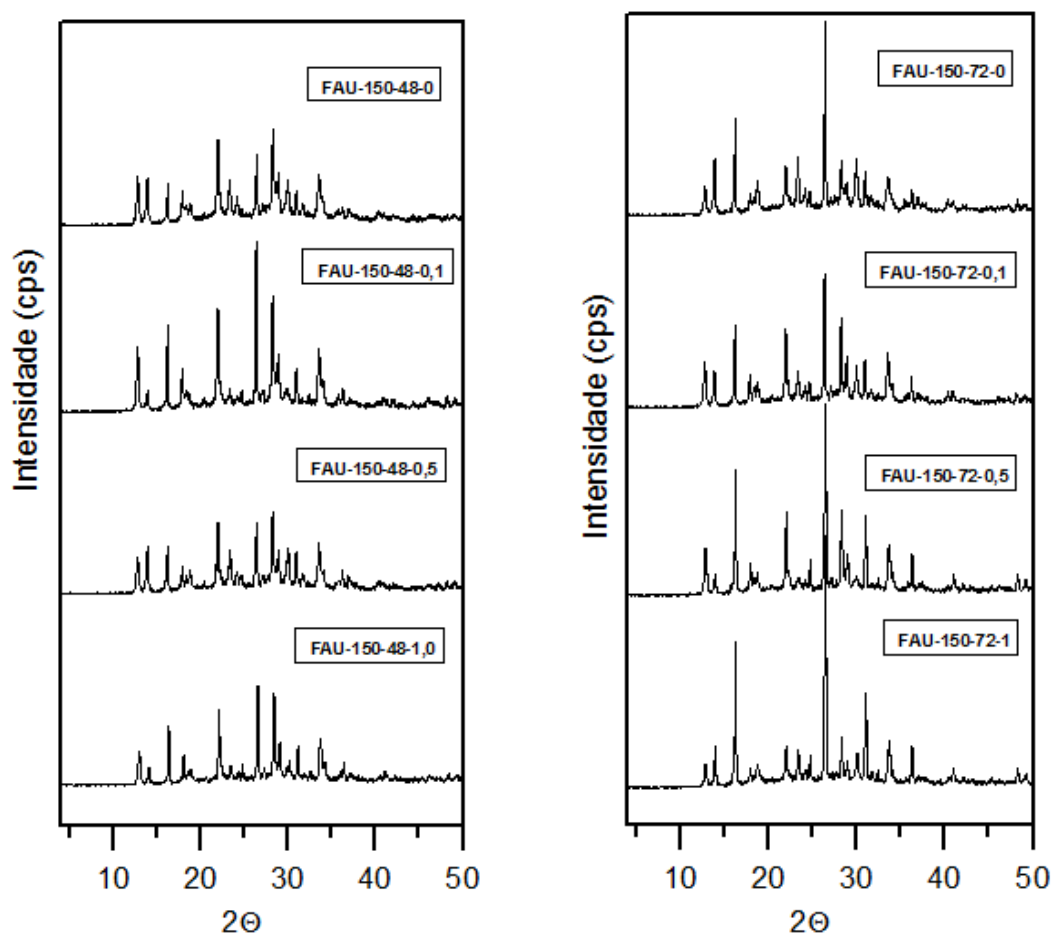


Figura 42 – Difrátogramas de raios-X das amostras obtidas por síntese hidrotérmica a 150°C por 48 horas (esquerda) e 72 horas (direita) na presença de CTABr.

4.1.4 Cella unitária e tamanho dos cristais

O parâmetro de cela unitária das amostras foi calculado utilizando-se as Equações 3 e 4. Para o cálculo, utilizou-se quatro planos hkl, sendo estes: (1,1,1), (3,3,1), (5,3,3) e (7,5,1), que se referem, respectivamente, aos ângulos (2θ): (6,11°), (15,42°), (23,29°) e (30,92°). Primeiramente, calculou-se o parâmetro de cela unitária para cada um dos quatro planos escolhidos. Em seguida, executou-se a média aritmética dos quatro valores obtidos. Os resultados estão apresentados na Tabela 7 para amostras sintetizadas a 100°C e na Tabela 8 para amostras sintetizadas a 110°C. Amostras em que o DRX indicou a não formação de fase FAU pura não tiveram seu parâmetro de cela unitária calculado. Este é o caso das amostras FAU-100-48-1,25, FAU-100-72-5, FAU-110-24-0, FAU-110-48-0 e -48-0,1, FAU-110-72-0 e -72-0,1.

Os resultados encontrados para célula unitária estão de acordo com o ressaltado pela literatura, que estima uma variação entre 24,18 e 25 Å. Todas as amostras apresentaram valores acima de 24,5 Å. Este comprimento de ligação maior indica que a razão de Si/Al deve ser baixa, pois as ligações Al-O são maiores do que as Si-O. Observa-se que não há uma relação linear entre a concentração de surfactante utilizado e o parâmetro de célula unitária obtido. Isto pode ser explicado pelo modo de interação das moléculas de surfactante em solução, como o tipo de

micela formado e a quantidade destas. Vicente (2015) obteve valores de cela unitária para NaX entre 24,7 e 24,96 Å, variando de acordo com o cátion utilizado na troca iônica. Gomes (1992) conseguiu valores entre 24,4 e 24,67 Å para NaY e HY e o trabalho de Sobrinho (1993) resultou em valores iguais a 24,63 Å para NaY também.

O cálculo do tamanho dos cristais foi baseado na Equação 5. Realizou-se o difratograma de raios-X padrão de silício metálico e este foi utilizado como base para a correção. O pico característico do silício ocorreu em torno de $2\theta = 28,65$, sendo $\text{FWHM} = 0,168$. O plano hkl escolhido foi o 553, referente aproximadamente ao ângulo (2θ) 27,2. Os resultados obtidos confirmaram a formação de zeólita nanométrica. Os valores concentram-se em uma faixa de distribuição entre 80 e 120 nm, como pode ser notado na Figura 43. Novamente, não houve uma relação direta entre o tamanho dos cristais e a quantidade de surfactante. Nota-se apenas que amostras sintetizadas com a maior quantidade de surfactante possuem o menor tamanho de cristais, sendo este o caso das amostras FAU-100-16-5 e FAU-100-24-5. Como houve problemas na série de 48 e 72 horas, estas não podem ser utilizadas para comparação.

As amostras sintetizadas a 110°C apresentaram valores de tamanho de cristais acima de 100 nm, como é o caso das amostras FAU-110-16-0, FAU-110-24-0,5 e FAU-110-48-1, evidenciando que a temperatura mais elevada favorece a etapa de crescimento dos cristais. A Figura 44 mostra uma comparação do tamanho dos cristais calculado pela Equação de Scherrer com o tempo de síntese aplicado para as amostras FAU-100-1 e FAU-110-1. Nota-se que com o aumento do tempo de síntese, o tamanho dos cristais aumenta e os valores obtidos para amostras sintetizadas a 110°C são maiores do que os obtidos para amostra a 100°C. Isso comprova que em temperaturas maiores a etapa de nucleação deixa de ser mais evidente e a etapa de crescimento dos cristais passa a predominar. Vicente (2015) observou em seu trabalho que em temperaturas menores que 50°C a nucleação predominava na síntese de zeólita X, já em temperaturas de 50 a 60°C, o crescimento dos cristais torna-se mais pronunciado. Chaves *et al.* (2012) obtiveram FAU com tamanhos entre 23 e 82 nm quando variaram o tempo de síntese.

Tabela 7 - Parâmetro de cela unitária e tamanho de cristais para amostras sintetizadas a 100°C.

Amostras	Parâmetro de Cela Unitaria (Å)	Tamanho do Cristal (nm)
FAU -100-16-0	24,80	112
FAU 100-16-0,1	24,70	102
FAU -100-16-0,5	24,78	84
FAU -100-16-1,0	24,80	86
FAU -100-16-1,25	24,72	86
FAU -100-16-1,5	24,72	111
FAU -100-16-2,5	24,59	119
FAU -100-16-5	24,76	80
FAU -100-24-0	24,72	95
FAU -100-24-0,1	24,74	102
FAU -100-24-0,5	24,75	96
FAU -100-24-1,0	24,80	107
FAU -100-24-1,25	24,72	110
FAU -100-24-1,5	24,78	112
FAU -100-24-2,5	24,72	76
FAU -100-24-5	24,63	54
FAU -100-48-0	24,90	131
FAU -100-48-0,1	24,87	96
FAU -100-48-0,5	24,63	121
FAU -100-48-1,0	24,63	112
FAU -100-48-1,5	24,74	26
FAU -100-48-2,5	24,72	91
FAU -100-48-5	24,89	89
FAU -100-72-0	24,55	116
FAU -100-72-0,1	24,72	76
FAU -100-72-0,5	24,53	78
FAU -100-72-1,0	24,71	114
FAU -100-72-1,25	24,55	118
FAU -100-72-1,5	24,72	86
FAU -100-72-2,5	24,59	140

Tabela 8 - Parâmetro de cela unitária e tamanho de cristais para amostras sintetizadas a 110°C.

Amostras	Parâmetro de Cela Unitaria (Å)	Tamanho do Cristal (nm)
FAU 110-16-0	24,60	146
FAU -110-16-0,1	24,80	118
FAU -110-16-0,5	24,62	101
FAU -110-16-1,0	24,80	90
FAU -110-24-0,1	24,68	85
FAU -110-24-0,5	24,40	144
FAU -110-24-1,0	24,55	114
FAU -110-48-0,5	24,63	92
FAU -110-48-1,0	24,81	184
FAU -110-72-0,5	24,67	71
FAU -110-72-1,0	24,85	138

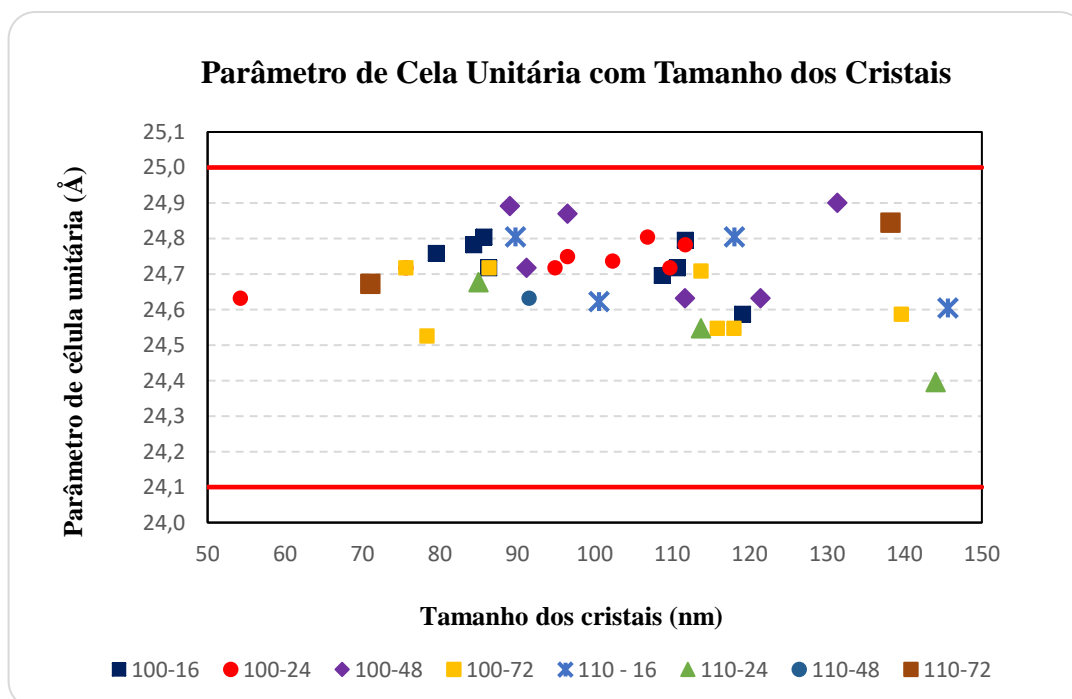


Figura 43 - Gráfico de dispersão para distribuição de parâmetro de célula unitária (Å) e tamanho dos cristais (nm) com limite superior (25 Å) e inferior (24,1 Å) listados de acordo com a literatura.

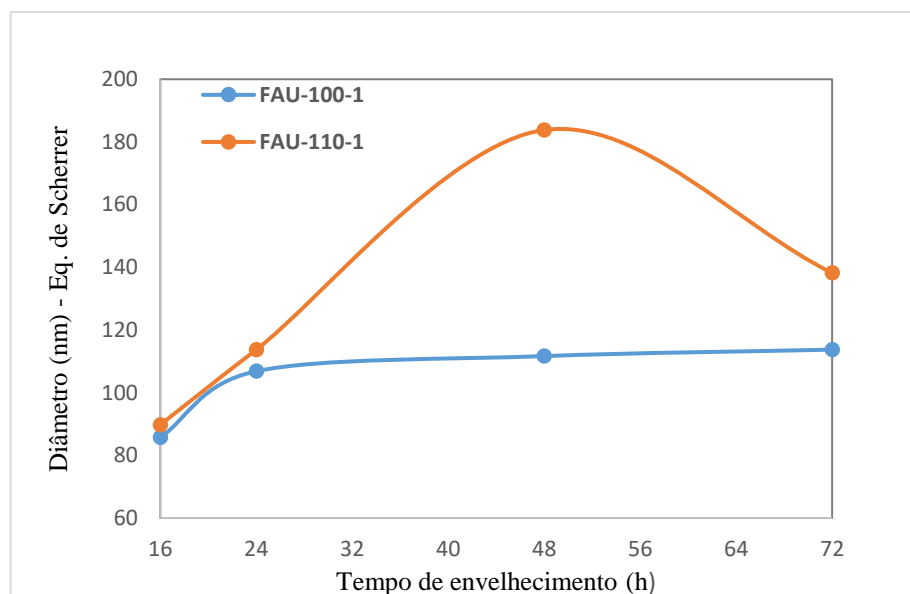


Figura 44 - Comparação entre o diâmetro das amostras em função do tempo de envelhecimento para FAU-100-1 e FAU-110-1.

4.2. Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise de fluorescência de raios-X foi realizada em parceria com a Fábrica Carioca de Catalisadores S.A. (Rio de Janeiro). Através desta análise é possível identificar a composição química da amostra. Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 9. Pela composição química obtida, calcula-se a razão Si/Al e Na/Al. A amostra FAU-100-24-0-FS refere-se a forma sódica da amostra, antes da etapa de troca iônica.

Tabela 9 - Composição química das amostras sintetizadas a 100°C.

AMOSTRA	Razão molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ - mistura reacional	Razão molar Na ₂ O/Al ₂ O ₃ - mistura reacional	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	Na/Al	Si/Al
FAU-100-24-0 -FS	10	5,5	26,75	16,22	57,03	1,00	1,81
FAU-100-24-0	10	5,5	31,20	6,57	62,22	0,35	1,69
FAU-100-24-1	10	5,5	30,93	6,74	62,33	0,36	1,71
FAU-100-24-1,25	10	5,5	30,34	6,84	62,82	0,37	1,76
FAU-100-24-1,5	10	5,5	30,34	6,56	63,10	0,36	1,77

Os valores fornecidos pela análise indicam, segundo a definição de Breck, que foi obtido zeólita Y, pois razões de Si/Al são maiores que 1,5. Entretanto, de acordo com os estudos de (RÜSCHER *et al.*, 2006), pode-se somente afirmar a obtenção de zeólita Y pura quando a razão Si/Al > 2,7. Quando a razão calculada encontra-se entre 1,5 – 2,7 existem domínios de zeólita X e Y, uma forma de coexistência. De acordo com Zhang *et al.* (2013), o SAR decresce no gel de síntese conforme aumenta-se a concentração de aluminato de sódio, excessos na concentração de alumínio favorecem a formação de amostras com baixas razões molares Si/Al.

Esse baixo valor prejudica a estabilidade da zeólita devido a maior quantidade de ligações Al-O-Si, as quais se hidrolisam rapidamente em presença de moléculas de água. Os resultados obtidos pela análise de FRX explicam a razão das amostras terem colapsados quando submetidas a segunda troca iônica ou a um tratamento hidrotérmico. Chaves *et al.*, (2012) obtiveram valores entre 1,53 e 1,86 para razão Si/Al na preparação de zeólita faujasita nanométrica. Gomes (1992) obteve zeólita Y pura com Si/Al igual a 2,75 utilizando tratamento ácido. Lee *et al.* (2013) sintetizaram zeólita X mesoporosa pura, sendo esses valores em torno de 1,15-1,23

Observa-se que a quantidade de sódio remanescente após a etapa de troca iônica é de aproximadamente 35%, comparando-se a amostra na forma sódica FAU-100-24-0-FS e a mesma após a troca iônica. A eficiência da troca iônica foi moderada, sendo este valor em torno de 65%, visto que se realizou uma única etapa de troca iônica, a qual durou 2 horas. O máximo grau de troca é de aproximadamente 81% devido aos sítios localizados em pequenas cavidades totalizarem 19%. O principal motivo para esse resultado pode ser atribuído ao impedimento estérico entre os cátions de Na e de NH₃ com as pequenas cavidades, como os prismas hexagonais. Vicente (2015) conseguiu atingir graus de troca em torno de 80% utilizando cátions como amônio e metilamônio, procedendo três trocas consecutivas, um total de 6 horas. Nota-se que amostras sintetizadas na presença de surfactante apresentaram razão Si/Al maiores após a troca iônica, sendo estes valores distribuídos linearmente. Uma possível explicação é o arranjo do silicato ao redor das micelas de surfactante, favorecendo a maior incorporação de silício na estrutura.

4.3 Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹Si e ²⁷Al

4.3.1 RMN de ²⁹Si

Esta análise foi executada visando a determinação da razão silício/alumínio estrutural e de possíveis defeitos na rede cristalina. Todas as amostras apresentaram os quatro sinais de ²⁹Si, referentes as formas Si(OSi)₄, Si(OAl)(OSi)₃, Si(OAl)₂(OSi)₂ e Si(OAl)₃(OSi). Algumas amostras apresentaram também a forma Si(OAl)₄. Estas formas estão atribuídas aos sinais : -102, -96, -91, -87 e -81 ppm, respectivamente. Para o cálculo da razão Si/Al foi feita a desconvolução do espectro e foi utilizada a fórmula abaixo:

$$\left(\frac{Si}{Al}\right)_R = \frac{I_4 + I_3 + I_2 + I_1 + I_0}{I_4 + 0,75 I_3 + 0,5 I_2 + 0,25 I_1}$$

sendo:

I₄ = Área relativa ao pico Si4Al;

I₃ = Área relativa ao pico Si3Al;

I₂ = Área relativa ao pico Si2Al;

I₁ = Área relativa ao pico Si1Al;

I₀ = Área relativa ao pico Si0Al.

Os espectros de MAS RMN de ²⁹Si estão expostos nas Figuras 45 e 46. A Tabela 10 contém os valores calculados para razão Si/Al de rede. Observa-se que o aumento na concentração do surfactante favorece as espécies Si0Al. Como a razão Si/Al global,

determinada por fluorescência de raios X, foi igual a aproximadamente 1,8, sendo portanto, muito inferior a razão Si/Al de rede calculada, sendo esta superior a 4, a presença de grande quantidade de alumina extra rede é indicada. Esta alumina extra rede deve ter se formado pela desaluminização da estrutura durante a etapa de calcinação. A amostra FAU-100-24-0 apresentou menor valor de razão Si/Al estrutural, igual a 4,80, já as amostras com surfactante apresentaram valores maiores que 5. Nota-se que poucos defeitos devem existir na rede cristalina, pois as espécies de Si0Al correspondem a aproximadamente 50% da estrutura e a presença exagerada de ninhos hidroxilas levaria ao colapso da mesma. Xu *et al.* (2007) obtiveram valores de Si/Al estrutural acima de 5,0 para amostras de Y na forma ácida (HY) e tratadas com EDTA.

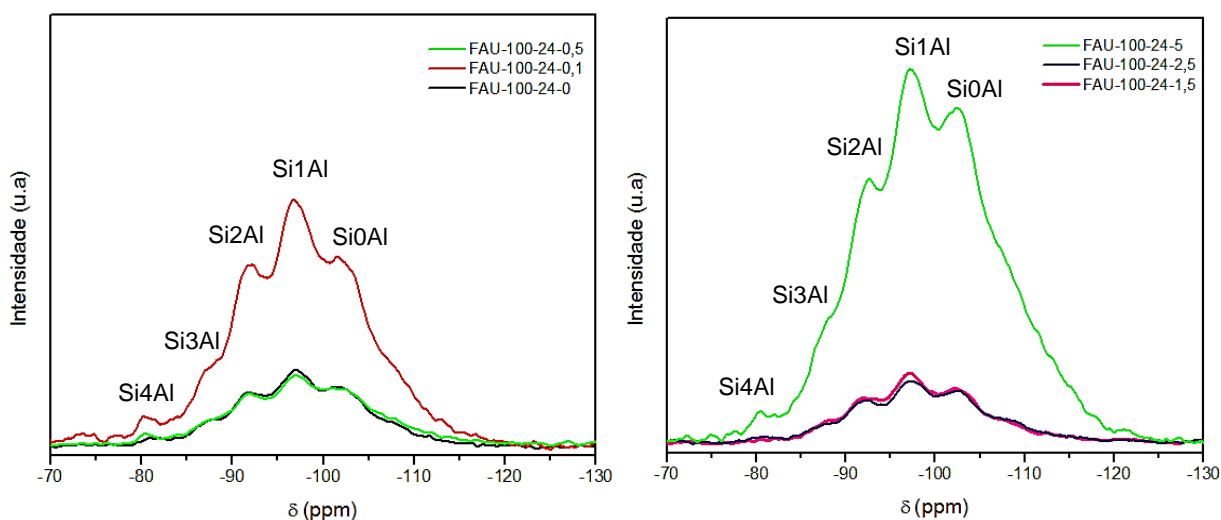


Figura 45- Espectros de MAS RMN de ^{29}Si para amostras sintetizadas a 100°C por 24 horas.

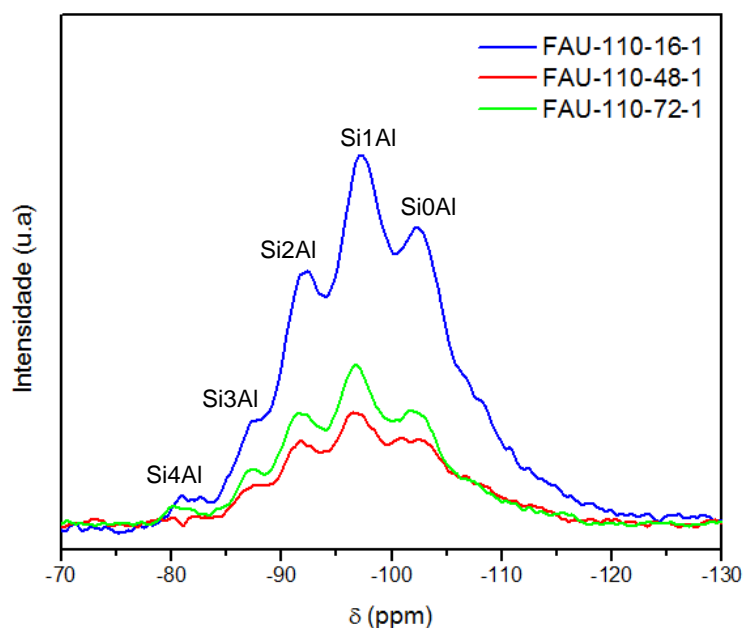


Figura 46 - Espectros de MAS RMN de ^{29}Si para amostras sintetizadas a 110°C .

Tabela 10 - Valores de área dos picos de RMN de ^{29}Si e razão molar Si/Al de rede calculada a partir destes.

Amostra	Si0Al	Si1Al	Si2AL	Si3Al	Si4Al	(Si/Al) _R
FAU-100-24-0	48,91	25,08	20,99	3,82	1,20	4,80
FAU-100-24-0,1	50,23	25,73	19,46	3,00	1,58	5,00
FAU-100-24-0,5	60,24	17,36	16,17	5,10	1,14	5,75
FAU-100-24-1,5	55,08	23,02	19,31	2,59	--	5,76
FAU-100-24-2,5	57,37	21,42	17,99	3,22	--	5,96
FAU-100-24-5	71,83	8,73	10,48	1,63	7,33	6,26
FAU-100-16-1,25	53,77	25,57	17,11	3,55	--	5,68
FAU-100-72-1	49,56	27,36	19,30	3,78	--	5,17
FAU-110-16-1	59,72	20,27	17,86	2,14	--	6,41
FAU-110-48-1	67,68	14,60	14,48	3,24	--	7,51
FAU-110-72-1	46,81	26,08	21,99	3,76	1,35	4,61

4.3.2 RMN de ^{27}Al

As análises de MAS RMN de ^{27}Al fornecem informações sobre o estado de coordenação dos núcleos de alumínio, distinguindo os átomos na forma tetraédrica, cujo pico característico ocorre a 60 ppm, dos átomos na forma octaédrica, pico característico em 0 ppm. Os átomos de alumínio que se encontram na forma octaédrica são caracterizados como alumínio fora de rede (EFAI).

Os espectros de MAS RMN de ^{27}Al são expostos nas Figuras 47 e 48. A Tabela 11 apresenta os valores percentuais de alumínio tetraédrico e octaédrico. Todas as amostras apresentaram estado de coordenação octaédrico, sendo este percentual maior do que o valor referente a forma tetraédrica. Estes átomos podem estar localizados nas pequenas cavidades, condensados nas grandes cavidades ou depositados na superfície externa. As espécies de alumina extra rede normalmente são responsáveis pela acidez de Lewis. Observa-se que o uso do surfactante favorece a forma octaédrica. A amostra submetida ao menor tempo de cristalização apresenta menor teor de alumínio octaédrico, caso da amostra FAU-100-16-1,25. Xu *et al.* (2007) também obtiveram alumínio octaédrico para amostras na forma HY e USY. Ao submeter essas amostras ao tratamento com EDTA restou apenas o pico em 60 ppm. Jiao *et al.* (2016) evidenciaram a presença de alumínio octaédrico para amostras de zeólita Y lixiviadas com ácido láctico e submetidas a reorganização na presença de CTABr.

Os valores da razão de Si/Al de rede calculados por RMN de ^{29}Si e ^{27}Al foram bem próximos, indicando ausência de alumínio “invisível” ao RMN de ^{27}Al .

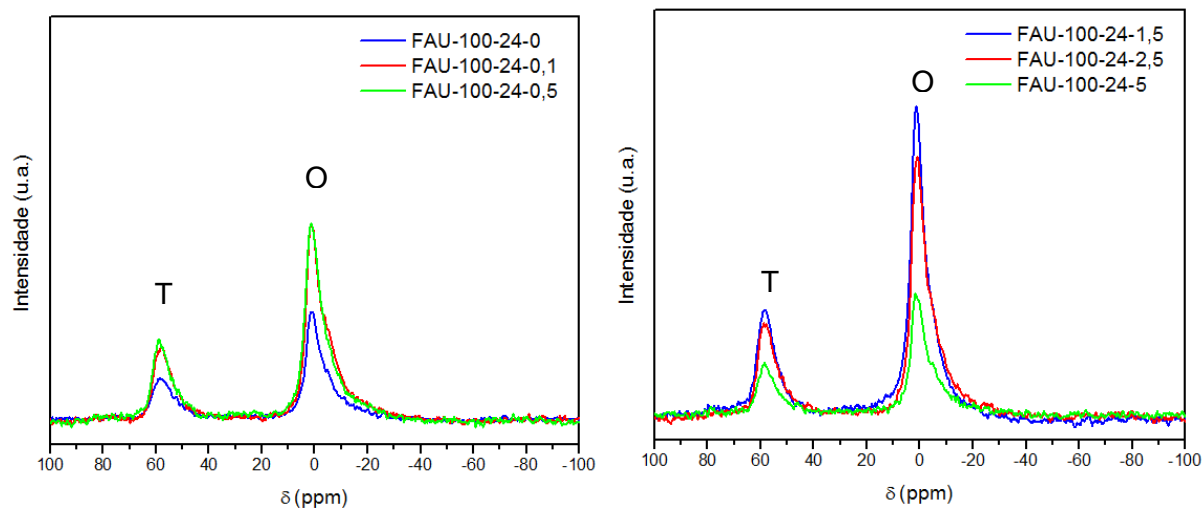


Figura 47 - Espectros de MAS RMN de ^{27}Al das amostras sintetizadas a 100°C por 24 horas.

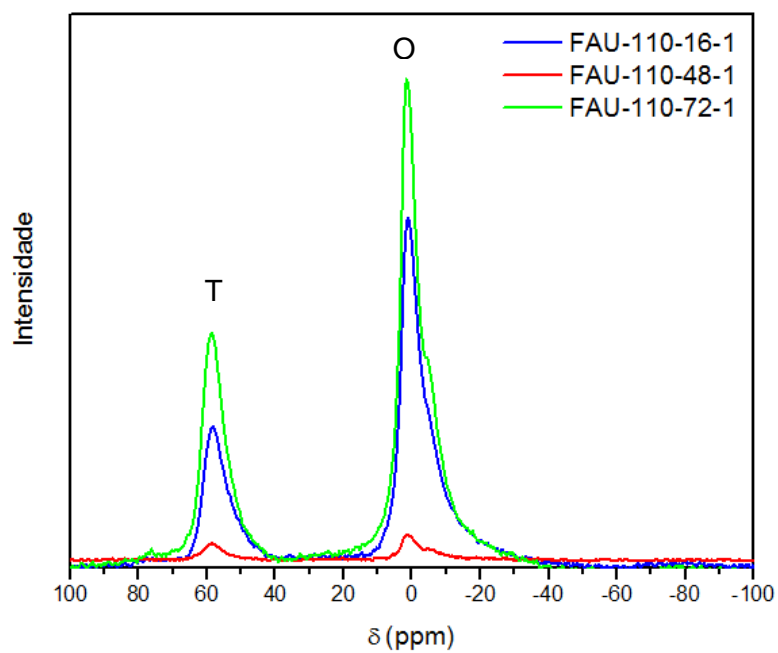


Figura 48 - Espectros de MAS RMN de ^{27}Al das amostras sintetizadas a 110°C .

Tabela 11 - Quantificação dos átomos de alumínio por MAS RMN ^{27}Al

Amostra	%T	EFAI - %O
FAU-100-24-0	30,30	69,70
FAU-100-24-0,1	26,64	73,36
FAU-100-24-0,5	28,72	71,28
FAU-100-24-1,5	29,60	70,40
FAU-100-24-2,5	28,04	71,96
FAU-100-24-5	30,17	69,83
FAU-100-16-1,25	40,32	59,68
FAU-100-72-1	27,15	72,85
FAU-110-16-1	28,83	71,17
FAU-110-48-1	37,33	62,67
FAU-110-72-1	33,73	66,27

4.4 Espectroscopia de Absorção no Infra Vermelho

Nas Figuras 49, 50 e 51, são apresentados os espectros no infravermelho na região estrutural, ou seja, entre 400 e 1200 cm^{-1} , pois como as análises não foram realizadas sob vácuo e com a formação de uma pastilha auto suportada, a região de hidroxilas, 3500 a 4000 cm^{-1} , sofre interferência vibracional das moléculas de água, induzindo a erros de interpretação. A Figura 49 apresenta os espectros de IV comparando as amostras sintetizadas com a mesma concentração de surfactante em tempos de cristalização diferentes. A Figura 50 apresenta os espectros de infra vermelho das amostras sintetizadas a 100°C , com tempo de cristalização de 24 horas e concentrações de surfactantes variadas. A Figura 51 exhibe os espectros para amostras sintetizadas a 110°C . As bandas características referem-se:

1140 e 730 cm^{-1} = representam alongamento assimétrico e simétrico correspondentes a estrutura externa de TO_4 (T=Si, Al), respectivamente;

990 e 670 cm^{-1} = vibrações de estiramento assimétricas e simétricas, respectivamente, correspondentes à estrutura interna de TO_4 (T= Si, Al);

560 cm^{-1} = é atribuída ao pico de ligação externa do anel duplo associado a estrutura FAU;

445 cm^{-1} = é atribuída à estrutura em modos de flexão T-O sensíveis a estrutura tetraédrica.

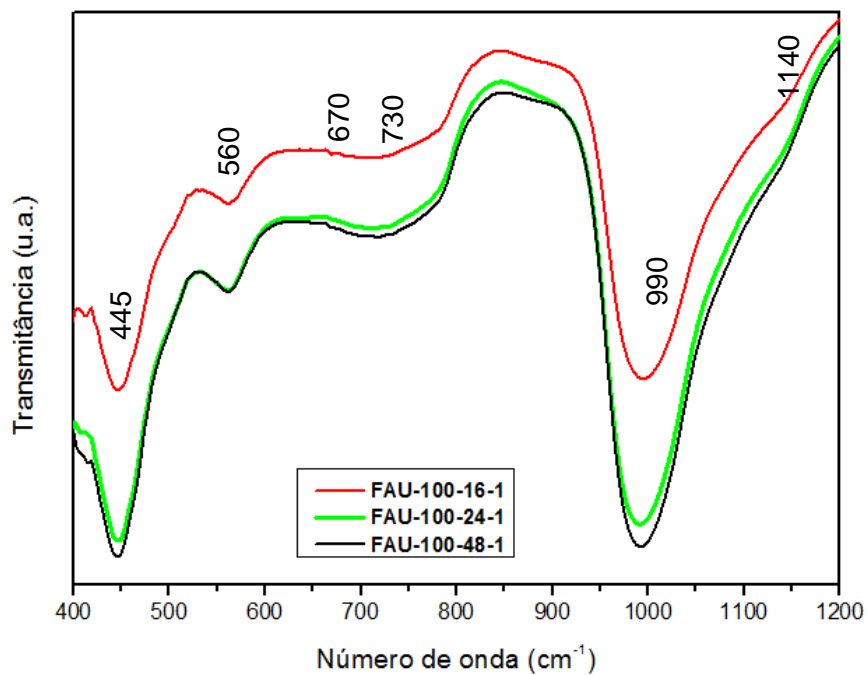


Figura 49 - Espectros de IV para amostras sintetizadas a 100°C em diferentes tempos de cristalização.

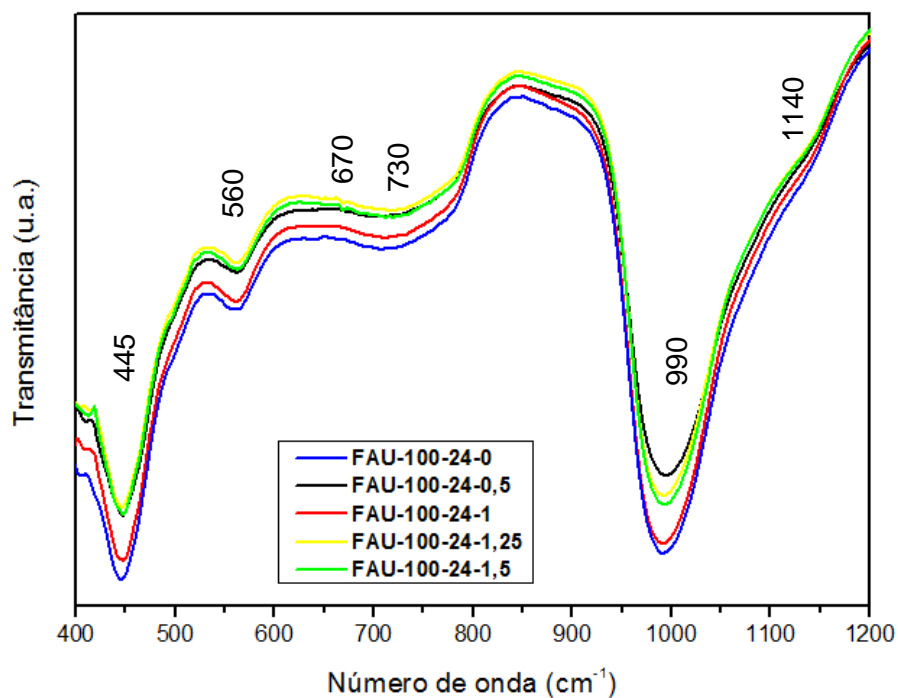


Figura 50 - Espectros de IV para amostras sintetizadas a 100°C com diferentes concentrações de CTABr.

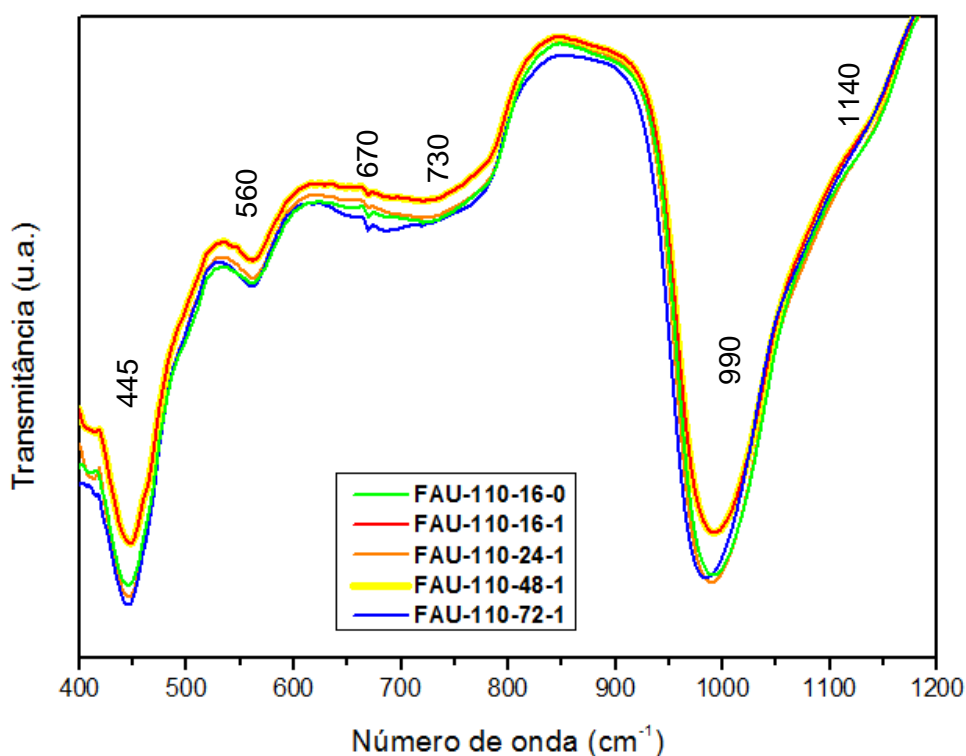


Figura 51 - Espectros de IV para amostras sintetizadas a 110°C com diferentes tempos de cristalização.

A presença da banda em 560 cm^{-1} , referente ao anel de 6 membros, confirma que todas as amostras submetidas a análise de IV apresentam estrutura do tipo faujasita. Outra evidencia adicional é a presença do alongamento assimétrico da estrutura externa de TO_4 , referente a banda 1140 cm^{-1} , descrita também no trabalho de (CHENG *et al.*, 2013).

De um modo geral, as bandas apresentam o mesmo perfil de intensidade. Nota-se pela Figura 49 que quanto maior o tempo de cristalização, maior é a intensidade da banda, indicando que um tempo mais longo de cristalização favorece melhor arranjo estrutural. Analisando a Figura 50 observa-se que a amostra com menor intensidade de banda foi a FAU-100-24-0,5, a qual apresenta maior valor de mesoporos, 0,13 cm^3/g , confirmando que o ganho em mesoporosidade afeta diretamente a cristalinidade. Resultado semelhante foi encontrado no trabalho de (ZHAO *et al.*, 2016a). Para as amostras sintetizadas a 110°C, obteve-se banda de maior sinal para a amostra sintetizada com maior tempo de cristalização e na presença de surfactante, ressaltando os resultados obtidos por DRX. As amostras sintetizadas a 110°C apresentaram banda característica em 670 cm^{-1} , referente a vibrações de estiramento simétricas correspondentes à estrutura interna de TO_4 (T= Si, Al), mais pronunciadas do que as amostras sintetizadas a 100°C, indicando que o aumento da temperatura causa maior momento de dipolo nas amostras.

4.5 Adsorção de Nitrogênio

As propriedades texturais dos sólidos sintetizados, submetidos a troca iônica com NH_4Ac e calcinados foram determinadas a partir da técnica de adsorção física de nitrogênio para determinação de área específica, volume de microporos e mesoporos. Os resultados estão

apresentados na Tabela 12 para amostras submetidas a 100°C e na Tabela 13 para as submetidas a 110°C.

Aceita-se como valor de área BET para zeólita faujasita na literatura valores entre 400 e 900 m²/g. Os resultados obtidos neste trabalho estão dentro da faixa aceitável, havendo uma distribuição mais significativa de valores entre 500 e 600 m²/g para área BET. A área BET de uma zeólita é uma combinação da área externa e volume de microporos. A Figura 52 ilustra a distribuição de área externa por tempo de cristalização e a Figura 53 mostra a distribuição do volume de microporos com o mesmo tempo anteriormente citado. Nota-se que ambos apresentam o mesmo perfil.

Pela Tabela 12, observa-se que o volume de microporos obtidos para as amostras sintetizadas a 100°C por 16 e 24 horas foram superiores a 0,20 cm³/g, exceto para as amostras obtidas com maior teor de tensoativo. O volume de microporos teórico de uma estrutura tipo faujasita é de cerca de 0,32 cm³/g. Assim, os volumes de 0,20-0,26 cm³/g indicam que estas amostras apresentam algum material bloqueando seus poros. Como estas foram calcinadas, este material deve ser alumina extra rede. Os menores valores de volume de microporos foram obtidos para as amostras com maior teor de surfactante, como é o caso das amostras FAU-100-16-5 e FAU-100-24-5. Este resultado ocorre devido a menor cristalinidade dessas amostras, o que foi evidenciado por DRX.

As amostras sintetizadas a 100°C por 24 horas apresentaram maiores valores de área externa, indicando maior volume de mesoporos ou menores tamanhos de partícula.

As amostras obtidas com tempo de síntese superior a 24 horas apresentaram menores valores de microporosidade e de área BET, por conseguinte. Isso pode ser explicado pela menor cristalinidade e pela presença de outras fases cristalinas contaminantes. Tempelman *et al.* (2015) observaram a área BET decrescer com tempo de cristalização de 72 horas. Eles utilizaram TPOAC como surfactante e área BET obtida a 72 horas foi de 566 m²/g, enquanto a amostra sintetizada em 24 horas sem TPOAC apresentou área BET igual a 612 m²/g.

As amostras FAU-100-48-1,25, - 1,5 e FAU-100-72-1,25 - 5, foram retiradas da Tabela 12 e da Figura 52 e 53, pois os resultados obtidos pela adsorção de N₂ e os difratogramas característicos revelaram uma estrutura predominantemente amorfa.

Em relação a formação de mesoporos, observa-se que a quantidade ideal de surfactante foi 0,5 mols de CTABr, apresentando resultados mais expressivos como 0,13 cm³/g. O surgimento de poros maiores leva a diminuição de microporos, como constatado na amostra FAU-100-24-0,5, que possui 0,18 cm³/g de microporos. Já nas amostras sintetizadas a 110°C, nota-se que a maior quantidade de surfactante (1 mol) ocasionou uma geração de mesoporos mais significativa, como as amostras FAU-110-16-1 e FAU-110-72-1, com aumento de mais de 37% no volume de mesoporos. A distribuição de poros pelo método BJH para as amostras sintetizadas neste trabalho encontra-se no Apêndice D.

Tabela 12 - Propriedades texturais das amostras obtidas a 100°C

Amostras	Área (m ² /g)		Volume (cm ³ /g)		
	BET	Externa ^a	Microporos ^a	Mesoporos ^b	Total
FAU-100-16-0	585,50	95,50	0,23	0,07	0,30
FAU-100-16-0,1	611,50	101,20	0,24	0,08	0,32
FAU -100-16-0,5	641,38	87,47	0,26	0,08	0,34
FAU -100-16-1,0	630,40	101,15	0,25	0,08	0,33
FAU -100-16-1,25	420,14	44,70	0,18	0,05	0,23
FAU -100-16-1,5	548,21	89,80	0,21	0,08	0,29
FAU -100-16-2,5	421,00	28,13	0,18	0,03	0,21
FAU -100-16-5	352,95	28,18	0,15	0,02	0,17
FAU -100-24-0	574,75	127,10	0,21	0,10	0,31
FAU -100-24-0,1	602,76	118,00	0,23	0,10	0,33
FAU -100-24-0,5	530,10	139,90	0,18	0,13	0,31
FAU -100-24-1,0	587,22	110,70	0,22	0,11	0,33
FAU -100-24-1,25	590,80	102,70	0,23	0,08	0,31
FAU -100-24-1,5	646,11	110,58	0,25	0,10	0,35
FAU -100-24-2,5	578,72	98,90	0,22	0,08	0,30
FAU -100-24-5	461,99	63,00	0,19	0,05	0,24
FAU -100-48-0	508,40	103,97	0,19	0,08	0,27
FAU -100-48-0,1	606,02	104,70	0,23	0,08	0,31
FAU -100-48-0,5	515,23	80,60	0,20	0,09	0,29
FAU -100-48-1,0	494,90	90,92	0,19	0,07	0,26
FAU -100-48-2,5	488,27	68,30	0,20	0,06	0,26
FAU -100-48-5	516,34	47,00	0,16	0,04	0,20
FAU -100-72-0	413,26	82,60	0,15	0,06	0,21
FAU -100-72-0,1	307,60	109,00	0,09	0,08	0,17
FAU -100-72-0,5	367,55	201,46	0,07	0,13	0,20
FAU -100-72-1,0	608,67	118,73	0,22	0,10	0,32
FAU -100-72-1,5	226,13	48,40	0,08	0,07	0,15
FAU -100-72-2,5	587,06	87,30	0,23	0,08	0,31

a : t-plot; b: BJH

Tabela 13 - Propriedades texturais das amostras obtidas a 110°C.

Amostras	Área (m ² /g)		Volume (cm ³ /g)		
	BET	Externa ^a	Microporos ^a	Mesoporos ^b	Total
FAU 110-16-0	635,36	99,35	0,25	0,08	0,33
FAU -110-16-0,1	288,01	25,05	0,12	0,04	0,16
FAU -110-16-0,5	661,13	112,00	0,26	0,08	0,34
FAU -110-16-1,0	615,36	108,69	0,24	0,11	0,35
FAU -110-24-0,1	553,74	60,28	0,23	0,06	0,29
FAU -110-24-0,5	607,57	95,44	0,24	0,07	0,31
FAU -110-24-1,0	579,89	82,99	0,23	0,07	0,30
FAU -110-48-0,5	574,00	110,00	0,22	0,08	0,30
FAU -110-48-1,0	295,21	40,00	0,12	0,04	0,16
FAU -110-72-0,5	158,66	17,00	0,07	0,03	0,10
FAU -110-72-1,0	557,00	97,00	0,21	0,08	0,29

a : t-plot; b: BJH

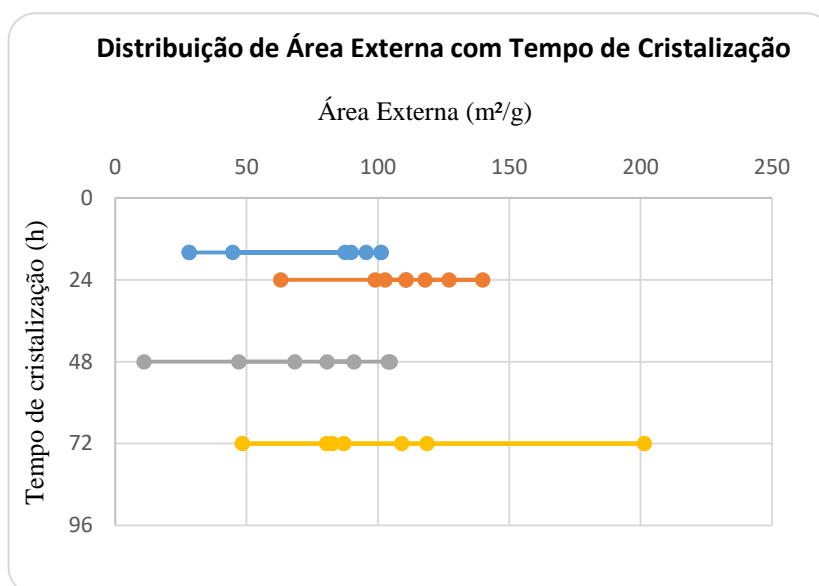


Figura 52 - Distribuição da área externa em função do tempo de cristalização para amostras a 100°C.

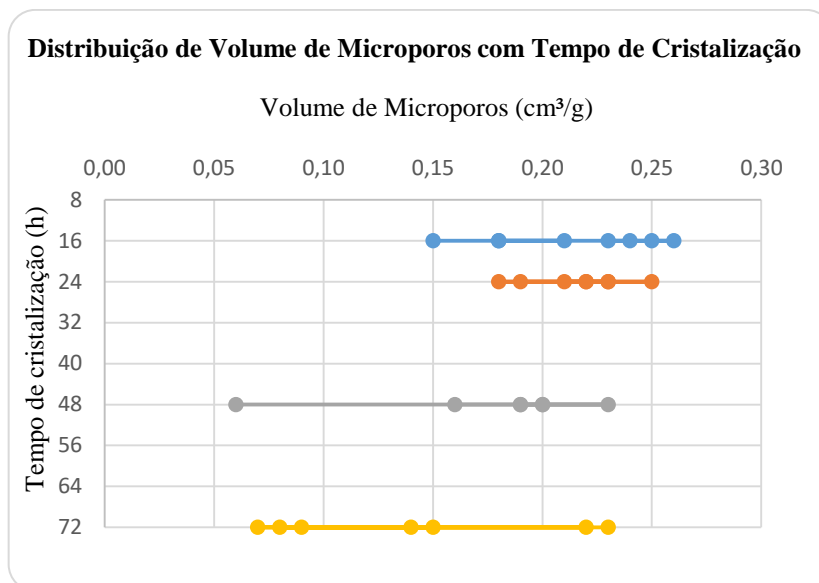


Figura 53 - Distribuição do volume de microporos em função do tempo de cristalização para amostras a 100°C.

As amostras que não receberam adição de surfactante também apresentaram um valor mais elevado de mesoporos quando comparado com valores típicos de Y ou X, respectivamente 0,05 cm³/g e 0,03 cm³/g. Esses poros foram gerados então, pelos espaços intercristalinos, devido ao tamanho manométrico dos cristais. Santos (2016) estudou o uso de CTABr para gerar mesoporos na zeólita mordenita e conseguiu valores expressivos como 0,183 e 0,222 cm³/g, sendo que este aumento também acarretou na perda de microporos. Inayat *et al.* (2012) usaram TPHAC como *template* para zeólita X e obtiveram após a calcinação o valor de mesoporos igual a 0,20 cm³/g com uma área BET 724 m²/g e área externa 130 m²/g. A amostra FAU-100-24-0,5 apresentou uma área externa maior, equivalente a 140 m²/g. Zhao *et al.* (2016) geraram zeólita Y ultra estável (USY) mesoporosa pela utilização de pluronic F127, o valor obtido para mesoporos foi igual a 0,20 cm³/g e área BET igual a 540 m²/g. Qamar *et al.* (2016) estudaram a geração de mesoporos na zeólita Y nanocristalina através de surfactante TPHAC a 110°C com tempo de cristalização igual a 84 horas e conseguiram um valor máximo de 0,254 cm³/g, todavia houve decréscimo no volume de microporos, o qual passou a ser 0,11 cm³/g. A área BET referente foi de 551,86 m²/g. Zhao *et al.*, (2016b) estudaram o uso de pluronic P123 na síntese de zeólita Y mesoporosa, os valores obtidos após processo de ultra estabilização foram: 0,105, 0,13 e 0,18 cm³/g mantendo volume de microporos acima de 0,25 cm³/g com área BET em torno de 550 m²/g. Tempelman *et al.*, (2015) relataram valores iguais a 0,11 e 0,10 cm³/g e área BET de 619 e 420 m²/g para amostras sintetizadas na presença de TPOAC com tempo de cristalização igual a 72 horas. Qin *et al.* (2011) efetuaram seguidas etapas de remoção de alumínio e silício e geraram zeólita Y mesoporosa com valores entre 0,08 e 0,15 cm³/g. Wang *et al.*, (2016) geraram zeólita X nanocristalina mesoporosa pela utilização de TPOAC e obtiveram valor igual a 0,44 cm³/g mantendo volume de microporos igual a 0,27 cm³/g com área BET de 991 m²/g.

As Figuras 54-57 referem-se as isotermas de adsorção de N₂ das amostras sintetizadas a 100°C e as Figuras 58 e 59 referem-se as amostras sintetizadas a 110°C. Observa-se uma mistura entre isoterma do tipo I, característica de sólidos microporosos, e isoterma do tipo IV, indicando presença de mesoporosidade com condensação capilar em uma pressão relativa entre 0,45 e 0,9. Nota-se que o preenchimento do microporos ocorreu entre uma pressão relativa de

0,02 e 0,05 e a adsorção de N₂ na área superficial externa ocorre entre 0,05 e 0,45. Wang *et al.*, (2014) também relataram uma mistura de isothermas do tipo I e IV em amostras de ZSM-5 mesoporosa e Santos (2016) relatou a mesma mistura em amostras de mordenita mesoporosa com auxílio de CTABr.

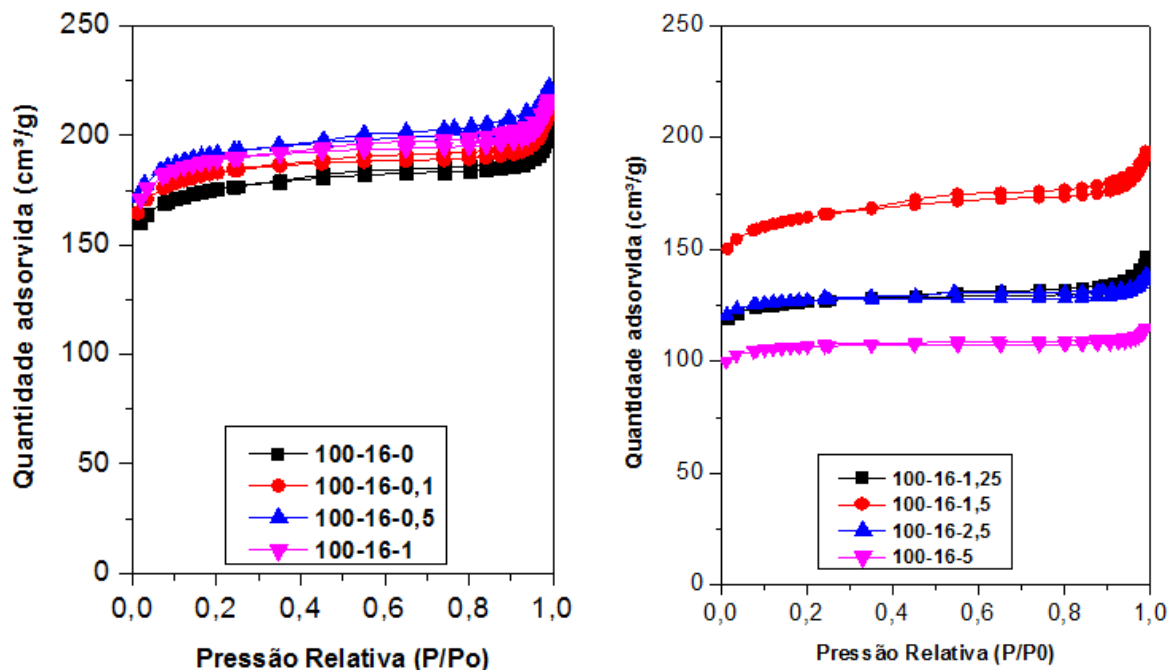


Figura 54- Isothermas de adsorção de N₂ das amostras de faujasita sintetizadas a 100°C por 16 horas na presença de CTABr.

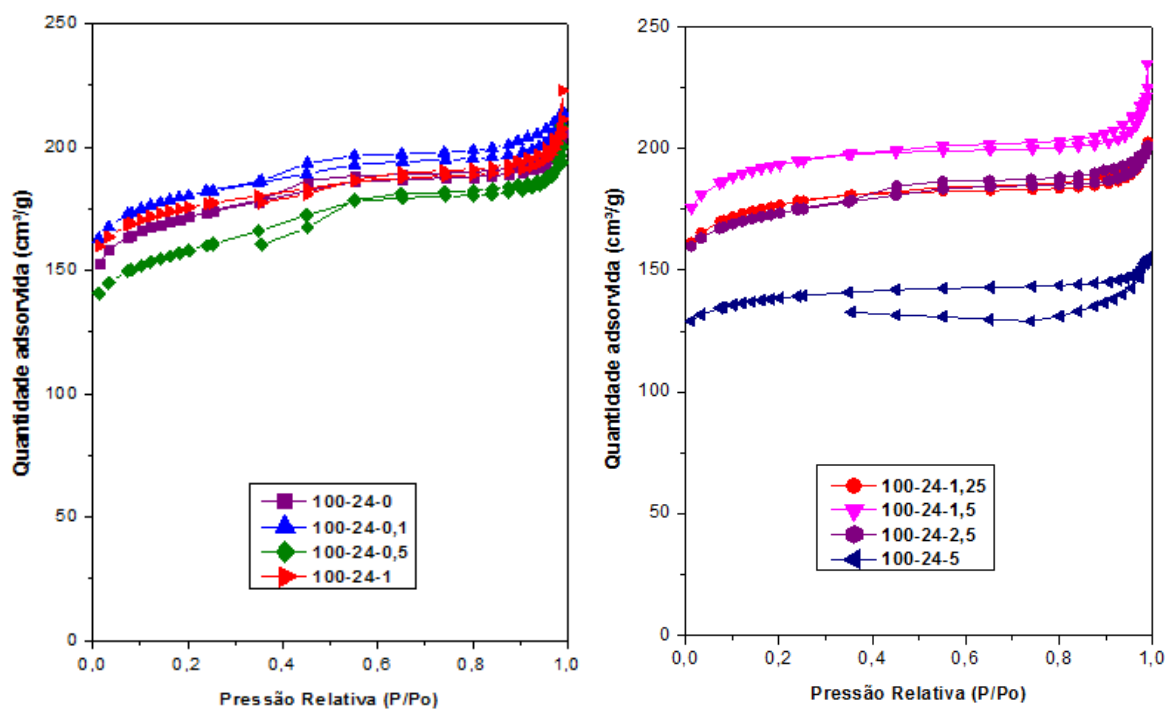


Figura 55 - Isothermas de adsorção de N₂ das amostras de faujasita sintetizadas a 100°C por 24 horas na presença de CTABr.

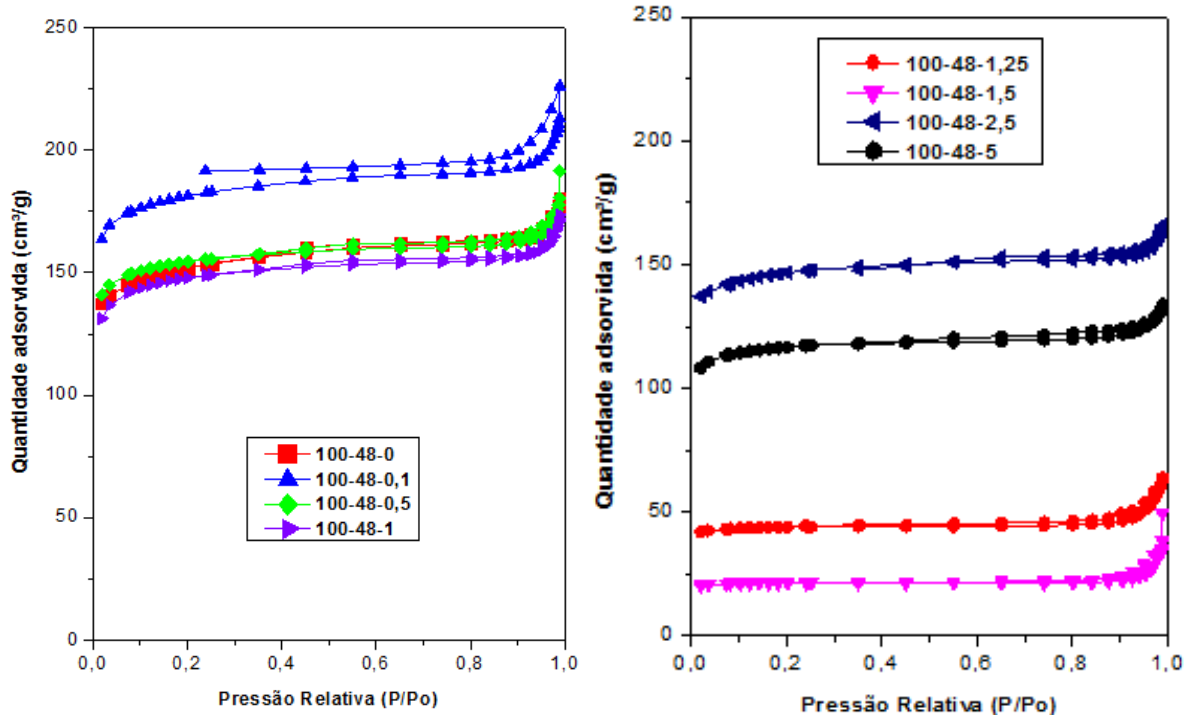


Figura 56 - Isothermas de adsorção de N₂ das amostras de faujasita sintetizadas a 100°C por 48 horas na presença de CTABr.

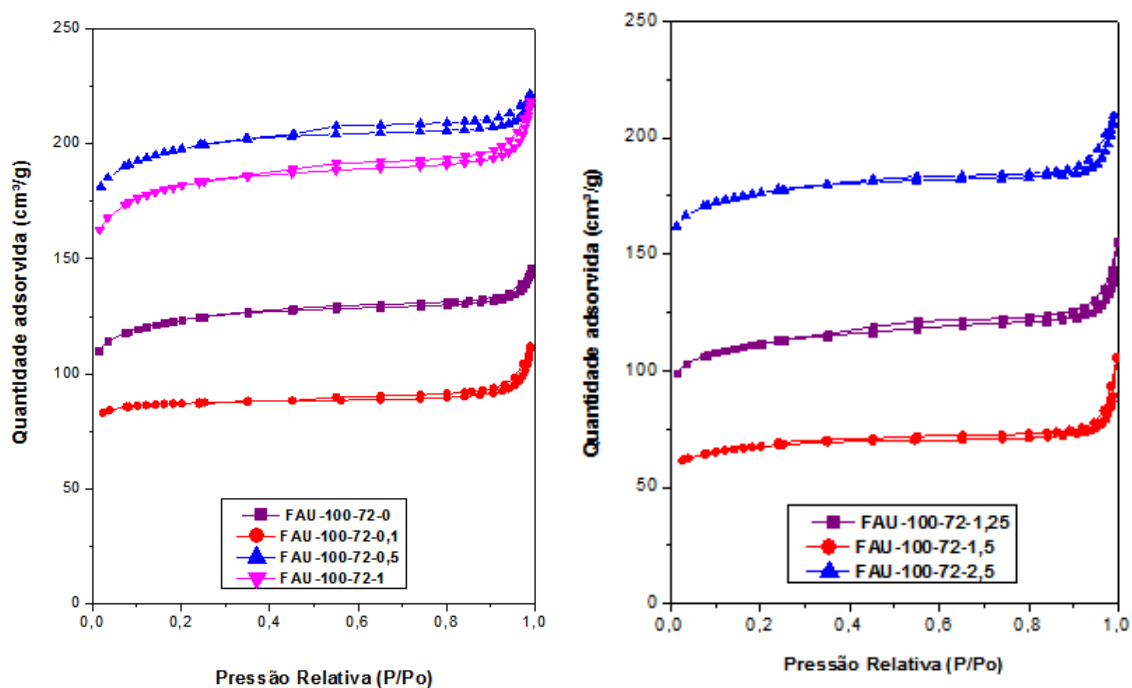


Figura 57 - Isothermas de adsorção de N₂ das amostras de faujasita sintetizadas a 100°C por 72 horas na presença de CTABr.

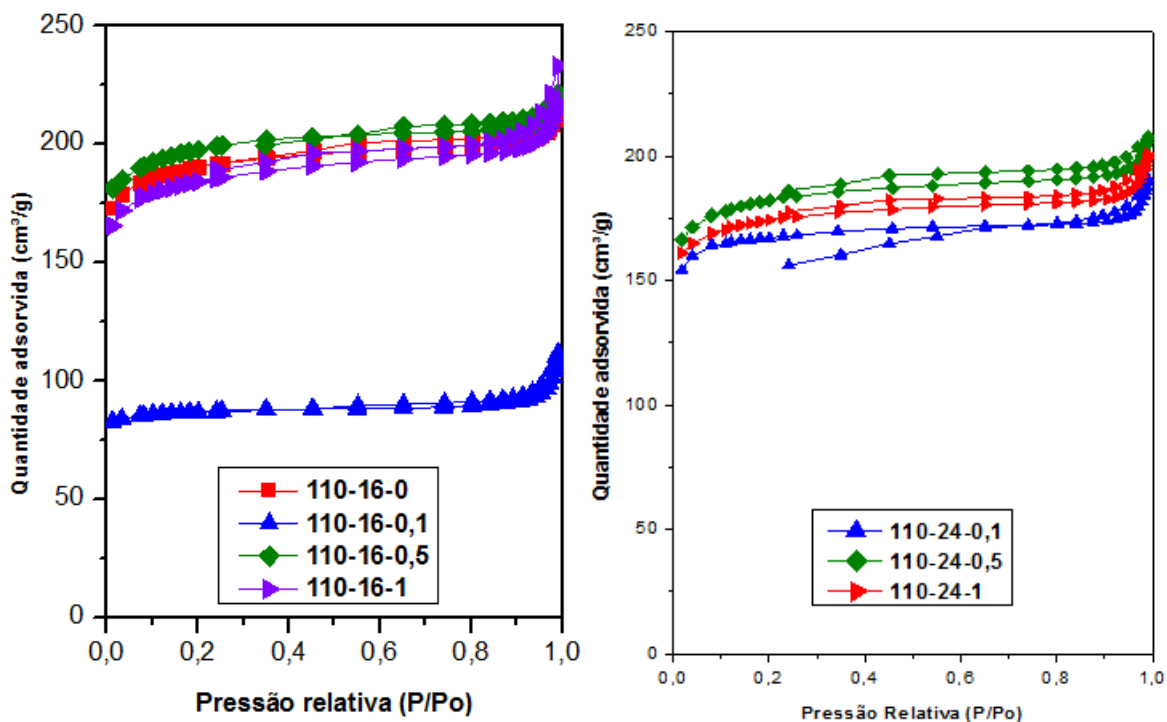


Figura 58 - Isothermas de adsorção de N₂ das amostras de faujasita sintetizadas a 110°C por 16 horas (esquerda) e 24 horas (direita) na presença de CTABr.

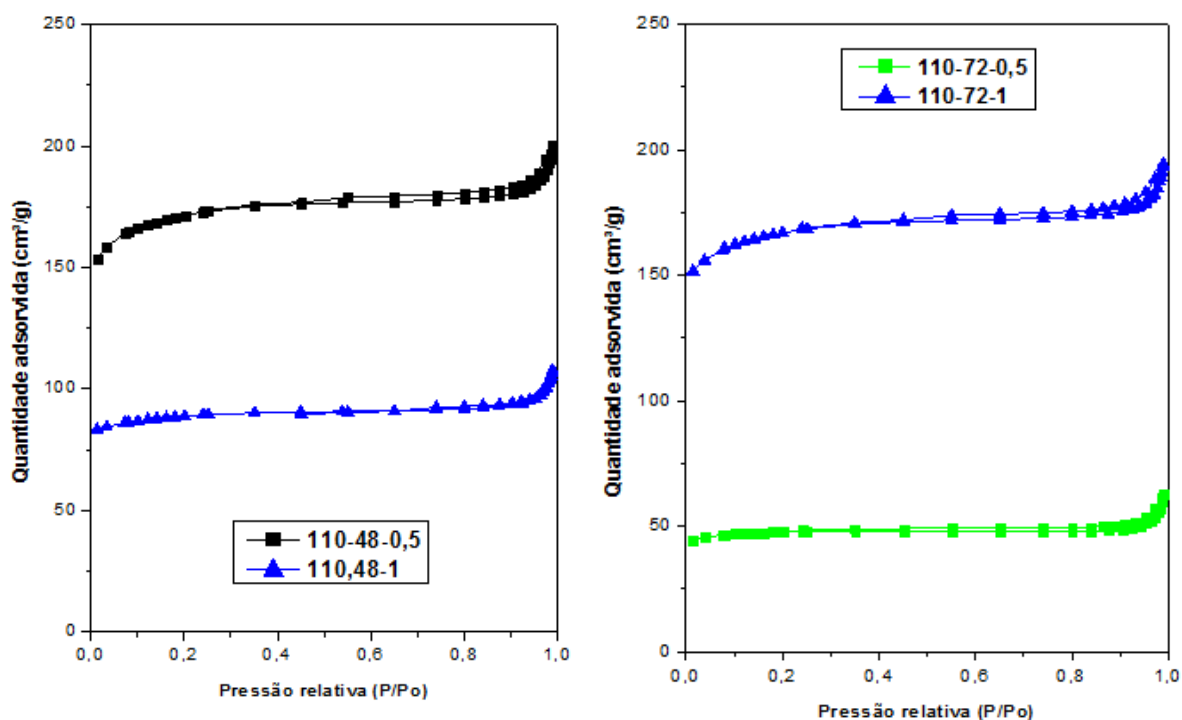


Figura 59 - Isothermas de adsorção de N₂ das amostras de faujasita sintetizadas a 110°C por 48 horas (esquerda) e 72 horas (direita) na presença de CTABr.

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia e tamanho dos cristais foram investigados por microscopia eletrônica de varredura. As imagens obtidas confirmam a obtenção de zeólita nanométrica, sendo a distribuição do tamanho de partículas entre 100 e 700 nm, e também, enaltecem a superfície lisa e a estrutura cúbica característica da zeólita faujasita. Apenas a amostra FAU-110-24-0 não exibe esta estrutura padrão, pois como discutido em sessões anteriores, houve a formação de fase contaminante; hidroxisodalita, sendo esta confirmada por MEV. As imagens referentes a amostra FAU-110-24-1 mostram um teor de aglomeração. Isto pode ter ocorrido devido ao tamanho dos cristais ser muito pequeno, pois o difratograma dessa amostra não mostrou alta perda de cristalinidade, fato que deveria ter ocorrido se o aglomerado fosse sílica amorfa. Outra observação é que o surfactante não alterou a morfologia dos cristais, independentemente de sua concentração.

Pela confecção dos histogramas de frequência, nota-se que a concentração de surfactante afeta proporcionalmente o tamanho dos cristais, pois amostras submetidas a 16 e 24 horas de cristalização sem a presença de CTABr não apresentaram diferenças significativas, já amostras submetidas a 24 horas de cristalização e concentrações variadas de *soft template* exibiram diferenças de aproximadamente 300nm, sendo o caso das amostras FAU-100-24-0, com diâmetro médio de 300,67 nm e FAU-100-24-1, de diâmetro médio 609,15nm. O aumento da temperatura de cristalização acarretou o aumento do diâmetro médio para amostras sem CTABr, como já havia sido discutido na seção 4.2.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura juntamente com os histogramas de frequência são expostas nas Figuras 60 – 65.

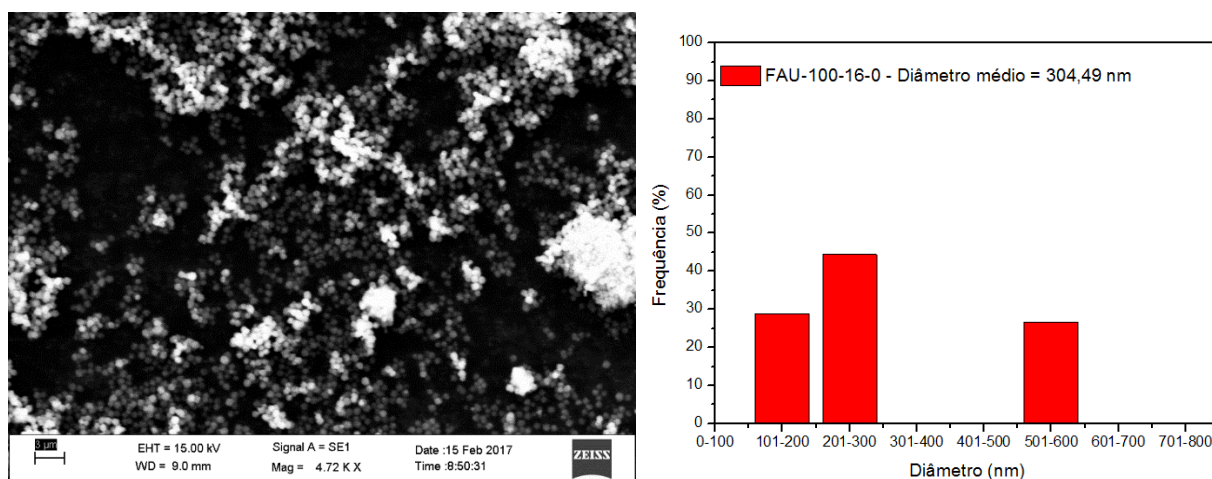


Figura 60 - Imagem de MEV e histograma de frequência da amostra FAU-100-16-0.

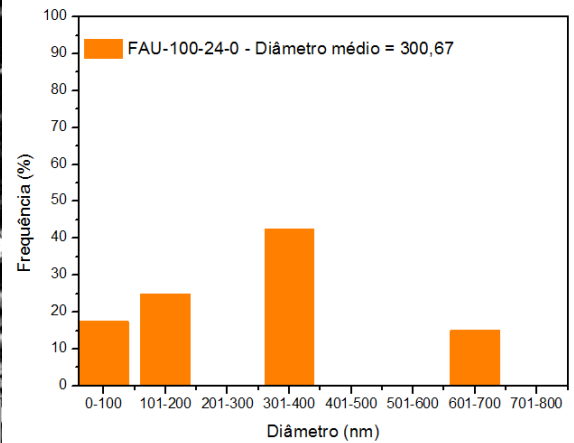
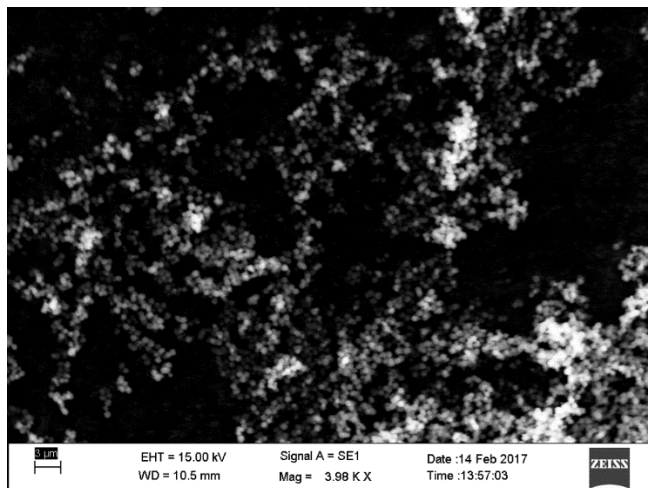


Figura 61 - Imagem de MEV e histograma de frequência da amostra FAU-100-24-0.

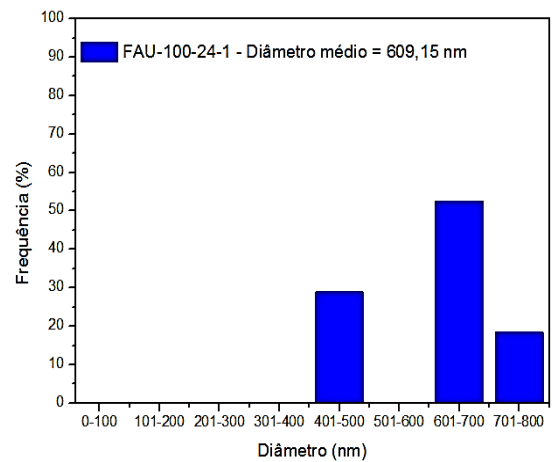
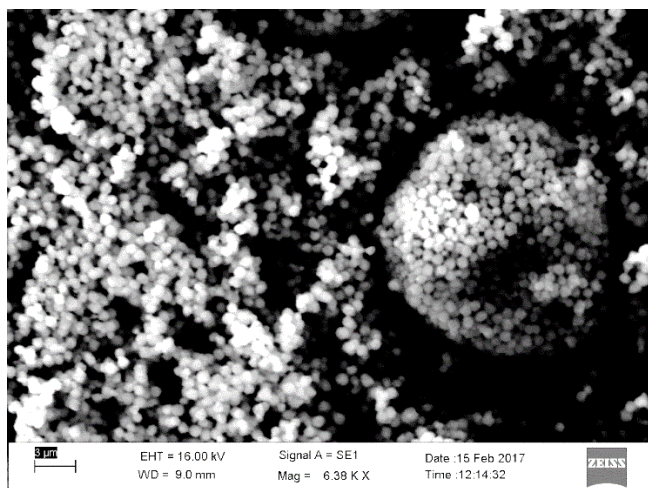


Figura 62 - Imagem de MEV e histograma de frequência da amostra FAU-100-24-1.

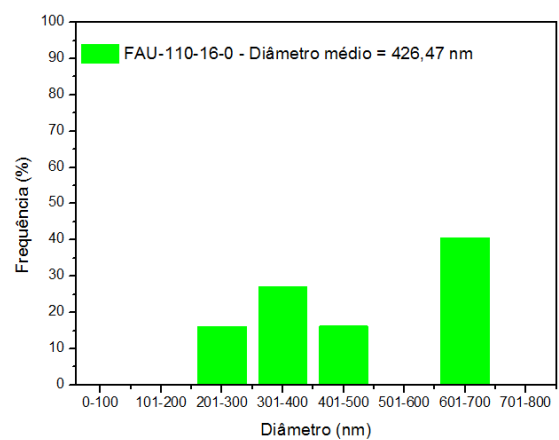
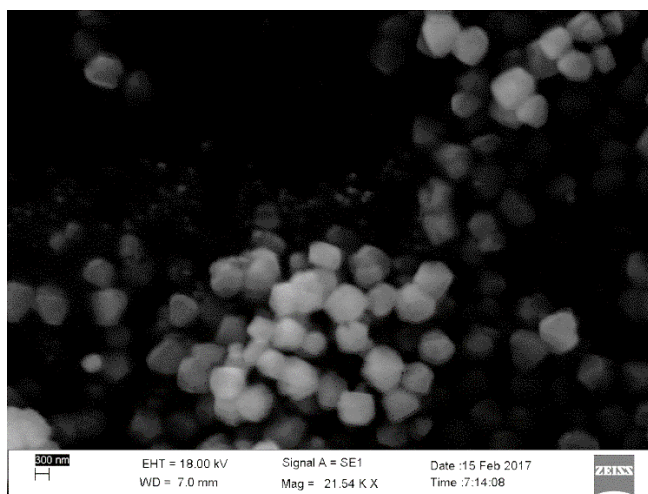


Figura 63 - Imagem de MEV e histograma de frequência da amostra FAU-110-16-0.

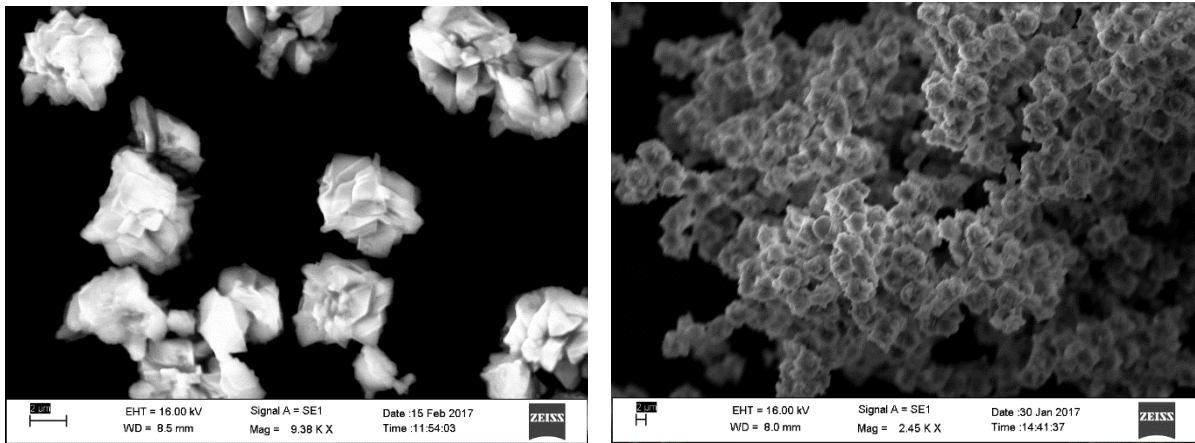


Figura 64 - Imagem de MEV da amostra FAU-110-24-0.

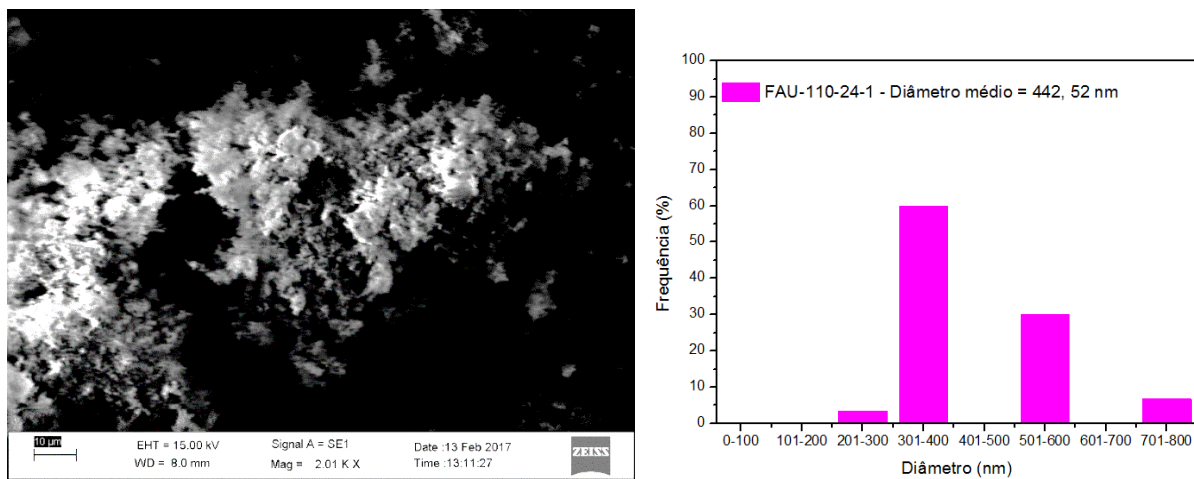


Figura 65 - Imagem de MEV e histograma de frequência da amostra FAU-110-24-1.

4.7 Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (TPD-NH₃)

Na Tabela 14 são apresentados os resultados de acidez total determinados pelo TPD-NH₃ das amostras FAU sintetizadas a 100°C na presença de CTABr e na Tabela 15 as amostras sintetizadas a 110°C.

Tabela 14 - Resultados da acidez total por TPD-NH₃ para as amostras de FAU sintetizadas a 100°C.

Amostras	Acidez Total (μmolNH_3)
FAU-100-16-0	691,96
FAU-100-16-0,1	1602,94
FAU -100-16-0,5	1365,62
FAU -100-16-1,0	1479,31
FAU -100-16-1,25	1287,53
FAU -100-16-1,5	107,93
FAU -100-16-2,5	583,94
FAU -100-16-5	1339,54
FAU -100-24-0	1482,03
FAU -100-24-0,1	1099,68
FAU -100-24-0,5	1320,79
FAU -100-24-1,0	1514,22
FAU -100-24-1,25	1915,29
FAU -100-24-1,5	1440,21
FAU -100-24-2,5	1479,12
FAU -100-24-5	1048,14
FAU -100-48-0	1567,00
FAU -100-48-0,1	1416,66
FAU -100-48-0,5	534,76
FAU -100-48-1,0	628,24
FAU -100-48-1,5	1489,89
FAU -100-48-2,5	1250,35
FAU -100-48-5	1117,11
FAU -100-72-0	1005,15
FAU -100-72-0,1	1421,61
FAU -100-72-0,5	1607,94
FAU -100-72-1,0	1679,10
FAU -100-72-1,5	1060,80
FAU -100-72-2,5	1591,07

Tabela 15 - Resultado da acidez total por TPD-NH₃ para as amostras de FAU sintetizadas a 110°C

Amostras	Acidez Total (μmolNH ₃)
FAU 110-16-0	1695,73
FAU -110-16-0,1	929,26
FAU -110-16-0,5	1485,05
FAU -110-16-1,0	1420,75
FAU -110-24-0,1	1433,68
FAU -110-24-0,5	1678,01
FAU -110-24-1,0	1485,16
FAU -110-48-0,5	1407,92
FAU -110-48-1,0	619,78
FAU -110-72-0,5	615,82
FAU -110-72-1,0	1436,54

Observa-se que para as amostras sintetizadas sem a presença de CTABr a 100°C, quanto maior o tempo de cristalização, maior a acidez, sendo esses valores respectivamente 691,96 (16 h) < 1482,03 (24 h) < 1567,00 (48 h). Esses valores podem estar relacionados com o tamanho dos cristais, os quais possuem o mesmo comportamento crescente com o tempo de cristalização. A amostra com maior acidez foi a FAU-100-24-1,25, sendo este valor igual a 1915,29 μmolNH₃. Quantidades de CTABr acima de 2,5 mols acarretou no decréscimo da acidez total, pois como visto nos difratogramas há uma perda de cristalinidade intrínseca. Amostras submetidas a 72 horas de cristalização apresentaram distribuição uniforme de acidez apesar de possuírem menor área superficial quando comparada as demais. As amostras sintetizadas a 110°C mostraram relação direta com as propriedades texturais, como ocorreu na série a 24, 48 e 72 horas.

A Figura 66 apresenta a distribuição de acidez com tempo de cristalização e a Figura 67 ilustra a distribuição de acidez em relação a quantidade molar de surfactante. Nota-se que não há uma relação direta entre a quantidade de surfactante e a acidez total, apenas que a presença de surfactante causa um leve acréscimo da mesma. Os valores próximos de acidez podem estar condicionados ao SAR das amostras, as quais aparentam ser uma mistura de zeólita Y e X, e como zeólita X tem caráter básico, não ocorreria a adsorção de amônia predominantemente.

Santos (2016) relatou valores de acidez total entre 1091 – 2271 variando a concentração de CTABr na síntese de mordenita e também observou a diminuição a acidez com o aumento da concentração do surfactante. Lopes (2016) estudou o uso de *hard template* na síntese de mordenita e encontrou valores entre 507-1941 μmolNH₃ com o uso de negro de fumo e entre 1448-1827 μmolNH₃ com o uso de amido. No trabalho de Zhao *et al.*, (2016a), o valor de acidez total para meso-USY foi 903,86 μmolNH₃. Morales-Pacheco *et al.*, (2011) publicaram valores de acidez total igual a 576 μmol(Py) para zeólita Y nanocristalina sintetizada a 100°C.

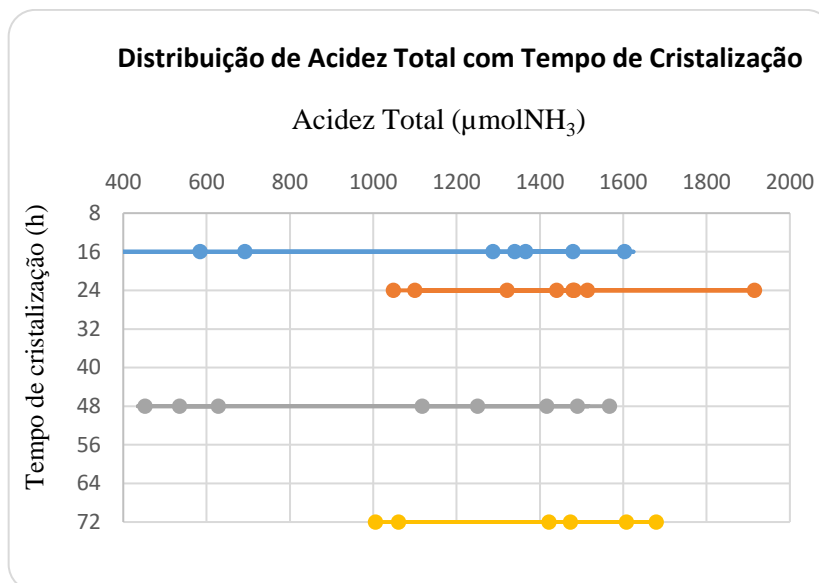


Figura 66 - Distribuição de acidez total com tempo de cristalização para amostras sintetizadas a 100°C.

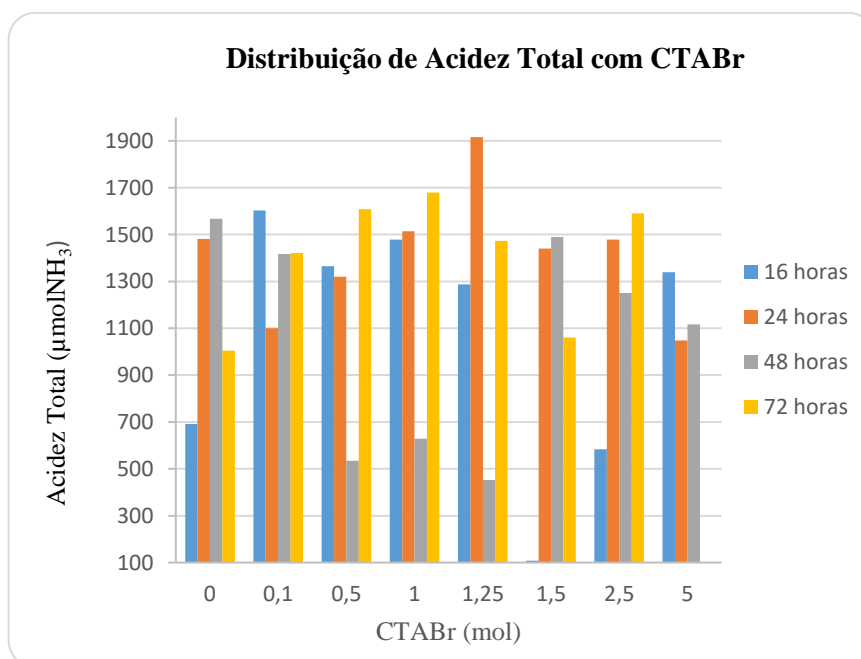


Figura 67 - Distribuição de acidez total com CTABr para amostras sintetizadas a 100°C

Nas Figuras 68-71 estão expostas as curvas de dessorção de NH_3 das amostras submetidas a 100°C e nas Figuras 72-73 estão representadas as curvas de dessorção das amostras a 110°C. Os picos de dessorção entre 100°C – 400°C foram atribuídos a sítios ácidos fracos. Poucas amostras mostraram um segundo pico de dessorção, caracterizado como sítios moderado, acima de 400°C, que foram os casos das amostras; FAU-100-16-0,5, FAU-100-24-0, - 0,5, - 1,25, - 2,5 e FAU-100-48-0, -0,5. Nota-se com isso a influência da quantidade de mesoporos sobre a acidez, pois todas as amostras sintetizadas com 0,5 mols de CTABr

apresentaram maior volume de mesoporos em cada série e exibiram curvas de dessorção mais pronunciadas, ficando acima das curvas de amostras sem a presença de CTABr. Esse perfil provavelmente foi ocasionado devido a algum bloqueio dos poros nas amostras sem surfactante, já que a formação de mesoporos aumenta a acessibilidade dos sítios ácidos. Praticamente todas as curvas seguem o mesmo perfil de dessorção. Santos (2016) também observou alguns picos de dessorção após 400°C em mordenita mesoporosa, assim como Zhao *et al* (2016^a) em Y mesoporosa.

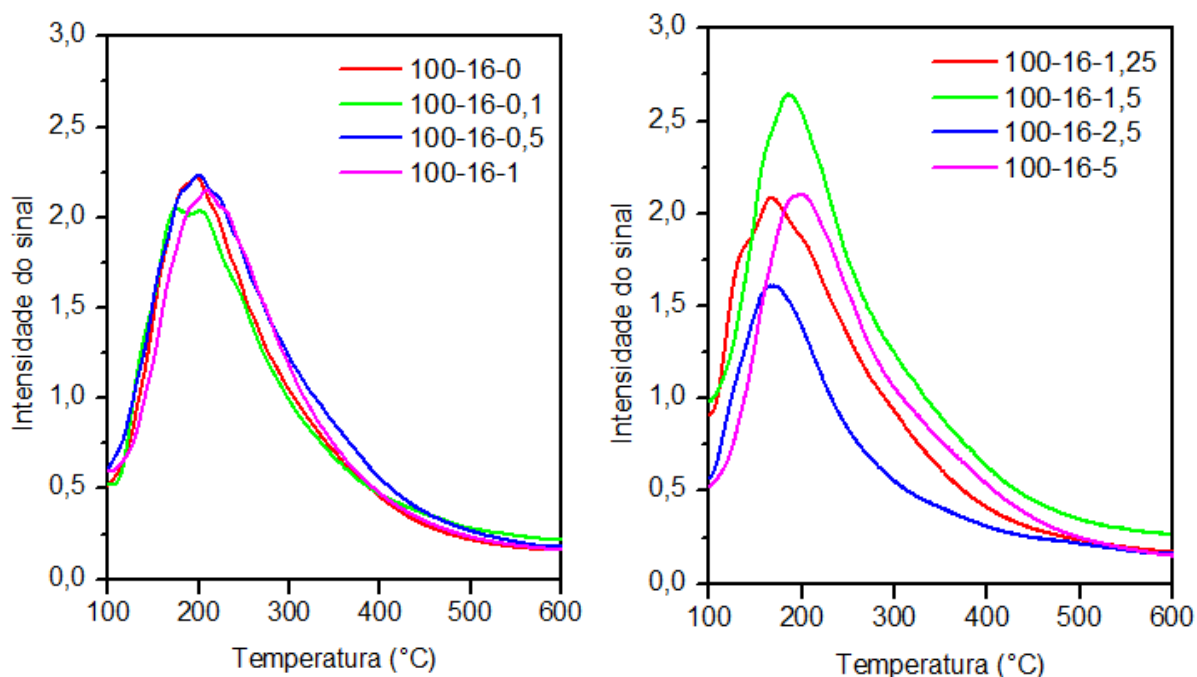


Figura 68 - Curva de dessorção de amônia à temperatura programada das amostras FAU sintetizadas a 100° C por 16 horas.

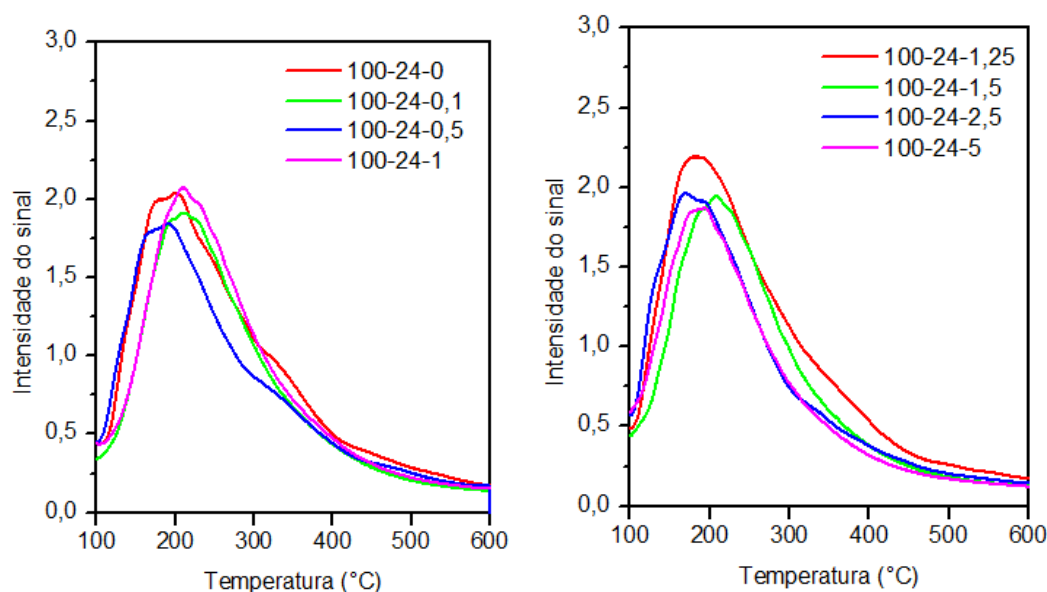


Figura 69 - Curva de dessorção de amônia à temperatura programada das amostras FAU sintetizadas a 100° C por 24 horas.

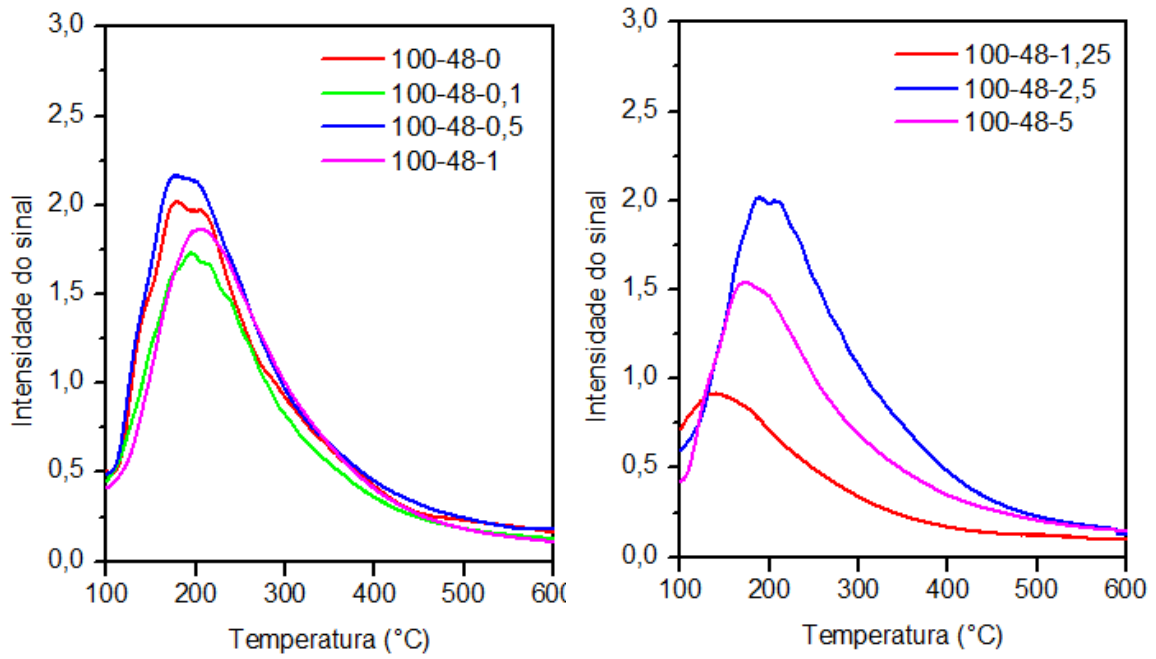


Figura 70 - Curva de dessorção de amônia à temperatura programada das amostras FAU sintetizadas a 100° C por 48 horas.

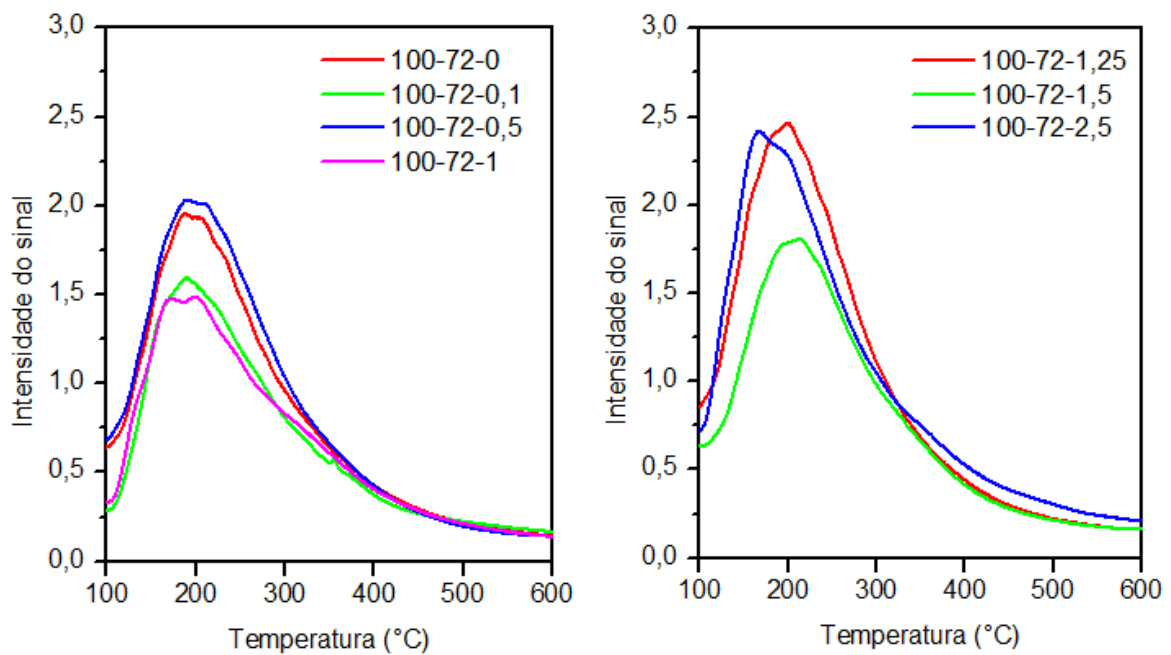


Figura 71 - Curva de dessorção de amônia à temperatura programada das amostras FAU sintetizadas a 100° C por 72 horas.

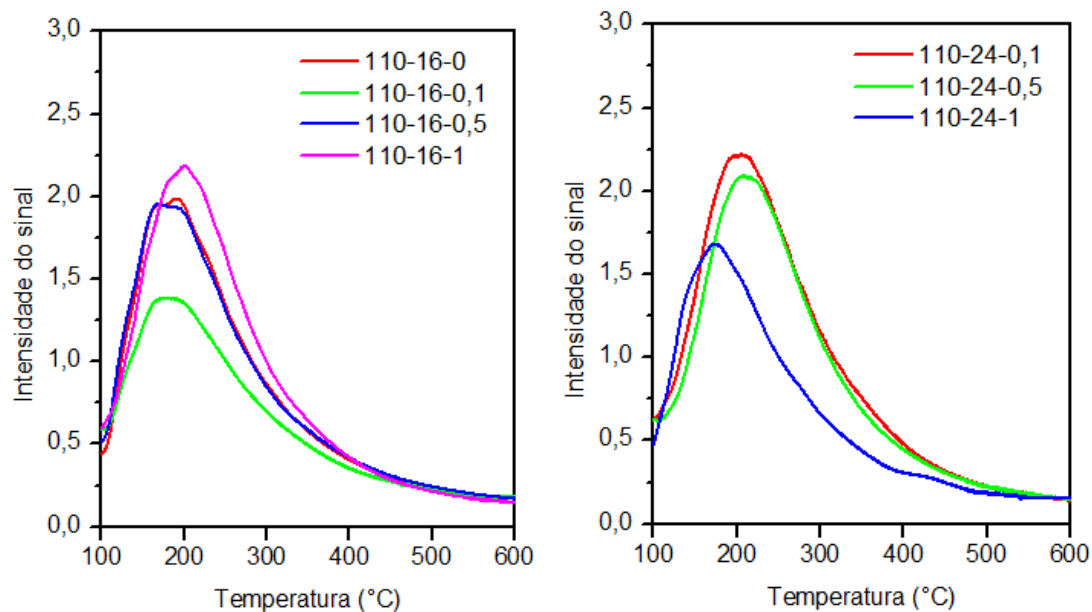


Figura 72 - Curva de dessorção de amônia à temperatura programada das amostras FAU sintetizadas a 110° C por 16 horas (esquerda) e 24 horas (direita).

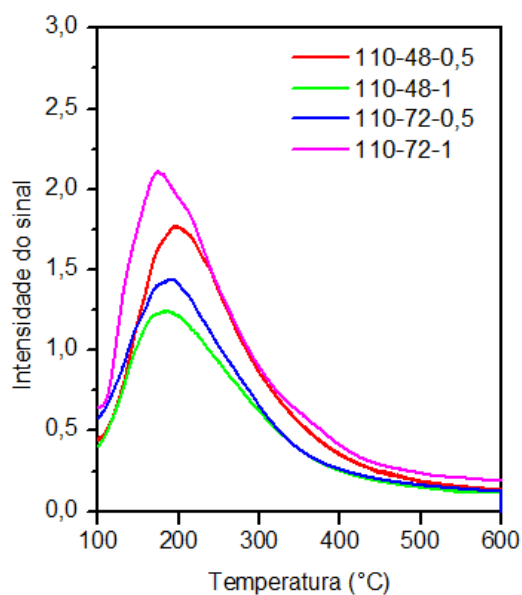


Figura 73 - Curva de dessorção de amônia à temperatura programada das amostras FAU sintetizadas a 110° C por 48 horas e 72 horas.

4.8 Avaliação Catalítica

A reação de craqueamento do n-heptano foi escolhida como reação modelo para determinação de conversão, atividade e taxa de desativação. Ao todo, 10 amostras foram submetidas a avaliação catalítica, sendo estas escolhidas pelos resultados de adsorção e dessorção de N₂: FAU-100-24-0, FAU-100-24-0,1, FAU-100-24-0,5, FAU-100-24-1, FAU-100-24-1,25, FAU-100-48-0, FAU-100-48-0,5, FAU-110-16-0, FAU-110-16-0,5 e FAU-110-16-1. Todavia, nenhuma apresentou conversão acima de 1% ou presença visual de coque, permanecendo a cor branca da amostra. Deste modo, não houve maiores investimentos sobre a

avaliação catalítica. Após ser submetida a reação de craqueamento do n-heptano, a amostra FAU-100-24-0 foi submetida a uma análise de difração de raios-X para investigar sua estabilidade, que confirmou os picos característicos da zeólita faujasita mesmo após a avaliação catalítica. O difratograma exibe também uma diminuição de cristalinidade. A Figura 74 exibe o difratograma da amostra FAU-100-24-0 após o teste catalítico. Então, essa falta de atividade pode ser explicada pelo alto teor de EFAl, evidenciado pelos espectros de MAS RMN ^{27}Al .

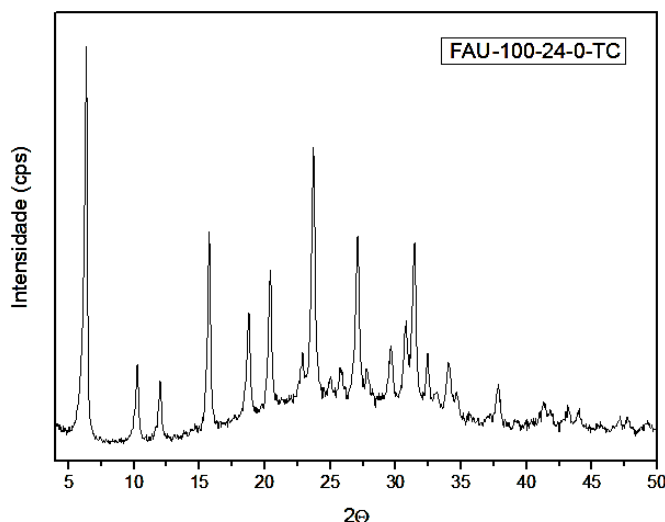


Figura 74 - Difratograma da amostra FAU-100-24-0 após ser submetida ao teste catalítico (TC).

Muitos autores, como (JACQUINOT *et al.*, 1989), (MAVRODINOVA *et al.*, 1989) e (VAN BROEKHOVEN *et al.*, 1989) reportaram o efeito negativo que o alumínio fora de rede exerce sobre a atividade da zeólita Y; esta diminui com o aumento do AFR. Isto pode ocorrer devido a deposição de espécies AFR na superfície externa dos cristais ou nas paredes dos mesoporos, limitando a difusão dos reagentes aos sítios ativos.

Wang, Giannetto e Guisnet (1991) estudaram o efeito de alumínio fora da rede na seletividade, atividade e estabilidade de zeólitas Y através da reação com n-heptano a 350°C. Observaram que a taxa de desativação aumenta com a maior presença de EFAl, pois os sítios ácidos das espécies de AFR são constituídos principalmente de sítios ácidos de Lewis, os quais são frequentemente considerados como inativos para craqueamento de alcanos, como n-heptano. A desativação ocorre também pelo bloqueio do acesso dos reagentes as supercavidades, nas quais ocorre deposição de coque. Sendo que o coque ocorre significativamente em cavidades contendo espécies de alumínio fora de rede, significando que espécies de EFAl participam com o coque do bloqueio.

Gomes (1992) também observou um aumento na atividade inicial para amostras que sofreram lixiviação ácida para remoção de AFR, constatando que a remoção de AFR desbloqueia os poros da zeólita, facilitando o acesso a sítios ácidos internos.

Então, conclui-se que as amostras submetidas a reação de craqueamento do n-heptano não apresentaram atividade catalítica devido a presença de altos teores de alumina extra rede, que devem estar bloqueando o acesso aos poros e sítios ácidos das amostras. Além disto, o fato das amostras apresentarem alto teor de sódio, aproximadamente 30%, deve estar neutralizando os sítios mais fortes, que seriam responsáveis por uma possível atividade catalítica destas amostras.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi apresentada a produção de faujasita mesoporosa, obtida por síntese direta em meio hidrotérmico através da utilização de *soft template*. Fatores como concentração de surfactante, tempo de envelhecimento e temperatura de cristalização foram estudados. A alta alcalinidade do gel de síntese favoreceu a formação de zeólita nanométrica com razão de silício/alumínio superior a 1,5 e inferior a 2, comprovando a formação de zeólita faujasita. As amostras apresentaram baixa estabilidade, colapsando quando submetidas a segunda etapa de troca iônica. A incorporação de CTABr não afetou a cristalinidade ou morfologia dos cristais. Pela análise de difratometria de raios X, foi evidenciado a formação de faujasita com alta cristalinidade para a maioria das amostras, todavia não há correlação entre a variação de cristalinidade e quantidade de direcionador utilizado. Para as amostras sintetizadas a 110°C, a incorporação de surfactante foi vital para evitar a formação de fase contaminante, hidroxisodalita, sendo que quanto maior o tempo de envelhecimento, maior a quantidade de CTABr requerida.

Os parâmetros de cela unitária obtidos estão de acordo com o exposto na literatura para zeólita faujasita, sendo esses valores distribuídos entre 24,5 e 25 Å. Os cálculos do tamanho dos cristais pela Equação de Scherrer comprovaram a formação de zeólita nanométrica, sendo corroborado também pela análise de microscopia eletrônica de varredura. Foram obtidos tamanhos de cristais inferiores a 800nm. Novamente, não houve correlação entre a quantidade de CTABr incorporada e o tamanho do cristal obtido, apenas que, na maioria dos casos, o tamanho do cristal aumenta com o maior tempo de envelhecimento e é maior para amostras sintetizadas a 110°C, pois a maior temperatura favorece a etapa de crescimento dos cristais em detrimento da etapa de nucleação.

As propriedades texturais melhoraram com a introdução do surfactante tanto para amostras sintetizadas a 100 quanto 110°C. Os melhores valores foram obtidos para o tempo de cristalização de 24 horas e para a concentração de 0,5 mols de CTABr. A alta concentração de surfactante (5 mols) resultou em menor área externa. O volume de mesoporos gerado mais expressivo foi 0,13 cm³/g, sendo inferior ao definido na literatura – 0,2 cm³/g. Todavia, quando comparado ao volume de mesoporos de uma amostra Y padrão - 0,05 cm³/g, esse resultado torna-se significativo. Amostras que não receberam adição de surfactante apresentaram a formação de mesoporos intercristalinos, devido à formação de cristais nanométricos. As isotermas obtidas foram uma mistura do tipo I e IV, comprovando a geração de poros maiores. A presença de surfactante causou um leve acréscimo da acidez e as amostras apresentaram apenas um pico de dessorção, referente a sítios ácidos fracos. Para amostras sem surfactante, a acidez foi maior quanto maior era o tempo de envelhecimento.

Os espectros de MAS RMN revelaram um alto teor de alumínio fora de rede, tendo sido encontrados valores superiores a 60%. Os espectros de MAS RMN de silício possibilitaram o cálculo da razão Si/Al estrutural, evidenciando que quanto maior a concentração de CTABr, maior a quantidade de alumínio deslocado. A reação de craqueamento com n-heptano foi afetada por combinações de fatores. Foi prejudicada pela elevada concentração de alumínio fora de rede, que pode estar inserido dentro dos poros e cavidades impedindo a entrada dos reagentes. E o outro fator que interfere na atividade catalítica é o alto teor de sódio remanescente, já que as amostras foram submetidas a apenas uma etapa de troca iônica devido a sua instabilidade por apresentarem razão Si/Al global baixa. Deste modo, o procedimento adotado durante a realização deste trabalho não gerou atividade catalítica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Sintetizar zeólita faujasita por síntese direta na presença de CTABr diminuindo a alcalinidade do meio e a concentração de aluminato de sódio, visando obter razões de Si/Al maiores que 2,5.
- Realizar o mesmo procedimento deste trabalho utilizando outros surfactantes, como TPOAC.
- Estudar os efeitos da incorporação de surfactante em temperaturas abaixo de 100°C e maiores que 110°C.
- Aplicar as amostras geradas neste trabalho em reação de *Knoevenagel*, após a procedência de uma troca iônica para deixar as amostras na forma básica.
- Testar diferentes formas de remoção de AFR para amostras produzidas neste trabalho.

7 REFERÊNCIAS

- ABBOT, J., Active Sites and Intermediates for Isomerization and Cracking of Cyclohexane on HY. **Journal of Catalysis**, v. 123, p. 383–395, 1990.
- ADDISON, S. W. *et al.* Role of Zeolite Non-Framework Catalytic Cracking Aluminium in. **Applied Catalysis A: General**, v. 45, p. 307–323, 1988.
- AGUDELO, J. L. *et al.*, On the Effect of EDTA Treatment on the Acidic Properties of USY Zeolite and its Performance in Vacuum Gas Oil Hydrocracking. **Applied Catalysis A - General**, v. 488, p. 219–230, 2014.
- ALMEIDA, N. C. DE. **Estudo da Acidez de Catalisadores Sapo-34 através da Incorporação de Heteroátomos e Variação de SAR**, Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia Química, UFRRJ, 2014.
- AUERBACH, S., CARRADO, K., DUTTA, P., **Handbook Of Zeolite Science and Technology**. United States of America: Marcel Dekker INC., 2003.
- BARRER, R. M.; DAVIES, J. A.; REES, L. V. C., Thermodynamics and Thermochemistry of Cation Exchange in Zeolite Y. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 30, n. 12, p. 3333–3349, dez. 1968.
- BARRER, R. M.; DAVIES, J. A.; REES, L. V. C., Comparison Properties of the Ion Exchange of Zeolites X and Y. **Inorganic Nuclear Chemistry**, v. 31, n. 1966, 1969.
- BEYER, H. K.; BELENYKAJA, I. T. A., A New Method for the Dealumination of Faujasite-Type Zeolites. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 5, p. 203–210, 1980.
- BOSSMANN, S. H. *et al.*, Ruthenium(II)-tris-bipyridine/titanium Dioxide Codoped Zeolite Y Photocatalysts: II. Photocatalyzed Degradation of the Model Pollutant 2,4-Xylidine, Evidence for Percolation Behavior. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 2, n. 5, p. 477–486, 2003.
- CASTAGNOLA, N. B.; DUTTA, P. K., Nanometer-Sized Zeolite X Crystals : Use as Photochemical Hosts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 98, p. 1696–1702, 1998.
- CHAVES, T. F.; PASTORE, H. O.; CARDOSO, D., A Simple Synthesis Procedure to Prepare Nanosized Faujasite Crystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 161, p. 67–75, out. 2012.
- CHENG, Z. *et al.*, Microwave-Assisted Synthesis Of Nanosized FAU-Type Zeolite in Water-In-Oil Microemulsion. **Materials Letters**, v. 95, p. 193–196, mar. 2013.
- COLELLA, C., Natural Zeolites. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 157, p. 13–40, 2005.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDIET, J. W., Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, 2nd ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, 457 p.

CORMA, A., From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 97, p. 1–16, 1997.

CORMA, A.; MARTINEZ-TRIGUERO, J. The Use of MCM-22 as a Cracking Zeolitic Additive for FCC. **Journal of Catalysis**, v. 165, p. 102–120, 1997.

CORMA, A. *et al.*, Methylcyclohexane and methylcyclohexene cracking over zeolite Y catalysts, **Applied Catalysis**, v. 67, p. 307–324, 1990.

CSICSERY, S. M., Catalysis by Shape Selective Zeolites — Science and Technology. **Pure & Applied Chemistry**, v. 58, n. 6, p. 841–856, 1986.

CUNDY, C. S.; COX, P. A., The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1–2, p. 1–78, jul. 2005.

DIMITRIJEVIC, R.; LUTZ, W.; RITZMANN, A., Hydrothermal Stability of Zeolites : Determination of Extra-Framework Species of H-Y faujasite-Type Steamed Zeolite. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, p. 1741–1748, 2006.

DUTTA, P. K.; BRONIC, J., Mechanism of Zeolite Formation - Seed Gel Interaction. **Zeolites**, v. 14, n. 4, p. 250–255, 1994.

FERNANDES, L. D., **Influência de Desaluminizações Cíclicas sobre as Propriedades da Mordenita**, Tese de Mestrado, Engenharia Química, UFRJ, 1992.

FLANIGEN, E. M., Zeolites and Molecular Sieves: an Historical Perspective. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 137, p. 11–35, 2001.

GARCÍA-MARTÍNEZ, J. *et al.* Mesostructured Zeolite Y—High Hydrothermal Stability and Superior FCC Catalytic Performance. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 5, p. 987, 2012.

GARRALÓN, G.; CORMA, A.; FORNÉS, V. Evidence for the Presence of Superacid Nonframework Hydroxyl Groups in Dealuminated HY Zeolites. **Zeolites**, v. 9, p. 84–86, 1989.

GEON, J. K.; WHA, S. A., Synthesis and Characterization of Iron-Modified ZSM-5. **Applied Catalysis**, v. 71, n. 1, p. 55–68, 12 abr. 1991.

GOLA, A. *et al.*, Effect of Leaching Agent in the Dealumination of Stabilized Y Zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 40, p. 73–83, 2000.

GOMES, A. D. C. L., **Efeito do Tratamento Ácido nas Zeólitas Y Ultra-Estáveis (USY) Sobre o Desproporcionamento do Etilbenzeno**, Tese de Mestrado, Engenharia Química, UFSCAR, SP, 1992.

GROSS, T. *et al.*, Surface Composition of Dealuminated Y Zeolites Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy. **Zeolites**, v. 4, p. 25–29, 1984.

GROTEN, W. A.; WOJCIECHOWSKI, B. W.; HUNTERT, B. K., Coke and Deactivation II. Formation of Coke and Minor Products in the Catalytic Cracking of n-Hexene on USHY Zeolite. **Journal Of Catalysis**, v. 125, p. 311–324, 1990.

HOLMBERG, B. A. *et al.* Controlling Size and Yield of Zeolite Y Nanocrystals Using Tetramethylammonium Bromide. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 59, n. 1, p. 13–28, abr. 2003.

HRILJAC, J. A. *et al.* Powder Neutron Diffraction and ²⁹Si MAS NMR Studies of Siliceous Zeolite-Y. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 106, n. 1, p. 66–72, set. 1993.

INAYAT, A. *et al.*, Assemblies of Mesoporous FAU-Type Zeolite Nanosheets. **Zeolites**, v. 51, p. 1962–1965, 2012.

IUPAC – Catalyst – IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Book section, v. 2291, p. 2293, 2014.

IZA - International Zeolite Association. Structura databases. Powder patterns. Disponível em <<http://www.iza-online.org/>> Acessado em: 23/01/2016

JACQUINOT, E. *et al.*, Evaluation of Non-Commercial Modified Large Pore Zeolites in FCC. **Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders**, v. 46, p. 115, 1989.

JANIN, A. *et al.*, FTIR Study of the Silanol Groups in Dealuminated HY Zeolites: Nature of the Extraframework Debris. **Zeolites**, v. II, p. 391–396, 1991.

JIAO, W. Q. *et al.*, Preparation of Y Zeolite Composites with Adjustable, Highly Dispersed Intra-Crystal Mesoporosity: Effect of Lactic Acid Treatment in CTAB-Assisted Two-Step Approach. **Microporous and Mesoporous Materials**, V. 228, P. 237–247, Jul. 2016.

JUNIOR, C. A. F. R.; NEVES, R. F.; ANGÉLICA, R. S., Síntese de Zeólita do Tipo Faujasita: Comparação entre Caulim Beneficiado e Caulim Flint. **Cerâmica**, v. 61, p. 259–268, 2015.

KAEDING, W. W.; BUTTER, S. A., Production of Chemicals from Methanol into Low Molecular Weight Olefins. **Journal of Catalysis**, v. 164, p. 155–164, 1980.

KANAZIREV, V.; BORISOVA, N., Temperature Programmed Desorption Studies on the Penetration of Ammonia into the Sodalite Cages of A, X and Y Type Zeolites. **Zeolites**, v. 2, n. 1, p. 23–28, jan. 1982.

KERR, G. T., Chemistry of Crystalline Aluminosilicates VII. Thermal Decomposition Products of Ammonium Zeolite Y. **Journal of Catalysis**, v. 204, p. 200–204, 1969.

KOOHSARYAN, E.; ANBIA, M., Nanosized and Hierarchical Zeolites: A Short Review. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 4, p. 447–467, abr. 2016.

KWAKYE-AWUAH, B. *et al.*, Antimicrobial Action and Efficiency of Silver-Loaded Zeolite X. **Journal of Applied Microbiology**, v. 104, n. 5, p. 1516–1524, 2008.

LI, Q.; CREASER, D.; STERTE, J., An Investigation of the Nucleation/Crystallization Kinetics of Nanosized Colloidal Faujasite Zeolites. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 3, p. 1319–1324, mar. 2002.

LIU, S. *et al.*, Preformed Zeolite Precursor Route for Synthesis of Mesoporous X Zeolite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 318, n. 1–3, p. 269–274, abr. 2008.

LOEWENSTEIN, W., The Distribution of Aluminum in the Tetrahedra of Silicates and Aluminates. **American Mineralogist**, v. 39, p. 92–96, 1954.

LOHSE, U. *et al.*, Hydroxyl Groups of the Non-Framework Aluminium Species in Dealuminated Y Zeolites. **Zeolites**, v. 7, n. 1, p. 11–13, 1987.

LOK, B. M.; MARCUS, B. K.; ANGELL, C. L., Characterization of Zeolite Acidity. II. Measurement of Zeolite Acidity by Ammonia Temperature Programmed Desorption and FTIR. Spectroscopy Techniques. **Zeolites**, v. 6, n. 3, p. 185–194, maio 1986.

LOPES, G. C. D. S., **Produção de Mordenita Mesoporosa por Síntese Direta Usando Diferentes Direcionadores**, Tese de Mestrado, Engenharia Química, UFRRJ, 2016.

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

LUTZ, W. Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties—A Case Revisited. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, p. 1–20, 2014.

LUTZ, W.; RUSCHER, C. H.; HEIDEMANN, D., Determination of the Framework and Non-Framework [SiO₂] And [AlO₂] Species of Steamed and Leached Faujasite Type Zeolites : Calibration of IR, NMR, and XRD Data by Chemical Methods. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 55, p. 193–202, 2002.

MARKET RESEARCH STORE, Global Zeolite Market Set for Rapid Growth, To Reach Around USD 4.50 Billion by 2020. Disponível em: <<http://www.marketresearchstore.com/news/global-isobutanol-market-185>>. Acesso em: 30 maio. 2016.

MARTENS, J. A.; GROBET, P. J.; JACOBS, P. A., The Chemistry of the Dealumination of Faujasite Zeolites with Silicon Tetrachloride. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 63, p. 355–379, 1991.

MARTÍNEZ, C.; CORMA, A. Inorganic molecular sieves: Preparation, Modification and industrial Application in Catalytic Processes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, n. 13–14, p. 1558–1580, 2011.

MASTERS, A. F.; MASCHMEYER, T., Zeolites - From Curiosity to Cornerstone. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, n. 2–3, p. 423–438, 2011.

MAVRODINOVA, V. *et al.*, Factors Influencing the Conversions of Alkylaromatic Hydrocarbons on High-Silica Zeolites: Part II. Presence of Extralattice Al. **Zeolites**, v. 9, n. 3, p. 203–207, 1989.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F., Verified Syntheses of Mesoporous Materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, n. 3, p. 170–223, 2009.

MILTON, R. M., Molecular Sieve Science and Technology. *In: Zeolite Synthesis*. Chapter 1, p. 1–10. Washington, DC: American Chemical Society, 1989.

MINTOVA, S.; GRAND, J.; VALTCHEV, V., Nanosized Zeolites: Quo Vadis? **Comptes Rendus Chimie**, v. 19, n. 1–2, p. 183–191, jan. 2016.

MÖLLER, K.; BEIN, T., Mesoporosity - A New Dimension For Zeolites. **Chemical Society Review**, v. 42, p. 3689–3707, 2013.

MORALES-PACHECO, P. *et al.*, Synthesis of FAU (Y) - and MFI (ZSM5) - Nanosized Crystallites for Catalytic Cracking of 1,3,5-Triisopropylbenzene. **Catalysis Today**, v. 166, n. 1, p. 25–38, 2011.

PAL, N.; BHAUMIK, A., Soft Templating Strategies for the Synthesis of Mesoporous Materials: Inorganic, Organic–Inorganic Hybrid and Purely Organic Solids. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 189–190, p. 21–41, mar. 2013.

PAVOL, H., FCC catalyst - Key Element In Refinery Technolgy. **45th International Petroleum Conference**, p. 1–11, 2011.

QAMAR, M. *et al.*, Synthesis of Mesoporous Zeolite Y Nanocrystals in Octahedral Motifs Mediated by Amphiphilic Organosilane Surfactant. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p. 282–289, 2016.

QIN, Z. *et al.*, Mesoporous Y Zeolite With Homogeneous Aluminum Distribution Obtained by Sequential Desilication – Dealumination and its Performance in the Catalytic Cracking of Cumene and 1, 3, 5-triisopropylbenzene. **Journal of Catalysis**, v. 278, n. 2, p. 266–275, 2011.

RESENDE, N. DAS G. DE A. DA M.; MONTE, M. B. DE M.; PAIVA, P. R. P. DE., CAPÍTULO 39 - Zeolitas Naturais. **Rochas e Minerais Industriais – CETEM/2008, 2ª Edição**, 1995.

RÜSCHER, C. H. *et al.*, Relation Between Growth-Size and Chemical Composition of X and Y Type Zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 92, n. 1–3, p. 309–311, jun. 2006.

SAMOILOVA, R. I. *et al.*, Observation of Two Paramagnetic Species in Electron Transfer Reactions within Cesium Modified X and Y Zeolites. **Chemical Physics Letters**, v. 316, n. 5–6, p. 404–410, jan. 2000.

SANTOS, E. S.; GAMA, E. M.; FRANÇA, R. DA S.; SOUZA, A. S.; MATOS, R. P. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X na Determinação de Espécies Químicas. **Enciclopédia Biofera**, v. 9, n. 17, p. 3413–3432, 2013.

SANTOS, B. P. S. **Síntese de Mordenita Mesoporosa Utilizando Surfactante Através Do Método de Conversão Assistida por Vapor**, Tese de Mestrado, Engenharia Química, UFRRJ, 2016.

SARAIVA, M. S. *et al.*, New Mo(II) Complexes In MCM-41 And Silica: Synthesis And Catalysis, **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 751, p. 443-452, 2014.

SCHERZER, J. Dealuminated Faujasite-Type Structures with SiO₂/Al₂O₃ Ratios over 100. **Journal of Catalysis**, v. 288, p. 285–288, 1978.

SCHWIEGER, W. *et al.*, Hierarchy Concepts: Classification and Preparation Strategies for Zeolite Containing Materials with Hierarchical Porosity. **Chemical Society Review**, v. 45, n. 12, p. 3353–3376, 2016.

SEO, S. MAN. *et al.* Determination of Si / Al Ratio of Faujasite-type Zeolite by Single-crystal X-ray Diffraction Technique . Single-crystal Structures of Fully Tl⁺ - and Partially K⁺ - exchanged., **Bull. Korean. Chemical Society**, v. 28, n. 10, p. 1675–1682, 2007.

SHERRY, H. S., The Ion-Exchange Properties of Zeolites. I. Univalent Ion Exchange in Synthetic Faujasite. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 70, p. 1–7, 1966.

SOBRINHO, E. V., **Preparação e Caracterização da Zeólita Y com Alto Teor de Silício Obtida por Desaluminização em Série**, Tese de Mestrado, Engenharia Química, UFSCAR, SP, 1993.

TAGUCHI, A.; SCHÜTH, F., Ordered Mesoporous Materials in Catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 77, p. 1–45, 2005.

TEKIN, R. *et al.*, Encapsulation of a Fragrance Molecule In Zeolite X. **Microporous And Mesoporous Materials**, v. 215, n. october, p. 51–57, 2015.

TEKIN, R.; BAC, N., Antimicrobial Behavior Of Ion-Exchanged Zeolite X Containing Fragrance. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 234, p. 55–60, 2016.

TEMPELMAN, C. H. L. *et al.*, Texture, Acidity And Fluid Catalytic Cracking Performance Of Hierarchical Faujasite Zeolite Prepared By An Amphiphilic Organosilane. **Fuel Processing Technology**, v. 139, p. 248–258, nov. 2015.

VAN BROEKHOVEN, E. H. *et al.*, The Effect of Dealumination Procedure on the Acidity and Catalytic Properties of Y Zeolites. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 49, p. 1291–1300.

VAYSSILOV, G. N.; RÖSCH, N., Density Functional Studies of Alkali-Exchanged Zeolites: Basicity and Core-Level Shifts of Framework Oxygen Atoms. **Journal of Catalysis**, v. 186, n. 2, p. 423–432, set. 1999.

VERMEIREN, W.; GILSON, J. P., Impact of Zeolites on the Refining and Petrochemical Industry. **Topics in Catalysis**, v. 52, p. 1131–1161, 2009.

VICENTE, J. G. P., **Síntese e Propriedades da Zeólita Faujasita Nanométrica Aplicada à Catálise Básica**. Tese de Mestrado, Engenharia Química, UFSCAR, 2015.

VICENTE, J. G. P.; LIMA, P. M.; CARDOSO, D., Propriedades E Avaliação Catalítica Da Zeólita X Nanométrica Contendo Cátions Metilamônio. **Química Nova**, v. 39, n. 6, p. 655–660, 2016.

VIEIRA, L. H.; RODRIGUES, M. V.; MARTINS, L. Cristalização Convencional de Zeólitas e Induzida Por Sementes. **Química Nova**, v. 37, n. 9, p. 1515–1524, 2014.

WANG, Q. *et al.*, Advances Different Mesogenous Templates And Their Catalyst Lifespan. **Royal Society of Chemistry**, v. 4, p. 21479–21491, 2014.

WANG, Q.; GIANNETTO, G.; GUISET, M., Dealumination of zeolites III. Effect Of Extra-Framework Aluminum Species On The Activity, Selectivity, And Stability Of Y Zeolites In N-Heptane Cracking. **Journal of Catalysis**, v. 130, n. 2, p. 471–482, ago. 1991.

WANG, Q. L. *et al.*, Dealumination of Zeolites I II. Kinetic Study of the Dealumination by Hydrothermal Treatment of a NH₄NaY Zeolite. **Journal of Catalysis**, v. 470, n. 130, p. 459–470, 1991.

WANG, X. *et al.*, Nanocrystalline Mesoporous Zeolite X With a Considerable External Surface Area Prepared Via an Ordered Precursor: A Potential Adsorbent. **Micro & Nano Letters**, v. 11, n. 11, p. 719–721, 1 nov. 2016.

WEI, Y. *et al.*, Tailoring and Visualizing The Pore Architecture Of Hierarchical Zeolites. **Chemical Society Review**, v. 44, n. 20, p. 7234–7261, 2015.

WEITKAMP, J., Zeolites and Catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, n. 1, p. 175–188, 2000. 91

WRIGHT, A.; RUPERT, J.; GRANQUIST, W., High-and Low-Silica Faujasites: A Substitutional Series. **American Mineralogist**, v. 53, n. 7–8, p. 1293–1303, 1968.

XU, B. *et al.*, Reversibility of structural Collapse In Zeolite Y : Alkane Cracking And Characterization. **Journal of Catalysis**, v. 241, p. 66–73, 2006.

XU, B. *et al.*, Effect of framework Si/Al Ratio And Extra-Framework Aluminum on The Catalytic Activity of Y Zeolite. **Applied Catalysis**, v. 333, n. 2, p. 245–253, 2007.

YAN, Z. *et al.* On the Acid-Dealumination of USY Zeolite : A Solid State NMR Investigation. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 194, p. 153–167, 2003.

YILMAZ, B.; MULLER, U., Catalytic Applications of Zeolites In Chemical Industry. **Topics in Catalysis**, v. 52, n. 6–7, p. 888–895, 2009.

ZAAAROUR, M. *et al.*, Progress in Zeolite Synthesis Promotes Advanced Applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 189, p. 11–21, maio 2014.

ZHAN, B.-Z. *et al.*, Control of Particle Size and Surface Properties of Crystals of NaX Zeolite. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 9, p. 3636–3642, set. 2002.

ZHANG, K.; OSTRAAT, M. L., Innovations in Hierarchical Zeolite Synthesis. **Catalysis Today**, v. 264, p. 3–15, abr. 2016.

ZHANG, X. *et al.*, Synthesis of NaX zeolite: Influence of Crystallization Time, Temperature And Batch Molar Ratio SiO₂/Al₂O₃ On The Particulate Properties of Zeolite Crystals. **Powder Technology**, v. 235, p. 322–328, fev. 2013.

ZHAO, J. *et al.*, Synthesis and Characterization of Mesoporous Zeolite Y by Using Block Copolymers As Templates. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 405–411, 2016a.

ZHAO, J. *et al.*, Synthesis and Catalytic Cracking Performance of Mesoporous Zeolite Y. **Catalysis Communications**, v. 73, p. 98–102, 2016b.

ZHAO, Y. *et al.*, Synthesis, Characterization, and Catalytic Performance Of High-Silica Y Zeolites With Different Crystallite Size. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 167, p. 102–108, fev. 2013.

ZHU, G. *et al.*, An In Situ Approach To Synthesize Pure Phase FAU-Type Zeolite Membranes: Effect Of Aging And Formation Mechanism. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 9, p. 3279–3288, 11 maio 2008.

ZUKAL, A.; PATZELOV, V.; LOHSE, U., Secondary Porous Structure Of Dealuminated Y Zeolites. **Zeolites**, v. 6, p. 133–136, 1986.

APÊNDICE A

Para o cálculo das massas dos reagentes foi utilizado uma planilha em Excel, exposta na Figura 75 a seguir.

Material:	zeolita Y
Ref.:	Chaves, Microp. Mesop. Mater., 161(2012)67

Receita MZY6 (10 SiO ₂ :1,0Al ₂ O ₃ :5,5Na ₂ O:180H ₂ O)					
Reagente	Massa Molecular	Nº Moles	Massa	Massa receita (g)	Massa Receita corrigida (g)
CTABr	364,45	0,00	0,00	0,00	0,00
SiO ₂	60,08	10,00	600,80	34,47	34,47
Al ₂ O ₃	101,98	1,00	203,96	11,70	15,40
NaOH	40,00	11,00	321,53	18,45	18,45
H ₂ O	18,01	180,00	3231,60	185,39	181,69
			4357,89	250,00	250,00
					Massa total (g)

Massa desejada:	250,00
-----------------	--------

Aluminato de sódio			Silicato de sódio		
Na ₂ O	45,00%	61,98	SiO ₂	25,50%	60,08
Al ₂ O ₃	50,00%	101,98	Na ₂ O	8,50%	61,98
H ₂ O	5,00%	18,01	H ₂ O	66,00%	18,01

Figura 75 - Planilha de cálculos para síntese de FAU.

A massa de cada reagente utilizado na síntese de zeólita FAU variou de acordo com a concentração molar de surfactante utilizado. Na Tabela 16 abaixo encontra-se a massa dos reagentes utilizados para diferentes concentrações molares de surfactante.

Tabela 16 - Massa de reagentes utilizados na síntese de FAU

Composição molar = 10 SiO ₂ : 1,0 Al ₂ O ₃ : 5,5 Na ₂ O : 180 H ₂ O : x CTABr					
Concentração de Surfactante	H ₂ O (g)	NaOH (g)	NaAlO ₂ (g)	SiO ₂ (g)	CTABr (g)
FAU-0	181,69	18,45	15,4	34,47	0
FAU-0,1	180,72	18,35	15,31	34,28	1,34
FAU-0,5	176,91	17,96	14,99	33,56	6,58
FAU-1	172,37	17,5	14,61	32,7	12,82
FAU-1,25	170,19	17,28	14,42	32,28	15,83
FAU-1,5	168,06	17,06	14,24	31,88	18,75
FAU-2,5	160,06	16,25	13,56	30,36	29,77
FAU-5	143,03	14,52	12,12	227,13	53,2

APÊNDICE B

As primeiras amostras desenvolvidas para este trabalho apresentaram perda de cristalinidade gradativa conforme o número de etapas de troca iônica e de calcinação aumentavam, até terem sua estrutura colapsada. Por este motivo, optou-se por submeter as amostras posteriormente sintetizadas a apenas uma etapa de troca iônica. As Figuras 76, 77 e 77 ilustram os difratogramas de raios X de algumas dessas amostras que tiveram suas estruturas danificadas.

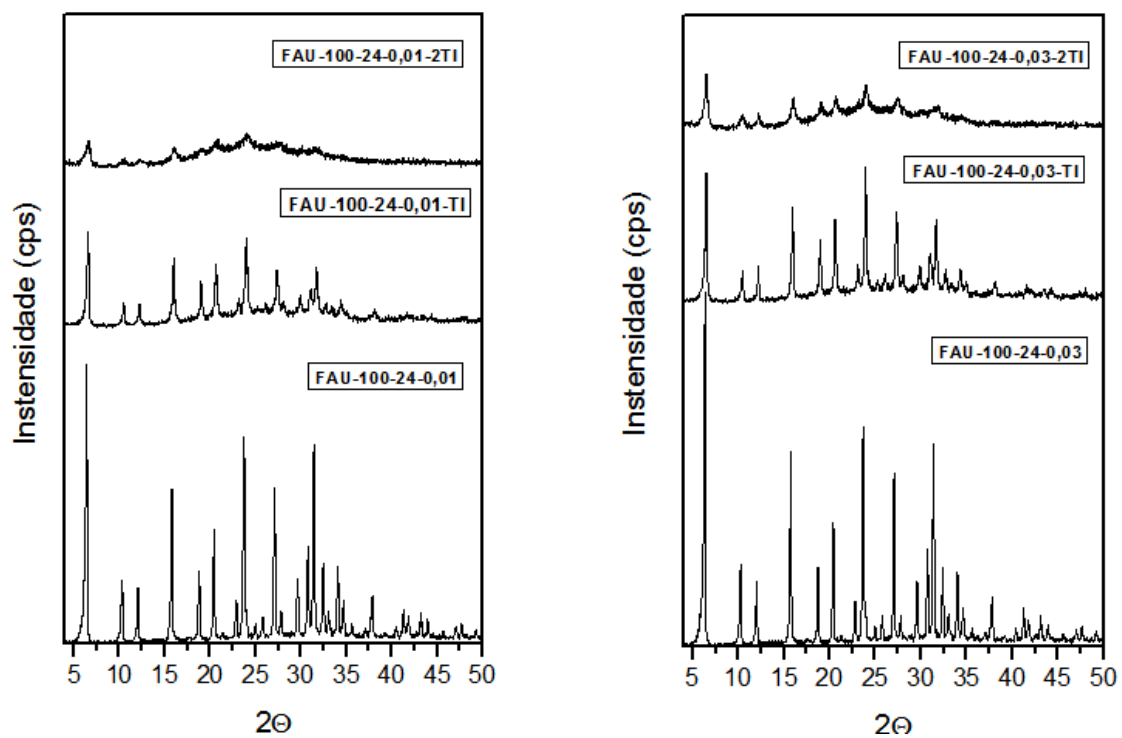


Figura 76 - Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas a 100°C com 24 h de cristalização ao passarem por dois processos de troca iônica.

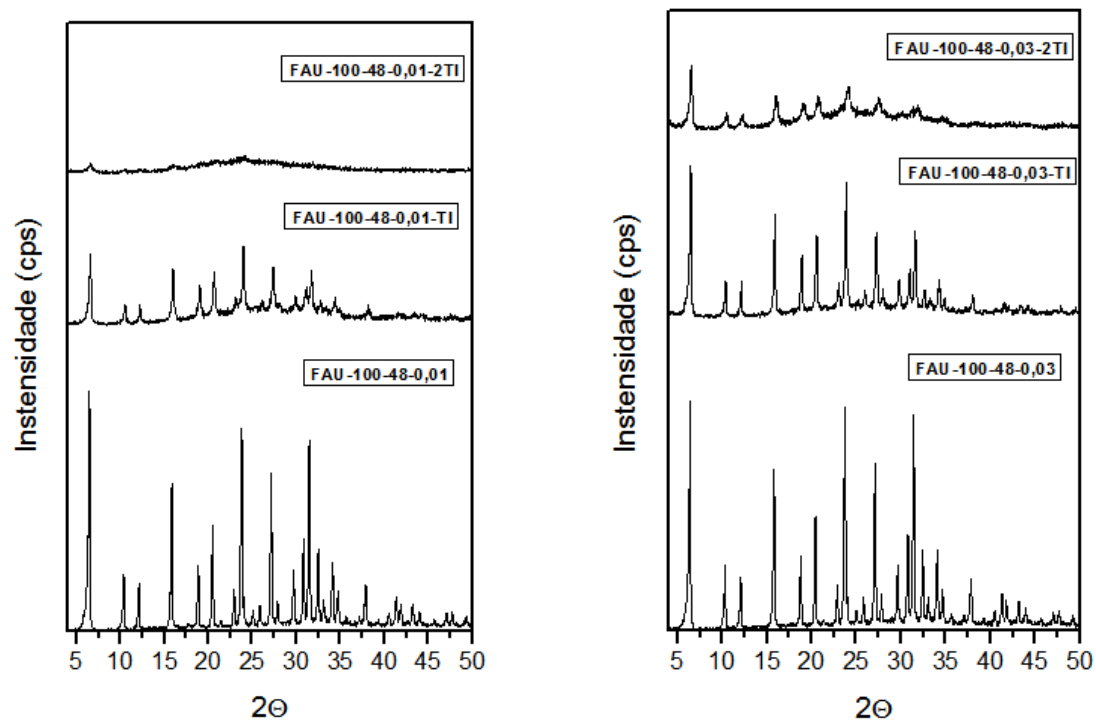


Figura 77 - Difratomogramas de raios X das amostras sintetizadas a 100°C com 48 h de cristalização ao passarem por dois processos de troca iônica.

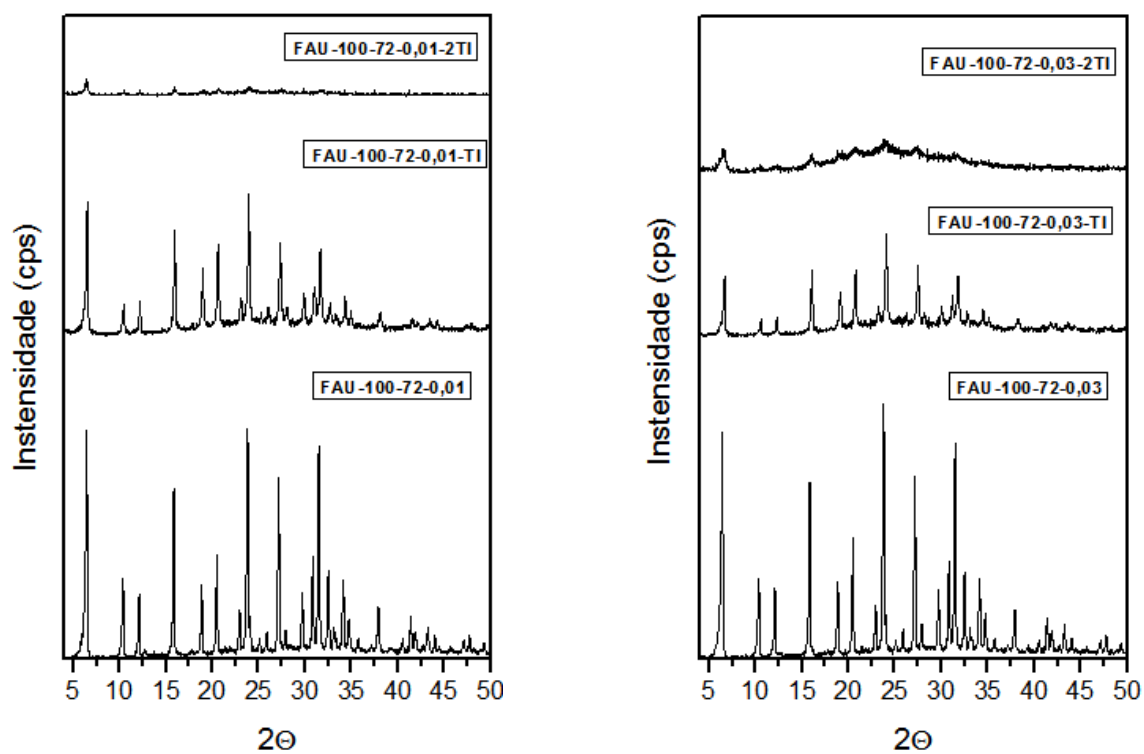


Figura 78 - Difratomogramas de raios X das amostras sintetizadas a 100°C com 72 h de cristalização ao passarem por dois processos de troca iônica.

APÊNDICE C

A Figura 79 mostra o difratograma de raios-X do silício metálico e a Figura 80 mostra o difratograma do surfactante utilizado, CTABr.

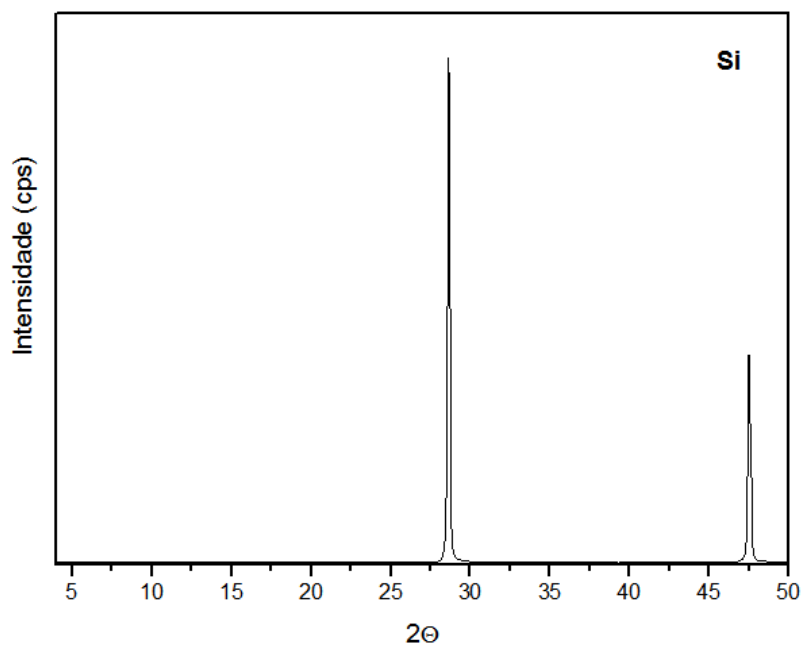


Figura 79 - Difratograma de raios X do silício metálico.

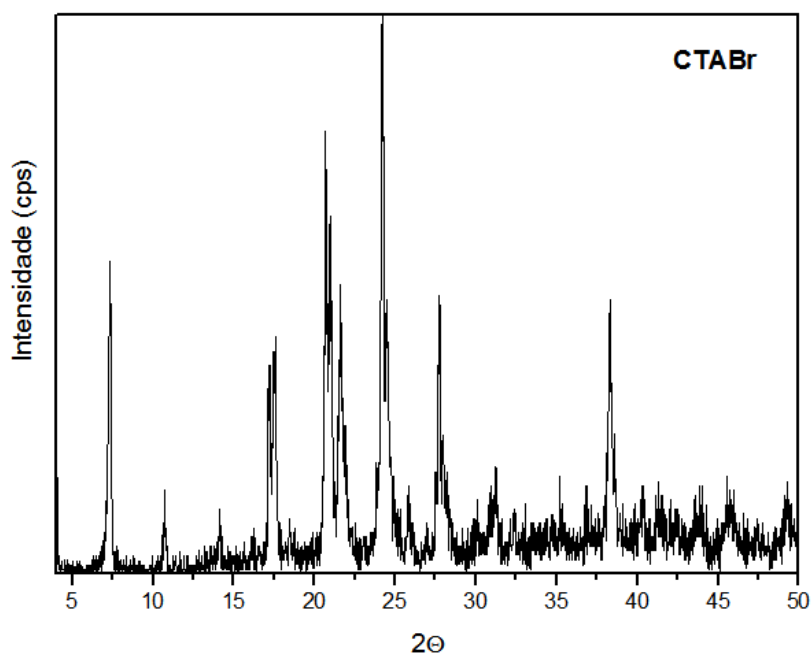


Figura 80 - Difratograma de raios X do CTABr.

APÊNDICE D

As Figuras 81-84 mostram a distribuição de poros para as amostras sintetizadas a 100°C em diferentes concentrações de CTABr e as Figuras 85-87 exibem a mesma distribuição para as amostras sintetizadas a 110°C. Nota-se que as amostras em questão são constituídas de poros com dimensões micro-, meso- ($2 \text{ nm} > dp < 50 \text{ nm}$) e macroporos ($dp > 50 \text{ nm}$).

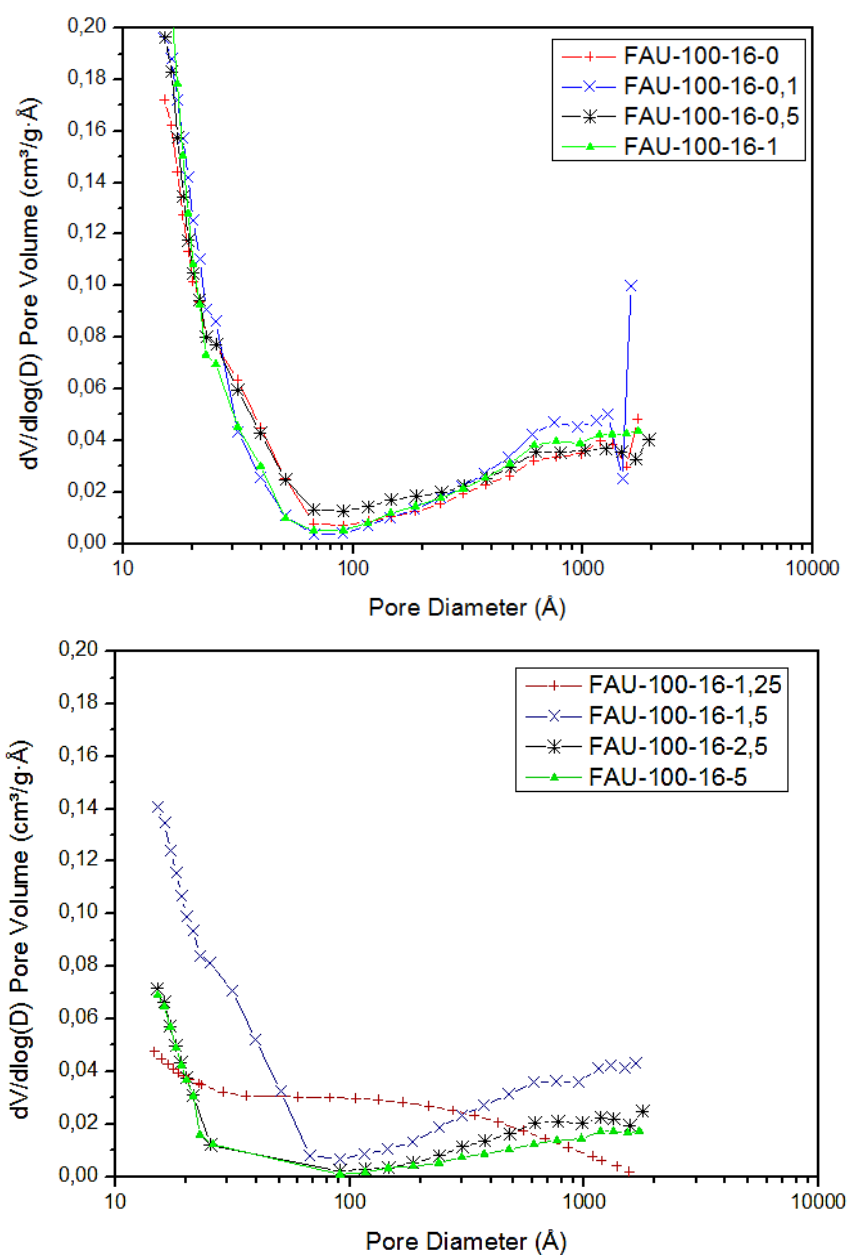


Figura 81 - Distribuição de poros pelo método BJH em escala normal para amostras sintetizadas por 16 horas a 100°C.

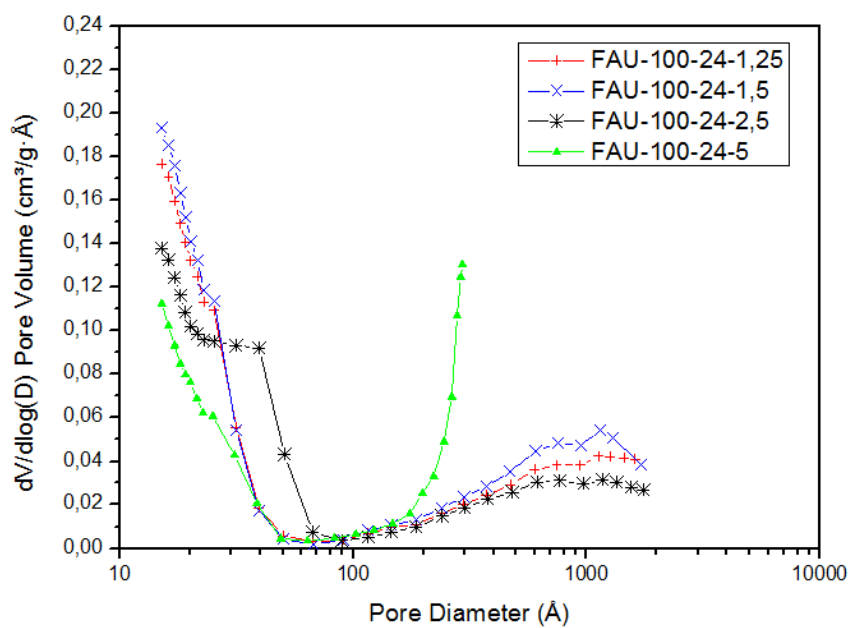
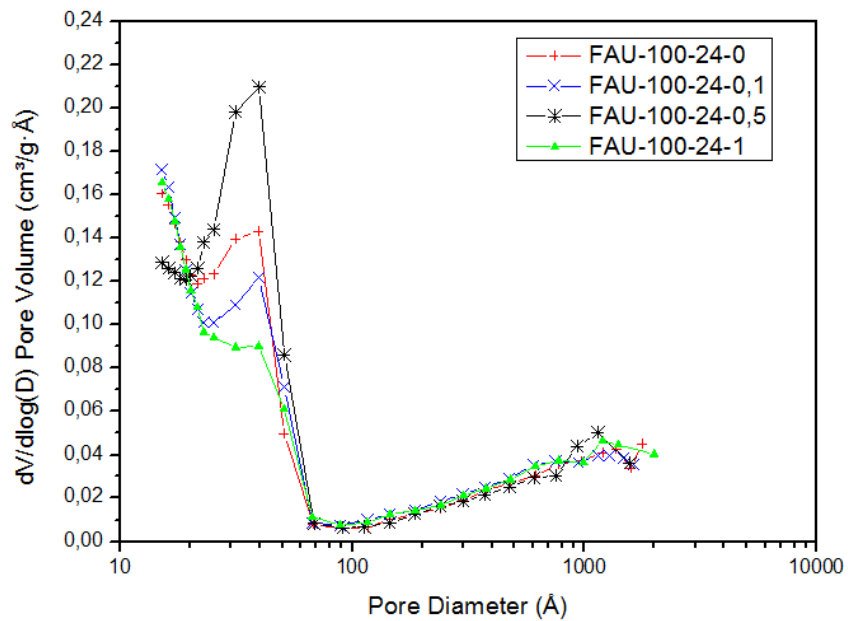


Figura 82 - Distribuição de poros pelo método BJH em escala normal para amostras sintetizadas por 24 horas a 100°C.

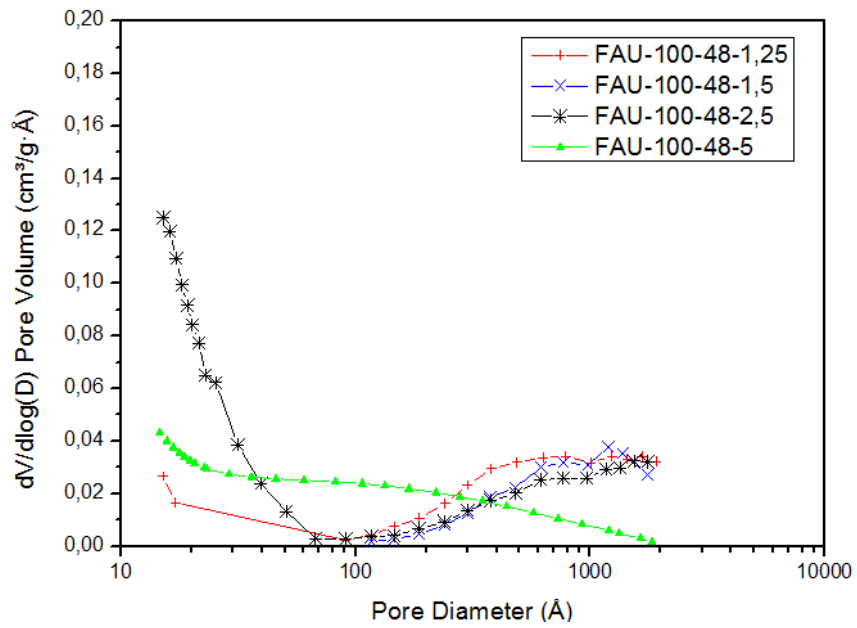
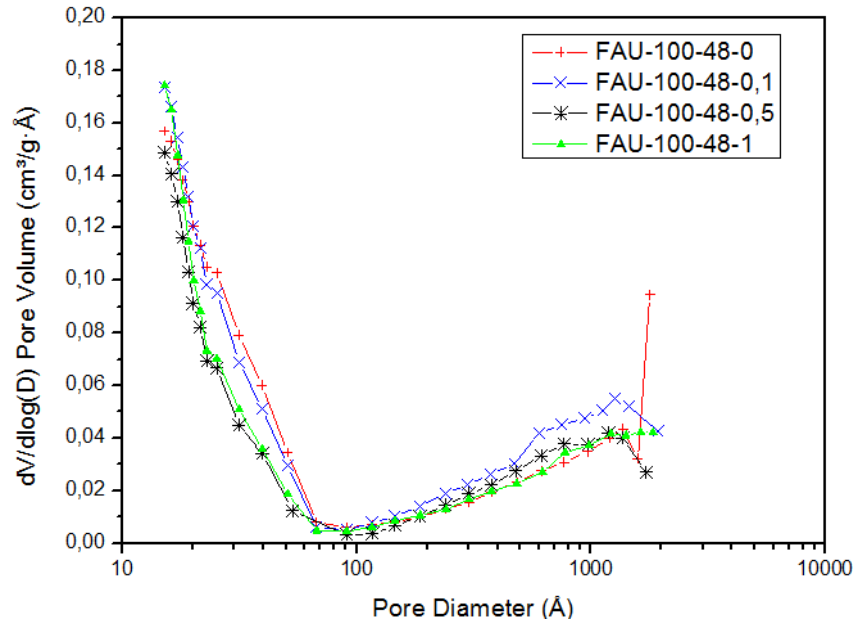


Figura 83 - Distribuição de poros pelo método BJH em escala normal para amostras sintetizadas por 48 horas a 100°C.

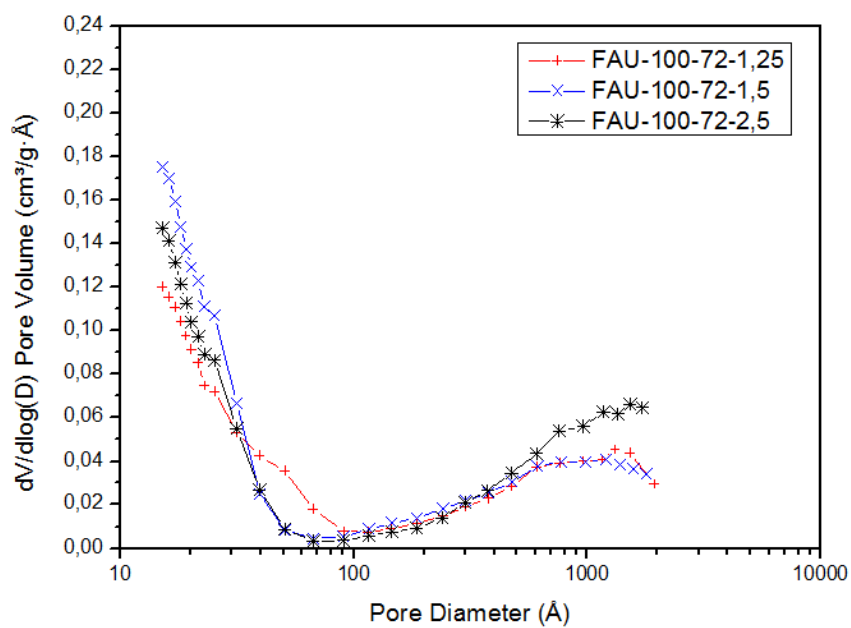
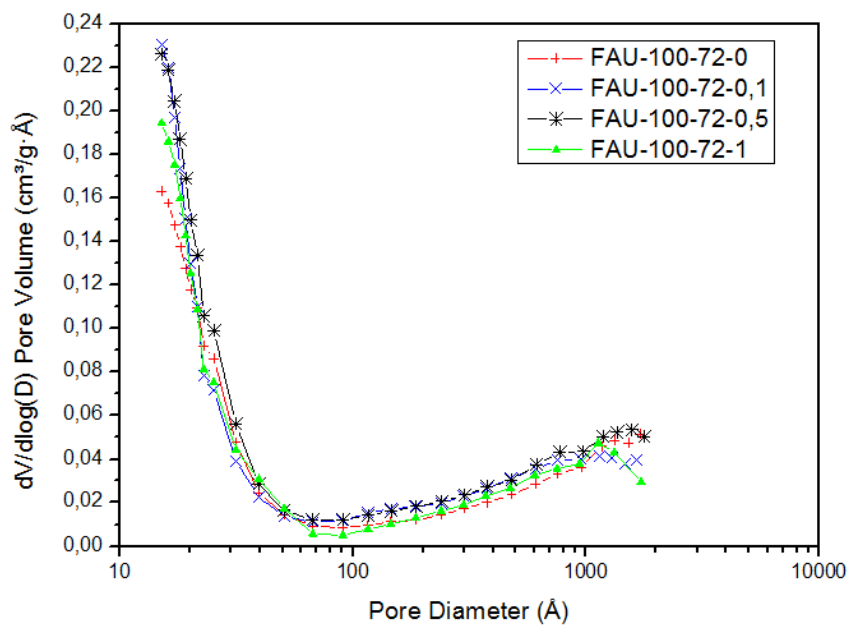


Figura 84 - Distribuição de poros pelo método BJH em escala normal para amostras sintetizadas por 72 horas a 100°C.

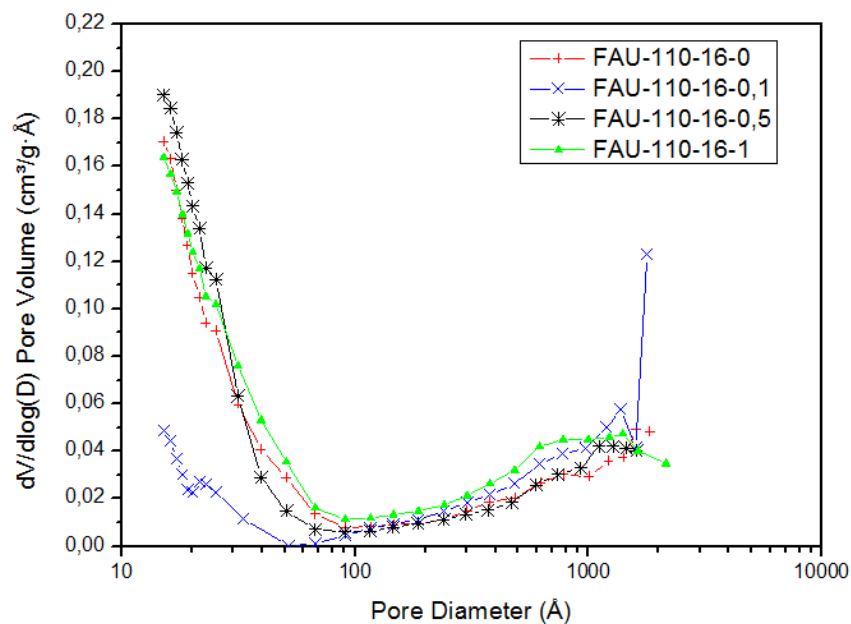


Figura 85 - Distribuição de poros pelo método BJH em escala normal para amostras sintetizadas por 16 horas a 110°C.

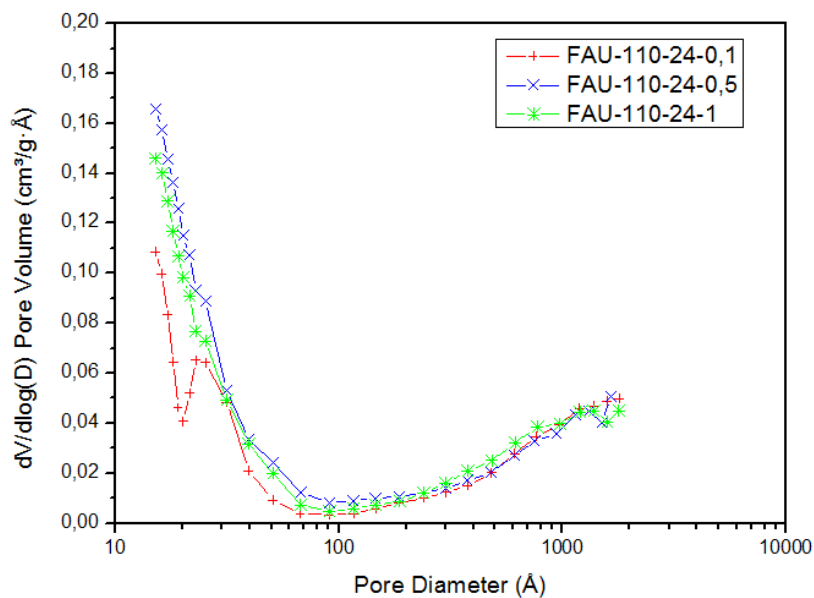


Figura 86 - Distribuição de poros pelo método BJH em escala normal para amostras sintetizadas por 24 horas a 110°C.

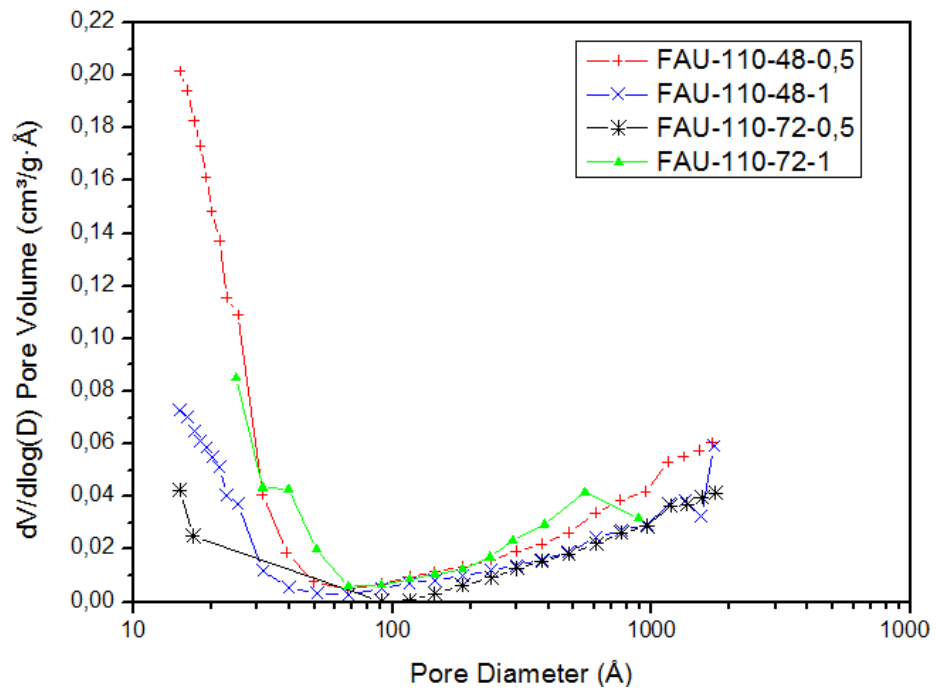


Figura 87 - Distribuição de poros pelo método BJH em escala normal para amostras sintetizadas por 48 e 72 horas a 110°C.