

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

THIAGO FAHEINA CHAVES

**Síntese e Avaliação Catalítica das
Zeólitas com Estrutura BEA, MFI e
MTW na Reação de Knoevenagel**

São Carlos – SP
2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

THIAGO FAHEINA CHAVES

Síntese e Avaliação Catalítica das Zeólitas com Estrutura BEA, MFI e MTW na Reação de Knoevenagel

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

São Carlos – SP
2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

C512sa Chaves, Thiago Faheina.
Síntese e avaliação catalítica das zeólitas com estrutura
BEA, MFI e MTW na reação de Knoevenagel / Thiago
Faheina Chaves. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
207 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2014.

1. Catálise. 2. Zeólita. 3. Condensação de Knoevenagel. I.
Título.

CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE TESE DE THIAGO FAHEINA CHAVES APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 22 DE AGOSTO DE 2014.

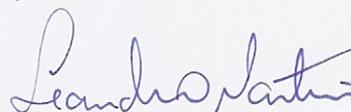
BANCA EXAMINADORA:



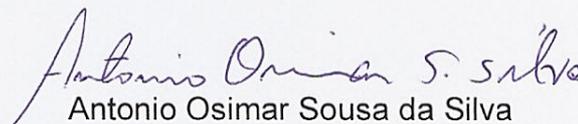
Dilson Cardoso
(Orientador), UFSCar



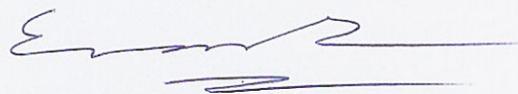
Heloise de Oliveira Pastore
UNICAMP



Leandro Martins
UNESP



Antonio Osimar Sousa da Silva
UFAL



Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez
UFSCar

Dedico este trabalho a minha Família (Jacqueline, Iran, Thalita e Diana), é por vocês e para vocês, força motriz da minha vida e motivo da minha existência. A vocês todo o meu amor.

AGRADECIMENTOS

A Diana, meu porto seguro, por sempre estar ao meu lado, e quando as minhas pernas fraquejaram me ajudou a levantar, quando eu quis voltar me empurrou para frente e quando eu quis desistir me fez continuar. Muito obrigado por ficar ao lado em todos os momentos.

Agradeço ao Prof. Dilson Cardoso, por ter aceitado orientar esse trabalho, por sua paciência, tolerância e a todos os ensinamentos que sempre esteve disposto a repassar da melhor forma possível. Tudo que aprendi ao longo desses anos farei questão de agir da mesma forma e repassá-los para todos que estiverem dispostos a aprender.

Aos amigos do DEQ, André e Daniela Sato, Cinthia Castro, Eduardo Baston, Eduardo Tanabe, Wellington Cassineli, Jonas Morselli, Ivana Cruz, Leticia Marciniuk, Fabrício Barsi, Fernanda Cruz, Jailson Araújo, Cristiane Sierra, Kele Tatiane, Ediane Scherer, Edilene Deise, Diogo Gontijo, Ana Flávia, Aurélia Retiella, Isabel Freitas, Gil Franco, Ricardo Bazan, Renata Aquino, Juliana Pereira, Livia Massula, José Roberto, Robson Costa, Pedro Paulo, que contribuíram de alguma forma no desenvolvimento dessa tese, mas contribuíram muito mais na minha vida. A troca diária de experiências me fez crescer e me tornar uma pessoa melhor. Muito Obrigado!

Aos amigos de Limoeiro do Norte, com destaque especial para os mais próximos, Paulo James, Pedro Rafael, Fellipe Málaga, Ricardo Hélio, Zacarias Júnior, Renato Nunes, Bruno Maia e Sidney Bessa, que sempre me ajudaram a renovar as energias todas as vezes que retornei a minha cidade natal.

Ao Programa de Pós-Graduação, com destaques aos professores que compõem o quadro docente e que contribuíram bastante para a minha formação em todas as disciplinas que cursei.

Aos técnicos Francisco (Espanhol) e Rômulo (Romulation), não somente por sua ajuda em algumas análises presentes nessa tese, mas principalmente pelas ótimas conversas que tivemos ao longo desses anos. Elas foram importantíssimas para mim e fez esse período muito mais agradável.

A Alexandra Gonçalves, por toda ajuda que deu ao longo desse trabalho, sempre muito disponível e prestativa. Obrigado!

Aos Professores do DEMA-UFSCar, Alberto Moreira e Walter Botta, e aos funcionários do LCE-DEMA Helena, Diego e principalmente ao Vitor que sempre esteve disponível para ajudar a resolver nossos problemas, sempre de última hora e para ontem. Muito Obrigado Vitão!

A Dra. Kele Tatiane e ao Prof. Ernesto Urquieta, que gentilmente nos ajudaram na parte inicial da síntese da estrutura MTW.

A Profa. Heloise Pastore (Lolly), sempre muito solícita comigo, agradeço muito suas contribuições nos resultados de RMN e aos seus ensinamentos.

Ao Prof. Leandro Martins, por todas as contribuições dadas ao logo desse trabalho, no acompanhamento de tese, na qualificação, na defesa e em diversos outros momentos. Muito Obrigado por tudo!

Ao Prof. Antonio Osimar, pelas importantes sugestões e correções realizadas nessa tese e pelos momentos alegres que pudemos passar durante sua estadia em São Carlos.

Aos amigos da Banda 13por8, Fábio Plotegher, Renato Lajarim, Vagner Mendonça e Cleocir Damaschio, projeto paralelo ao doutorado que participei, e que foi de crucial importância para o sucesso desse trabalho. Obrigado pelos ótimos momentos que compartilhamos nos ensaios e tocando nos bares de São Carlos.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro e pela bolsa de doutorado.

A Pedra que Ferve

*Desde que Cronstrand descobriu esse maravilhoso mineral
Chamado de pedra que ferve, mas bem que poderia ser filosofal
O mundo da ciência mudou
Depois que se atentou
Para esse material*

*Tem Alumínio e Silício na sua composição
E com a carga gerada pela coordenação
O Alumínio precisa
Pra completar o balanço
De um cátion de compensação*

*Barrer e Milton foram cientistas geniais
Sendo os pioneiros na síntese desses materiais
Abrindo os olhos do mundo
Os horizontes se ampliaram
E não encolheriam jamais*

*Usados em separação, catálise e a adsorção
É na indústria petroquímica, que tem sua maior aplicação
Gerando insumos químicos
Plásticos e Combustíveis
Para toda a população*

*Agradeço a atenção, licença poética e científica
Vou encerrando a história dessa classe mineral magnífica
E com as rimas desses versos
Eu quis tornar um pouco mais simples
Uma coisa tão específica*

RESUMO

CHAVES, Thiago Faheina. **Síntese e Avaliação Catalítica das Zeólitas com Estrutura BEA, MFI e MTW na Reação de Knoevenagel**. 2014. 193 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

O uso de zeólitas em catálise básica ainda é muito pequeno, principalmente quando comparado às inúmeras aplicações de material em sua forma ácida. Dentro desse contexto, é menor ainda o número de estudos sobre a utilização de zeólitas tal como sintetizadas como catalisadores básicos. Zeólitas são aluminosilicatos hidratados cristalinos que possuem um tamanho de poros muito bem definidos. Muitas das estruturas zeolíticas precisam de compostos orgânicos para serem sintetizadas, esses compostos são chamados de direcionadores de estrutura. Zeólitas contendo cátions orgânicos (tal como sintetizadas) possuem propriedades básicas e podem ser usadas como catalisadores em reação que necessitam esse tipo de sítio catalítico. Nesse trabalho foram investigadas 3 estruturas zeólitas bastante estudadas na literatura, BEA, MFI e MTW. As zeólitas foram sintetizadas com diferentes composições (razão Si/Al) na mistura reacional. Além da síntese convencional foram realizadas também modificações usando um organossilano (TPOAC – Cloreto de Trimetoxisilil-propil-octadecilamônio) na síntese das estruturas MFI e MTW. Foram obtidas, para as 3 estruturas, amostras com diferentes razões Si/Al, algumas delas contendo organossilano. As amostras foram caracterizadas e usadas como catalisadores na reação de condensação de Knoevenagel. Para todas as amostras o aumento da razão Si/Al levou ao aumento da quantidade das espécies $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-][\text{TEA}^+]$. As caracterizações e os resultados de conversão catalítica mostram que para a zeólita BEA apenas parte das espécies $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-][\text{TEA}^+]$ estavam na superfície disponíveis para a reação. As amostras modificadas com organossilano (TPOAC) foram as mais ativas, principalmente as com estrutura MTW. Essa maior atividade está relacionada a modificação que o organossilano promoveu na superfície das partículas. A adição de organossilano favoreceu o aumento da razão Si/Al na superfície e isso pode estar relacionado aos melhores resultados de conversão. Nesse trabalho, propomos novos catalisadores eficientes, a base de zeólitas, para reações que envolvam sítios básicos.

Palavras-chave: Zeólitas. BEA. MFI. MTW. Organossilano. Catalisadores Básicos. Condensação de Knoevenagel.

ABSTRACT

CHAVES, Thiago Faheina. **Synthesis and Catalytic Evaluation of Zeolites with Structure BEA, MFI and MTW in Knoevenagel Reaction.** 2014. 193 p. Thesis (PhD in Chemical Engineering) - Federal University of São Carlos, São Carlos.

The use of zeolites in basic catalysis is small, especially when compared to the numerous applications of material in their acid form. Inside this context, are even smaller the number of studies on the use of as-synthesized zeolites as basic catalysts. Zeolites are crystalline hydrated aluminosilicates that have a pores size well-defined. Many of zeolite structures need organic compounds to be synthesized, these compounds are called structure directing agents. Zeolites containing organic cations (as-synthesized) have basic properties and can be used as catalysts in reactions that require this type of catalytic site. In this work were investigated three zeolites structures widely studied in the literature, BEA, MFI and MTW. Zeolites were synthesized with different compositions (ratio Si/Al) in the reaction mixture. Addition to the conventional synthesis were performed modifications using an organosilane (TPOAC - trimethoxysilyl-propyl-octadecylammonio chloride) in the synthesis of structures MFI and MTW. Were obtained, for the three structures, samples with different Si/Al ratios, some of them containing organosilane. The samples were characterized and used as catalysts in the Knoevenagel condensation. For all samples the increase of the Si/Al ratio increased the number of species $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-][\text{TEA}^+]$. The characterization and catalytic conversion show that for BEA zeolite only one portion of the species $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-][\text{TEA}^+]$ were available for the reaction. The samples modified with organosilane (TPOAC) were the most active, especially with MTW structure. This increased activity is related to the modification that the organosilane promoted on the surface of the particles. The addition of organosilane favored the increase of the Si/Al ratio on the surface and this may be related to better conversion results. In this work, we propose new efficient catalysts, with zeolitic structure, for reactions involving basic sites.

Keywords: Zeolites. BEA. MFI. MTW. Organosilane. Basic catalysts. Knoevenagel condensation.

BREVE CURRÍCULO DO AUTOR

Thiago Faheina Chaves é natural de Limoeiro do Norte, interior do estado do Ceará, cidade que fica situada a 200 km da capital Fortaleza.

Em 2004 ingressou no curso de Licenciatura Plena em Química na Universidade Estadual do Ceará, tendo concluído o curso em julho de 2008. Durante a graduação foi bolsista de iniciação científica pelo Programa Voluntário de Iniciação Científica – PROVIC, com o projeto intitulado: “*Utilização da casca e da cinza da casca do arroz como material adsorvente e como fonte de silício para a síntese de zeólitas*”, sob a orientação da Profa. Dra. Zilvanir Fernandes de Queiroz. Com esse tema defendeu sua monografia de conclusão de curso e publicou o artigo “*Uso da cinza da casca do arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica como adsorvente de Zn(II) em soluções aquosas*” na Revista Química Nova, Vol. 32, Nº 6, 2009. Ainda durante a graduação desenvolveu pesquisas para a obtenção de filmes flexíveis de silicato de sódio extraído da cinza da casca do arroz e síntese de zeólitas a partir de argilas do grupo caulim sob orientação do Prof. Hélio Girão.

Em julho de 2008 ingressou no curso de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, onde desenvolveu sua dissertação intitulada: “*Síntese e Propriedades da Zeólita FAU com Cristais Nanométricos*” sob orientação do Prof. Dr. Dilson Cardoso. A defesa da dissertação ocorreu em julho de 2010 e em agosto do mesmo ano ingressou no curso de Doutorado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, onde desenvolveu a tese intitulada: “*Síntese e Avaliação Catalítica das Zeólitas com Estrutura BEA, MFI e MTW na Reação de Knoevenagel*”, também sob orientação do Prof. Dr. Dilson Cardoso.

Publicações referentes a essa tese:

CHAVES, T. F.; CARDOSO, D. **Síntese e Propriedades Básicas da Silicalita-1 Nanométrica: Efeito do Diâmetro dos Cristais na Atividade Catalítica.** 17º Congresso Brasileiro de Catálise, Gramado - RS, 2013.

CHAVES, T. F.; CARDOSO, D. **Síntese da Zeólita MTW com Diferentes Razões Si/Al.** XI Encontro Regional de Catálise, Campinas - SP, 2014.

CHAVES, T. F.; PASTORE, H. O.; HAMMER, P.; CARDOSO, D. **As-synthesized TEA-BEA zeolite: Effect of Si/Al ratio on the Knoevenagel condensation.** Microporous and Mesoporous Materials, 2014. (Aceito para publicação).

Trabalhos Futuros:

CHAVES, T. F.; CARVALHO, K. T. G.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A.; PASTORE, H. O.; CARDOSO, D. **Zeólita MTW contendo organossilano: Um catalisador eficiente para condensação de Knoevenagel.** (Em elaboração).

CHAVES, T. F., CARDOSO, D. **Síntese e propriedades catalíticas básicas da zeólita MFI tal como sintetizada.** (Em elaboração).

Lista de Abreviaturas e Siglas

- ADE – Agente direcionador de estrutura
- APTES – 3-aminopropil-trietoxissilano
- BEA – Família de zeólitas com estrutura Beta
- Cab-O-Sil – Sílica pirolisada da marca CABOT
- CTABr – Brometo de cetiltrimetilamônio
- CZH-5 – Zeólita pertencente a família MTW
- DABCO – 1,4-diazobicyclo[2,2,2]octano
- DEDMA – Dietildimetilamônio
- D_{Ext} – Diâmetro determinado usando a área externa
- DLS – Espalhamento dinâmico da luz
- DLVO – Teoria Derjaguin-Landau and Verwey-Overbeek
- DTA – Análise Térmica Diferencial
- EDS – Espectroscopia de energia dispersiva
- FAU – Família de zeólitas com estrutura Faujasita
- FCC – Processo de craqueamento catalítico fluído
- FID – Detector de ionização por chama
- IUPAC – União internacional de química pura e aplicada
- IZA – Associação Internacional de Zeólitas
- LTA – Família de zeólitas com estrutura Linde Type A
- LUDOX LS – Suspensão coloidal de 30% de sílica em água
- LUDOX TM – Suspensão coloidal de 50% de sílica em água
- MCM-22 – Zeólita pertencente a família MWW
- MCM-41 – Material mesoporoso a base de sílica com estrutura hexagonal
- MET – Microscopia eletrônica de transmissão
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MFI – Família de zeólitas com estrutura contendo unidades pentasil
- MOR – Família de zeólitas com estrutura contendo unidades MOR
- MTEA – Metiltrietilamônio
- MTW – Família de zeólitas com estrutura contendo unidades MTW
- NU-13 – Zeólita pertencente a família MTW
- PHAPTMS – Fenilaminopropil trimetoxissilano

PTZ-12 – Zeólita pertencente a família MTW

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SBA-1 – Material mesoporoso a base de sílica com estrutura cúbica

SBU – Unidades secundárias de construção das zeólitas

S_{Ext} – Área externa obtida por fisissorção de nitrogênio

TEA⁺ – Cátion tetraetilamonio

TEAOH – Hidróxido de tetraetilamonio

TEOS – Ortossilicato de tetraetila

TG – Análise Termogravimétrica

Theta-2 – Zeólita pertencente a família MTW

TMBP²⁺ – 4,4'-trimetileno-bis(1-metil-1-(2-metilbutil)piperidínico

TPA⁺ – Cátion tetrapropilamonio

TPABr – Brometo de tetrapropilamonio

TPAOH – Hidróxido de tetrapropilamonio

TPHAC – 3-(trimethoxysilyl)propyl-hexadecyl dimethylammonium chloride

TPOAC – 3-(trimethoxysilyl)propyl-octadecyl dimethylammonium chloride

VS-12 – Zeólita pertencente a família MTW

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

ZSM-12 – Zeolite socony mobil number twelve, zeólita pertencente a família MTW

ZSM-5 – Zeolite Socony Mobil number five, zeólita pertencente a família MFI

Sumário

1. Introdução e Objetivos.....	16
1.1 Objetivos.....	17
1.1.1 Geral	17
1.1.2 Específicos.....	18
2. Revisão Bibliográfica	19
2.1 Zeólitas	19
2.2 Síntese de zeólitas com cristais nanométricos.....	22
2.3 Principais Parâmetros que Afetam o Tamanho do Cristal.....	22
2.4 A Família MFI.....	24
2.4.1 Estrutura e propriedades	25
2.4.2 Síntese da estrutura MFI.....	28
2.4.3 Mecanismos de Formação da MFI	38
2.4.4 Outras abordagens de síntese da MFI.....	42
2.5 A Família BEA	47
2.5.1 Síntese da estrutura BEA.....	50
2.6 A Família MTW	59
2.6.1 Síntese da zeólita ZSM-12.....	60
2.7 Condensação de Knoevenagel	65
3. Materiais e Métodos	72
3.1 Síntese da estrutura MFI.....	72
3.1.1 Método de Mintova-MFI.....	72
3.1.2 Método de Watanabe-MFI	73
3.1.3 Síntese pelo Método de Choi-MFI	75
3.2 Síntese da estrutura BEA	75
3.2.1 Método de Mintova-SiBEA.....	75
3.2.2 Método de Mintova-BEA	78
3.3 Síntese da estrutura MTW	80
3.4 Caracterização	83
3.4.1 Difração de Raios X	83
3.4.2 Cristalinidade Relativa (%)	83
3.4.3 Fisissorção de Nitrogênio	84
3.4.4 Rendimento.....	85
3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	85
3.4.6 Análise Química (EDS).....	85

3.4.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	86
3.4.8 ²⁹ Si Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	86
3.4.9 Análise Térmica (TG/DTA)	86
3.4.10 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)	86
3.4.11 Avaliação Catalítica.....	87
4. Resultados e Discussão.....	89
4.1 Síntese da estrutura MFI.....	89
4.1.1 Síntese da MFI pelos métodos de Watanabe e Mintova.....	89
4.1.2 Síntese da MFI com organossilano (Choi)	116
4.2 Síntese da estrutura BEA	118
4.2.1 Método de Mintova – SiBEA	118
4.2.2 Método de Mintova-BEA	123
4.3 Síntese da estrutura MTW	150
4.3.1 Síntese pelo método de Gopal	150
4.3.2 Síntese da MTW com organossilano	155
4.4 Avaliação Catalítica.....	163
5. Conclusões.....	178
Sugestões para Trabalhos Futuros	181
Referências Bibliográficas.....	182
Lista de Figuras	194
Lista de Tabelas	200
Apêndice I.....	201
Apêndice II	205

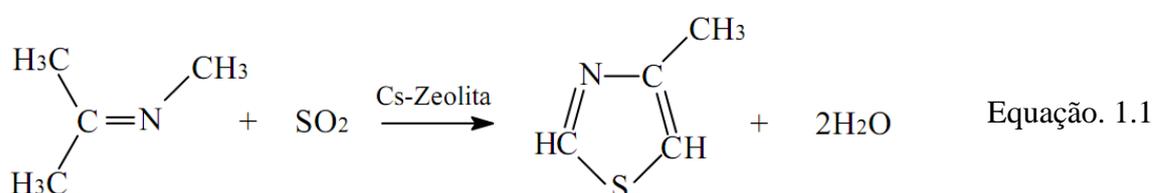
Capítulo 1

1. Introdução e Objetivos

Nos últimos anos, diversos pesquisadores têm intensificados seus esforços para estudar sistemas em escala nanométrica (NALWA, 2000). É conhecido que, quando as dimensões dos materiais são reduzidas significativamente, propriedades diferenciadas são obtidas. Geralmente, para a maioria dos materiais, esse efeito ocorre quando as partículas que formam o material possui dimensão da ordem de 100 nm. Em catálise, onde as propriedades químicas e físicas dos catalisadores exercem uma importante influência nos resultados de atividade catalítica, as pesquisas para a obtenção de materiais nanométricos (óxidos, partículas metálicas e suportes) têm sido alvo de diversas pesquisas (SCHÜTH E SCHMIDT, 2002). Seguindo esse contexto, a síntese de zeólitas formadas por cristais nanométricos também é uma linha de pesquisa em nanomateriais que tem chamado a atenção de diversos pesquisadores. Por serem os catalisadores mais utilizados da indústria química, usado principalmente no processo de craqueamento catalítico fluído (FCC), diversos estudos tem buscado sintetizar zeólitas com cristais nanométricos para melhorar suas propriedades físico-químicas e conseqüentemente sua atividade catalítica. Alguns resultados mostram que os processos difusionais em nanocristais zeolíticos são muito mais rápidos quando comparados a zeólitas que possuem cristais micrométricos (LIMA et al., 2008 e 2011). Devido a essa maior velocidade difusional, nos processos que envolvem uma etapa catalítica, a transformação dos reagentes em produtos também é facilitada. À medida que o cristal é diminuído, os valores de área externa crescem exponencialmente, essa propriedade é de grande importância onde seja preciso catalisar reações que envolvam moléculas volumosas (MORALES-PACHECO et al., 2011). Resultados recentes mostram melhorias nos resultados de conversão catalítica para zeólitas que possuem cristais nanométricos, comparada a zeólitas que possuem cristais com alguns microns de tamanho (LIMA et al., 2011). Assim, sintetizar zeólitas com cristais nanométricos é uma linha de pesquisa atual e de grande importância científica e industrial.

Industrialmente o emprego de catalisadores sólidos básicos ainda é muito limitado, quando comparado com o uso dos catalisadores sólidos ácidos, porque aqueles são fortemente envenenados pela adsorção de CO₂ e H₂O (VIEIRA, 2007). Segundo Tanabe e Hölderich

(1999), 127 processos industriais utilizam catalisadores com propriedades ácidas, sendo que apenas 10 são catalisados por materiais com propriedades básicas. Dentre estes, apenas um exemplo emprega zeólita básica: a ZSM-5 impregnada com sulfato de céσιο (teor de céσιο 20-25% em massa), utilizada pelo grupo Merck na produção do 4-metil tiazol (Equação 1.1), um intermediário na síntese do tiabendazol (um fungicida). A rota industrial anterior de obtenção do 4-metil tiazol envolvia 5 etapas, além do emprego de produtos químicos muito agressivos, tais como os gases cloro e amônia. O menor número de etapas no novo processo industrial, a estabilidade térmica e a capacidade de regeneração dessa peneira molecular microporosa permitiu o seu emprego na rota atual (MARTINS, 2008b).



O uso de sólidos básicos despertam interesses devido a: redução do número de etapas de separação e neutralização, em substituição ao emprego de processos utilizam catalisadores básicos homogêneos (NaOH, KOH); a possibilidade de reutilização; redução do impacto ambiental decorrente dos resíduos indesejáveis gerados durante o processo reacional e por não terem potencial corrosivo. Podemos considerar também essa iniciativa como um investimento em processos ambientalmente corretos, estando em acordo com as ideologias da chamada “química verde”. A preocupação com o bem estar do meio ambiente pode ser claramente observada, pois, nos últimos anos cresce continuamente a vigilância sobre as indústrias químicas no sentido de desenvolver e/ou melhorar os processos existentes que sejam menos danosos ao meio ambiente (VIEIRA, 2007).

1.1 Objetivos

1.1.1 Geral

Dominar a metodologia de síntese de zeólitas com as estrutura BEA, MFI e MTW, de maneira que se possa ter controle das propriedades físico-químicas finais dos materiais obtidos, visando à aplicação como catalizador básico.

1.1.2 Específicos

- ✓ Dominar a metodologia síntese estruturas MFI, BEA e MTW;
- ✓ Investigar o efeito de alguns parâmetros de síntese, tais como, envelhecimento e razão Si/Al, na obtenção desses materiais;
- ✓ Compreender o processo de síntese de amostras zeolíticas usando um organossilano como co-direcionador de estrutura;
- ✓ Utilizar as técnicas de caracterização para compreender e avaliar as propriedades físico-químicas dos materiais obtidos;
- ✓ Determinar o potencial básico dos materiais sintetizados usando a reação de condensação de Knoevenagel, compreendendo como as características físico-químicas atuam nesse processo;
- ✓ Identificar e compreender quais parâmetros são importantes e atuam diretamente na avaliação catalítica.

Capítulo 2

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Zeólitas

As zeólitas, palavra de origem grega formada a partir dos termos *Zeo* (ferver) e *Lithos* (pedra), foram descobertas por Axel Fredrick Cronsted em 1756. Essa nova classe de minerais recebeu essa denominação, pois, quando aquecidas observa-se a eliminação de vapor de água, proveniente da evaporação de água adsorvida nos microporos do mineral (hoje conhecido como estilbita) (MAESEN, 2007). O termo zeólita é atribuído a uma série de aluminossilicatos cristalinos, geralmente contendo metais alcalinos e alcalinos terrosos como compensadores de carga. A estrutura desses materiais possui um arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Si$ ou Al) ligados por átomos de oxigênio para formar estruturas maiores, e finalmente, as redes cristalinas bem definidas (GUINET e RIBEIRO, 2004). A Figura 1 ilustra a formação de diferentes estruturas zeolíticas (WEITKAMP, 2000).

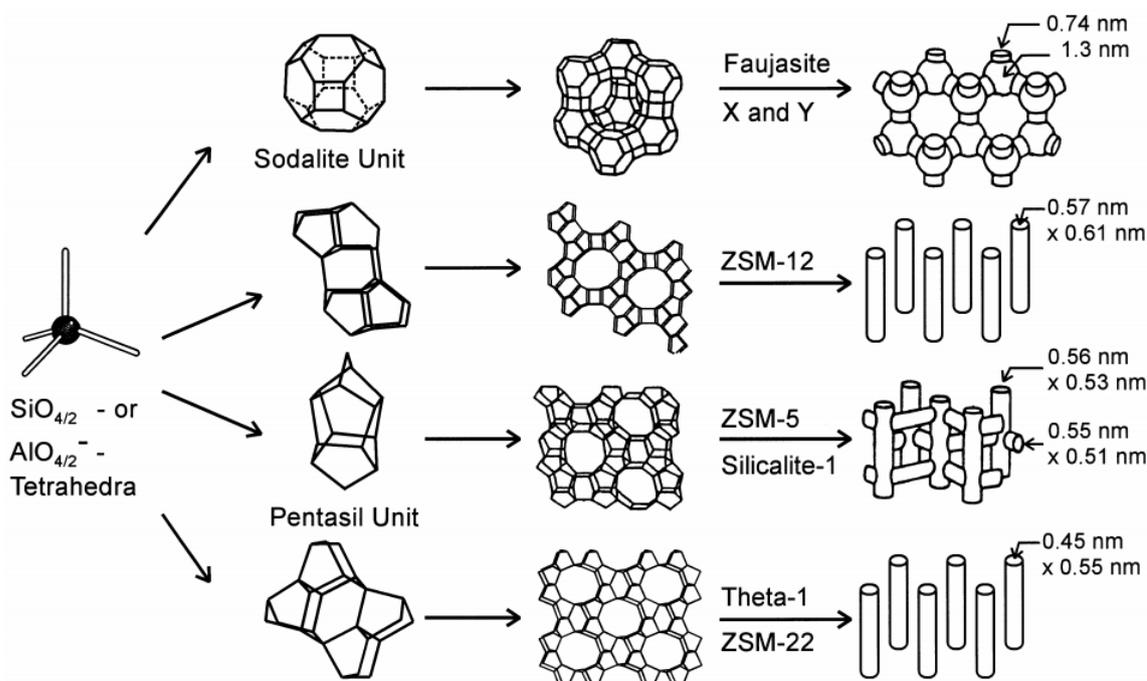


Figura 1 – Construção de diferentes estruturas zeolíticas a partir da unidade primária de construção (WEITKAMP, 2000).

Zeólitas tem tamanhos de poros tão definidos que conseguem de forma seletiva impedir a entrada de moléculas mais volumosas na parte interna (GUINET e RIBEIRO, 2004). A fórmula empírica geral é a seguinte (Equação 2.1):



Onde m é a valência do cátion M , n é a quantidade água e x pode variar de $0 \leq x \leq 1$. A flexibilidade da ligação Si-O-Si explica a variedade de mais de 200 tipos de estruturas (FLANIGEN, 2001).

A diversidade de zeólitas existentes se deve a possibilidade de agrupar os tetraedros de diversas formas diferentes, que irá levar as estruturas diferentes. A razão Si/Al pode ser de 1 a ∞ (quando a estrutura não contem átomos de Al), valores menores do que 1 não são admitidos. Essa restrição está fundamentada na regra de Löwenstein, a colocação de tetraedros de Al vizinhos na estrutura zeolítica é muito desfavorável devido a grande repulsão eletrostática (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

Historicamente, após a descoberta de Cronsted, as zeólitas ficaram um pouco esquecidas, somente vários anos depois, cientistas começaram a estudar as propriedades existentes nessa classe de materiais. Damour, em 1840, verificou que esse tipo de material tinha uma desidratação reversível sem mudanças na estrutura e Eichhorn observou a reversibilidade na troca iônica em 1858. Os primeiros relatos sobre adsorção seletiva vieram com os estudos de Weigel e Steinhoff, em 1925, a partir de então surgiu o termo “peneiramento molecular”, dando origem ao termo peneira molecular, que é usado até os dias de hoje (CUNDY e COX, 2003).

Após as primeiras determinações estruturais realizadas por Taylor e Pauling na década de 30, a preparação de zeólitas sintéticas análogas as naturais se deu a partir do trabalho pioneiro de Barrer por volta do ano de 1948. Este foi o início de grandes descobertas na área de zeólitas, entre 1949 e 1954, Breck e Milton já conseguiam sintetizar além de estruturas semelhantes as naturais (zeólitas faujasitas X e Y), obtiveram estruturas novas como a zeólita A (sem análoga natural) (FLANIGEN, 2001).

As zeólitas produzidas no final da década de 40 e início da década de 50 exibiam baixa razão Si/Al e eram sintetizadas utilizando apenas compostos inorgânicos. No começo dos anos 60 iniciou-se o uso de compostos orgânicos nas sínteses de zeólitas, em particular, destaca-se o uso de sais de amônio quaternário chamados de agentes direcionadores de

estrutura. Com isso, diversas estruturas novas foram e estão sendo obtidas, atualmente sendo mais de 200 tipos diferentes (CUNDY e COX, 2005).

As zeólitas têm sido utilizadas principalmente como adsorventes para purificação de gases e como trocadores iônicos em detergentes, mas se mostram extremamente úteis como catalisadores no refino do petróleo (GUISNET e RIBEIRO, 2004), na petroquímica e na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro cinético comparável ao diâmetro dos poros das zeólitas (TANABE e HÖLDERICH, 1999).

Mesmo existindo várias zeólitas naturais, a indústria direciona seus investimentos para a produção de catalisadores zeolíticos sintéticos. Isto pode ser atribuído a algumas razões: as zeólitas naturais apresentam em sua grande maioria impurezas indesejáveis; a composição química dos minerais extraídos pode variar de um depósito para o outro e em alguns casos podem ser encontradas diferenças em materiais provenientes de um mesmo depósito. Ao lado disso, para algumas aplicações são empregadas zeólitas que não existem na natureza, assim pesquisas com zeólitas sintéticas têm sido realizadas para obtenção de materiais mais específicos e eficientes (WEITKAMP, 2000).

A eficiência das zeólitas se deve a algumas características particulares desses materiais, entre elas: diferentes capacidades de adsorção, que variam desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, ácidos ou básicos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada; tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas usadas na indústria; além de uma rede complexa de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma (PAYRA E DUTTA, 2003).

Diante da importância da obtenção de zeólitas com características específicas, o controle durante a síntese e o ajuste de variáveis, tais como, temperatura, concentração e fontes dos reagentes, tempo e pH, podem levar a materiais com propriedades diferenciadas. Uma das características mais buscadas atualmente são zeólitas que tenham cristais com tamanhos nanométricos, visto que a diminuição do tamanho do cristal provoca mudanças nas propriedades de adsorção e também catalíticas. (TOSHEVA e VALTCHEV, 2005).

2.2 Síntese de zeólitas com cristais nanométricos

Zeólitas com cristais de diâmetro nanométrico (usualmente < 100 nm) têm recebido uma atenção especial nos últimos anos. As zeólitas nanométricas podem ser obtidas tanto a partir de soluções claras como a partir de géis. As suspensões coloidais de zeólitas são de grande interesse devido ao seu uso para a formação de filmes e membranas, discussões mais detalhadas sobre membranas de zeólitas podem ser obtidas na revisão escrita por Caro et al. (2000). Outras aplicações como em sensores químicos, óptica, eletrônica e medicina também tem sido alvo de estudos. Ao lado disso, as aplicações tradicionais como separação e catálise, têm usado a redução do cristal como fator para melhorar o desempenho de seus materiais. Assim, o número de átomos na superfície externa aumenta rapidamente à medida que diminui o tamanho da partícula (Figura 2). Nanopartículas possuem elevada área superficial externa, propriedade essa de grande importância para aplicações como adsorção e catálise (TOSHEVA e VALTCHEV, 2005).

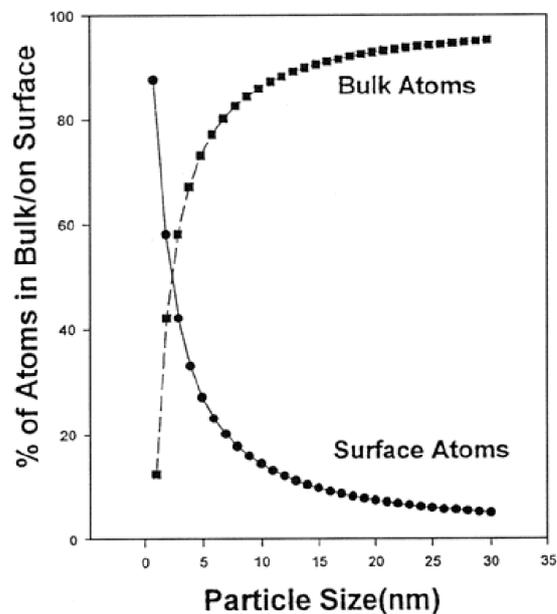


Figura 2 – Átomos expostos em função do tamanho da partícula. Calculado para átomos na superfície de uma partícula esférica (THANH, 2006).

2.3 Principais Parâmetros que Afetam o Tamanho do Cristal

Para a formação de nanocristais é importante o conhecimento sobre teorias de cristalização como uma ferramenta aliada. O tamanho final do cristal é uma relação entre a taxa de nucleação e a taxa de crescimento, assim, para obter cristais nanométricos deve-se otimizar as seguintes condições: (I) obtenção de taxas de nucleação muito elevadas e (II) proporcionar a estabilização dos núcleos. A primeira condição pode ser controlada por alguns parâmetros, vejamos alguns deles (THANH, 2006; CHAVES, 2010):

- ✓ A temperatura de cristalização não deve ser elevada, valores entre 80 e 100 °C são frequentemente utilizados. Isso porque a temperatura aumenta a taxa de crescimento mais do que a taxa de nucleação. No entanto, deve-se notar que temperaturas muito baixas podem resultar em longos tempos de cristalização.
- ✓ O envelhecimento da mistura reacional tem uma influência significativa sobre as taxas de nucleação, em temperaturas baixas (por exemplo, 25 °C) há uma grande formação de núcleos durante o envelhecimento, sendo que a taxa de cristalização é insignificante. Portanto, uma grande quantidade de núcleos deve estar presente na mistura até o aumento da temperatura para cristalização.
- ✓ Alcalinidade: O aumento da concentração de OH⁻ aumenta fortemente a solubilidade das espécies de silicato e aluminato, o aumento da alcalinidade tem grande importância principalmente quando forem usadas fontes de sílica polimerizadas.
- ✓ Em relação à solubilidade, fontes de sílica mais solúveis favorecem a formação de nanocristais, devido a fácil formação de espécies silicato monomérico. Silicato de sódio, TEOS e sílica coloidal são exemplos bastante investigados na síntese de zeólitas.
- ✓ Os agentes direcionadores de estrutura (ADE) são muito usados em síntese de zeólitas, hidróxidos de aminas quaternárias do tipo [R₄N]OH, onde R é um grupo alquila tipicamente CH₃, C₂H₅, C₃H₇ ou C₄H₉. A presença dos direcionadores na síntese ajuda na formação da estrutura zeolítica desejada, essa mesma idéia tem sido relacionada à síntese de zeólitas nanométricas que normalmente não necessitariam de direcionador para serem formadas. Um exemplo disso são as zeólitas FAU e LTA, que normalmente não requerem o uso de direcionador, mas, na maioria das sínteses de nanocristais dessas zeólitas são usadas grandes quantidades de cátions tetrametilamônio. Os motivos principais são que o cátion orgânico favorece a transformação da fase zeolítica, além de possuir uma baixa mobilidade devido ao seu grande raio iônico. Alguns autores defendem que os cátions alquilamônio além de estarem ocluídos no interior dos canais, também ficam adsorvidos na superfície das partículas. Em meio aquoso as partículas de zeólita adquirem uma carga negativa devido à dissociação de grupos silanóis da superfície, assim, com o cátion volumoso adsorvido ocorrem repulsões que impedem a colisão e posteriormente agregação e condensação (RAVISHANKAR et al, 1998, ILER, 1979).

2.4 A Família MFI

Em 1972, os pesquisadores Robert J. Argauer e George R. Landolt, na época, Mobil Oil Corporation, relataram a síntese de um novo tipo de zeólita, denominada ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil), sintetizada em laboratórios da atualmente conhecida como ExxonMobil, seu nome até hoje ainda causa controversa. A quem diga que o número 5 seria relativo ao diâmetro dos seus poros (aproximadamente 5Å), mas, na realidade o número 5 provavelmente refere-se ao número da síntese que foi obtido esse novo material (ARGAUER e LANDOLT, 1972).

Dentre as zeólitas sintéticas, a zeólita com estrutura MFI destaca-se devido a sua aplicabilidade em diversos processos industriais, seja em etapas de separação ou como catalisador. Isso despertou e têm despertado até os dias atuais o interesse de diversos cientistas por esse material. Abaixo podemos observar um gráfico do número de publicações relacionadas ao termo “MFI” no site www.scopus.com, especializado em busca em bases de dados científicas. A busca foi realizada em agosto de 2014 (Figura 3).

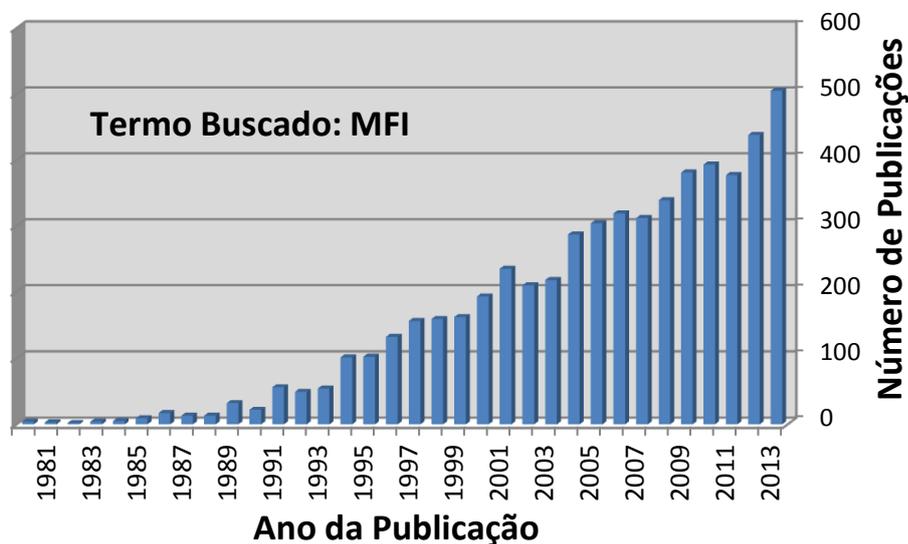


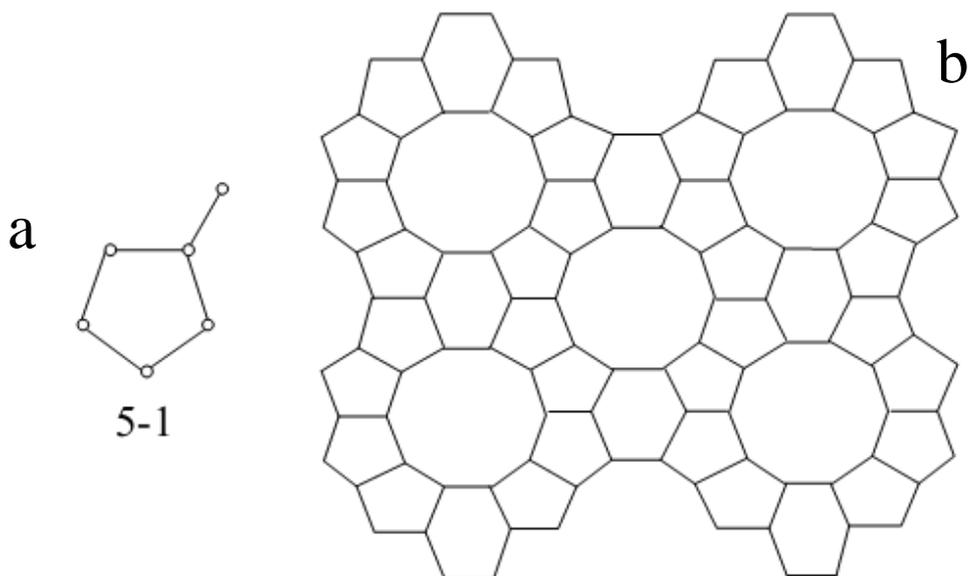
Figura 3 – Número de documentos encontrados por ano em busca do termo “MFI” no site www.scopus.com. O termo foi buscado no título, resumo e nas palavras-chave do documento.

O número de documentos publicados cresce exponencialmente com o passar dos anos, mostrando que, apesar do surgimento de diversas novas estruturas zeolíticas, a comunidade científica ainda têm um interesse muito grande na estrutura MFI.

2.4.1 Estrutura e propriedades

A estrutura MFI é caracterizada por possuir uma unidade de construção chamada de pentasil. Também é comum agrupar estruturas diferentes formadas por essa unidade em uma família que leva o mesmo nome da unidade de construção. Essa estrutura possui duas redes de canais interconectados, uma delas com canais retos e a outra sinusoidal ou “zig-zag”. Abaixo está apresentada uma figura que ilustra a estrutura MFI (Figura 4) (RAMSARAN, 1996).

Na Figura 4c é possível observar o arranjo dos canais da estrutura MFI, os canais retos possuem poros com aberturas de $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$, enquanto os canais sinusoidais possuem poros com abertura de $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$. Os dois tipos de canais possuem anéis de 10 membros, a diferença é que os canais retos possuem aberturas circulares enquanto os canais sinusoidais possuem aberturas elípticas (RAMSARAN, 1996).



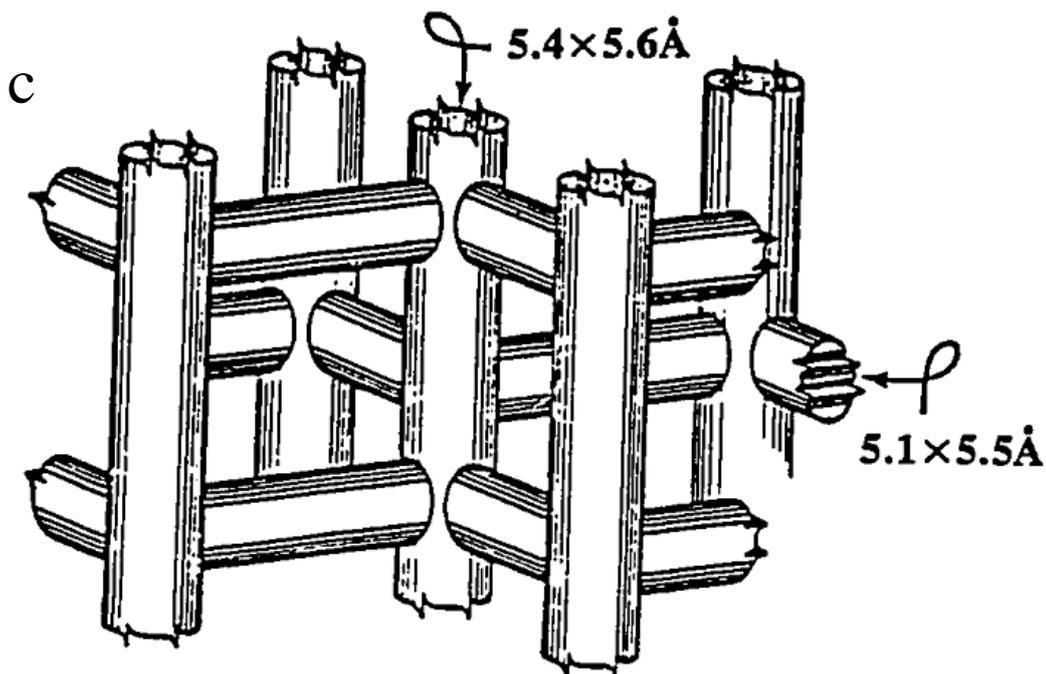


Figura 4 – Unidade de construção anel de 5 membros (a), visão dos poros (b) e estrutura dos canais retos e sinusoidais (RAMSARAN, 1996).

A MFI é uma estrutura cristalina com cela unitária ortorrômbica formada pela união de 96 tetraedros do tipo TO_4 (onde $T = Si$ ou Al). Entretanto, em alguns casos a simetria pode ser modificada levando a mudança da cela unitária para monoclinica. Essa mudança pode ocorrer após o material ser mantido em altas temperaturas, por troca iônica ou por adsorbatos presentes no interior dos canais (WU et al., 1979; HAY e JAEGER, 1984). Essa estrutura apresenta, quando sob a forma hidratada, a seguinte fórmula empírica (Equação 2.2) (GUINET e RIBEIRO, 2004):



Dependendo da razão Si/Al, os parâmetros de rede poderão apresentar os seguintes valores:

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

Como supracitado, a estrutura MFI possui diversas aplicações, isso é um dos principais motivos de tanto interesse por parte de cientistas e também da indústria química.

Dentre as diversas propriedades, destaca-se a sua capacidade de troca iônica e hidrofobicidade/hidrofilicidade, propriedades estas que podem ser facilmente controladas modificando a composição química (razão Si/Al). Ao lado disso, a sua acidez intrínseca torna esse material um dos mais importantes da indústria química. A acidez também é um parâmetro que pode ser controlado pela composição química, está diretamente ligada a quantidade de Al presente na estrutura e, conseqüentemente, a quantidade de sítios ácidos. Na Figura 5 podemos observar uma correlação linear entre a quantidade de alumínio na estrutura MFI e a acidez medida através da reação de craqueamento do hexano. Por outro lado, a hidrofobicidade e a estabilidade térmica diminui nesse mesmo sentido do aumento da quantidade de Al (HAAG, 1994).

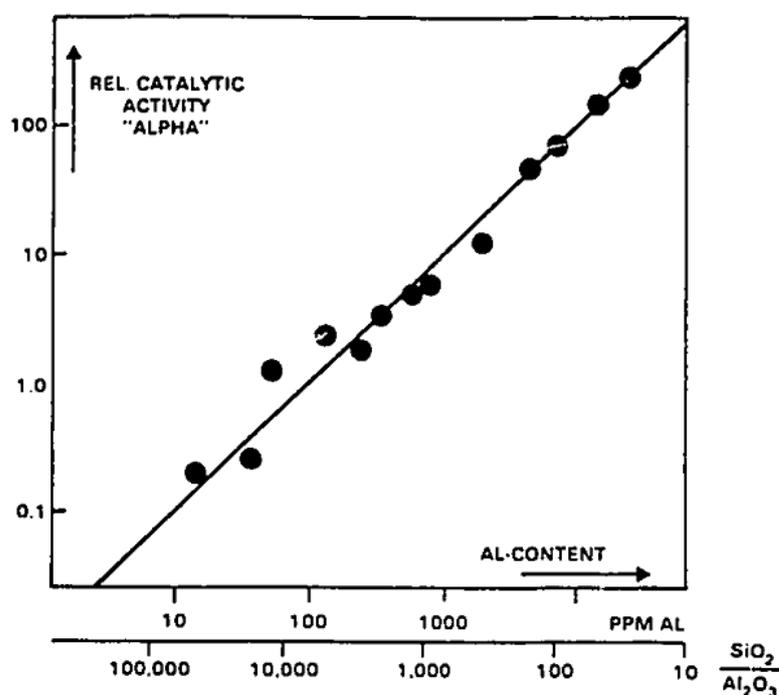


Figura 5 – Atividade do craqueamento do hexano vs. quantidade total de Al na zeólita ZSM-5 (HAAG, 1994).

Na Tabela 2.1 estão apresentados alguns dos processos industriais onde é utilizada a estrutura MFI. É importante salientar que os processos descritos na Tabela 2.1 utilizam a zeólita ZSM-5 com características ácidas. Poucos são os trabalhos que apresentam esse material em aplicações para reações que necessitam de sítios básicos.

Tabela 2.1 – Processos em larga escala que utilizam a zeólita ZSM-5 (HAAG, 1994).

<u>Petróleo:</u>	
Craqueamento Catalítico	Desparafinagem por destilação
Parafinas leves para aromáticos	Refino

<u>Químicos e Combustíveis Sintéticos:</u>	
Metanol para gasolina	Olefinas para gasolina e destilados
Desidratação do etanol	

<u>Químicos:</u>	
Isomerização do xileno	Desproporcionamento do tolueno
Síntese do etilbenzeno	

2.4.2 Síntese da estrutura MFI

A estrutura MFI pode ser sintetizada em uma ampla faixa de composição química (razão Si/Al = 10 – ∞). Quando a razão Si/Al é igual a ∞ , contendo apenas silício e oxigênio, esse material é chamado de Silicalita-1¹.

Desde o descobrimento da zeólita ZSM-5, diversos métodos vêm sendo descritos na literatura para a obtenção dessa estrutura. Uma grande variedade de procedimentos estão publicados e pode-se obter ZSM-5 e Silicalita-1 com diferentes propriedades físicas e químicas. Na maioria dos métodos de síntese descritos, os materiais são obtidos a partir de um hidrogel, este contém uma fonte de silício, alumínio, um agente mineralizante (geralmente NaOH) e o direcionador de estrutura (na maioria dos casos é usado hidróxido ou brometo de tetrapropilamonio – TPAOH ou TPABr) (AGUADO et al., 1994; ČIŽMEK et al., 1997; LI et al., 1999 e 2000; CUNDY e COX, 2005). Na Figura 6 pode-se observar uma ilustração da síntese da estrutura MFI.

Ao lado da zeólita com estrutura FAU, a MFI é certamente um dos materiais mais estudados pelos pesquisadores, como foi observado na Figura 3. Assim, diversas rotas de síntese podem ser encontradas na literatura para a obtenção dessa estrutura. O tempo de síntese, composição da mistura reacional, as fontes de Si e Al e a temperatura de tratamento

¹ À luz da definição, zeólita é um mineral que pertence a um grupo de aluminosilicatos hidratados com estrutura microporosa. Portanto, há quem não inclua esse tipo de material na classe das zeólitas, assim como estruturas análogas que contenham um heteroátomo, diferente de Si ou Al, presente na estrutura.

hidrotérmico são bastante variáveis. Isso leva a formação de materiais com diferentes propriedades que são escolhidas de acordo com a sua aplicação final.



Figura 6 – Síntese hidrotérmica de zeólitas (CUNDY e COX, 2005).

Mais recentemente, a busca por desenvolver protocolos de síntese para a obtenção de nanomateriais tem chamado a atenção de diversos pesquisadores, inclusive dos que trabalham com zeólitas. Mas, não são tão recentes as descobertas sobre o aumento da eficiência das zeólitas com a diminuição do tamanho do cristal, Rajagopalan et al. (1986) mostraram que zeólitas com menores tamanho de partícula possuíam maior atividade e seletividade a frações da gasolina. Cambor et al. (1989) relataram resultados semelhantes em atividade e seletividade e atribuem essa melhoria a maior facilidade de difusão nas amostras que possuem menor tamanho de cristal. Yamamura et al. (1994) estudando a oligomerização do etileno sobre zeólita ZSM-5 observaram uma menor deposição de carbono e conseqüentemente menor desativação dos sítios ativos do catalisador, o aumento da atividade foi atribuída também a elevada área externa que as amostras com menor tamanho de cristal possuíam.

As misturas reacionais usadas geralmente são soluções coloidais dos precursores contendo grandes quantidades de TPAOH. Persson et al. (1994) estudaram diversos parâmetros de síntese da zeólita ZSM-5. Eles verificaram que a quantidade de direcionador é importante para o tamanho final do cristal, mas que essa maior quantidade de direcionador também fornece uma maior quantidade de hidroxilas na mistura reacional. Na Tabela 2.2 pode-se observar as composições das misturas reacionais utilizadas e na Figura 7 os resultados dos tamanhos dos cristais para cada composição.

Tabela 2.2 – Influência da alcalinidade no tamanho médio de partícula, concentração de partículas e conversão de SiO₂ em TPA-Silicalita-1 na mistura reacional com composição molar x TPABr : y TPAOH : 0,1 Na₂O : 25 SiO₂ : 480 H₂O : 100 EtOH (PERSSON et al., 1994).

Amostra	x	y	Tamanho de Partícula (nm)	Concentração de Partículas (#/g sol) · 10 ⁻¹³	Conversão (%)
S1	0,0	9,0	95	7,2	64
S2	3,0	6,0	110	5,7	81
S3	0,0	5,0	155	2,2	82
S4	4,5	4,5	188	1,2	86
S5	0,0	3,0	307	0,3	88

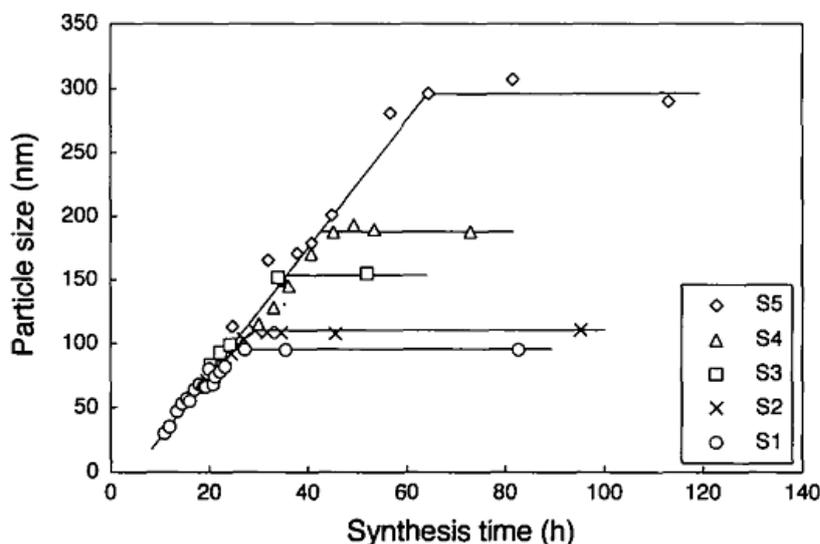


Figura 7 – Tamanho médio de partícula em função do tempo para diferentes composições (PERSSON et al., 1994).

Comparando as amostras S1 e S4 (Tabela 2.2 e Figura 7) observamos que a quantidade de cátions TPA⁺ é a mesma, entretanto, a quantidade de OH⁻ vinda do direcionador caiu pela metade, isso levou a um aumento de 95 para 188 nm no tamanho médio das partículas. Isso mostra que a alcalinidade tem um papel importante no tamanho final dos cristais. Nesse mesmo trabalho, seus resultados mostraram que o tamanho do cristal é dependente da fonte de sílica usada. O uso de sílica polimerizada produziu cristais maiores do que quando foi usado ortossilicato de tetraetila na síntese e teve influência no processo de nucleação e no mecanismo de formação da estrutura, resultado em partículas com tamanho menor. No ano seguinte, Persson et al. (1995) continuaram estudando a síntese da zeólita ZSM-5, verificando agora a influência da razão SiO₂/Al₂O₃. Observaram que o aumento da quantidade de alumínio resultou em rendimentos menores e cristais maiores sem afetar a taxa de crescimento, com exceção da amostra Z3 (Figura 8).

Esses resultados parecem estar em desacordo com os resultados obtidos para a zeólita BEA por Cambior et al. (1998), os resultados mostraram que o tamanho do cristal diminuiu sensivelmente com o aumento do teor de Al. Razões Si/Al = 400 produziram cristais de 220 nm, enquanto razão Si/Al = 8 produziu cristais entre 5 – 15 nm.

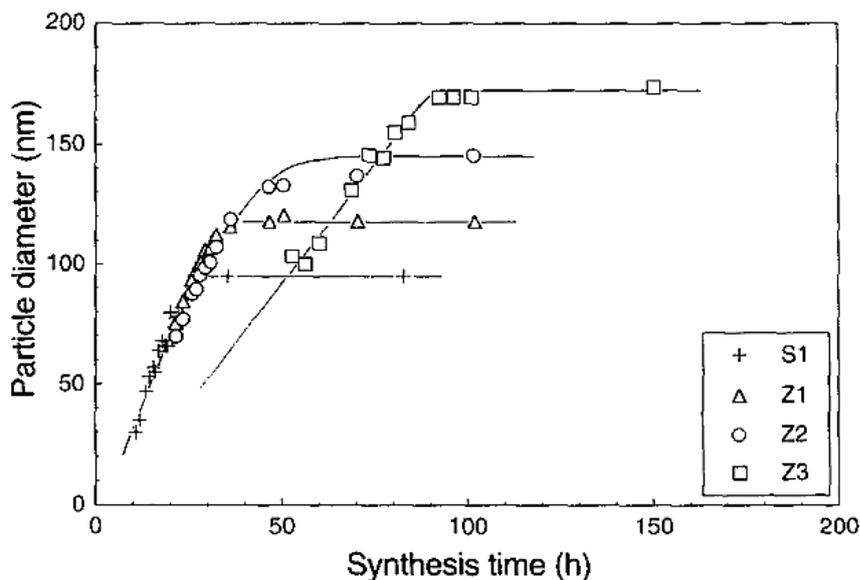


Figura 8 – Aumento do tamanho médio das partículas em função do tempo para misturas de síntese com seguinte composição: 9 TPAOH : 0,1 Na₂O : 25 SiO₂ : x Al₂O₃ : 480 H₂O : 100 EtOH onde, S1, x = 0,00; Z1, x = 0,0625; Z2, x = 0,1250; Z3, x = 0,2500 (PERSSON et al., 1995).

Čižmek et al. (1997) investigaram o efeito do tempo e da temperatura de envelhecimento da mistura reacional para a obtenção da Silicalita-1. Na Figura 9 são apresentadas as micrografias para as amostras envelhecidas a temperatura ambiente. O aumento do tempo de envelhecimento ocasiona uma diminuição bastante acentuada do tamanho dos cristais, isso pode ser explicado pelo favorecimento da formação de núcleos com o aumento do tempo de envelhecimento (ČIŽMEK et al., 1997).

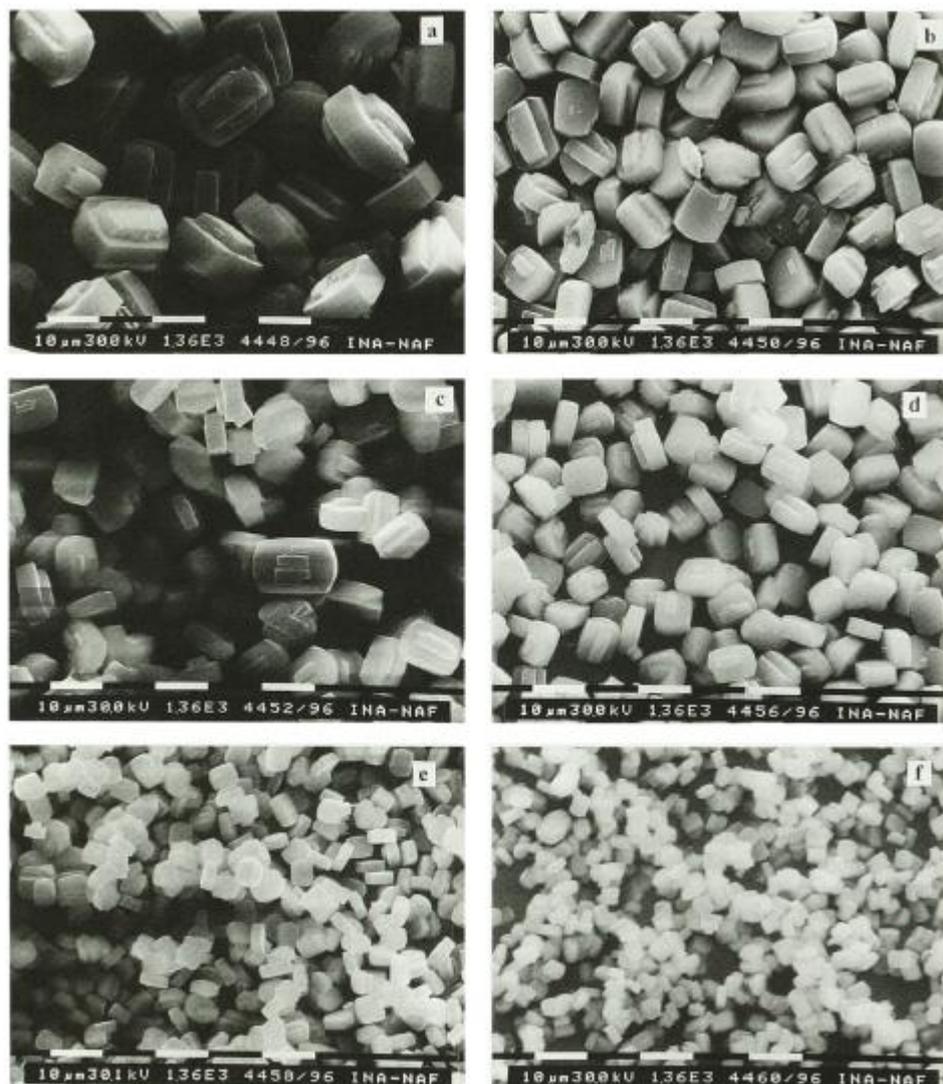


Figura 9 – Micrografias para as amostras de Silicalita-1 obtidas com géis envelhecidos a temperatura ambiente por: a) 0, b) 6, c) 12, d) 24, e) 48 e f) 192 h (ČIŽMEK et al., 1997).

Van Grieken et al. (2000) também estudaram a síntese de nanocristais da zeólita ZSM-5, em sistemas sem a presença de sódio. Esse estudo mostrou que a fonte de alumínio escolhida pode influenciar no tamanho final do cristal, o uso de sulfato ou nitrato de alumínio produziu cristais de 90 nm enquanto usando isopropóxido de alumínio foram obtidos cristais em torno de 70 nm. O aumento do teor de água provocou um aumento significativo no tamanho do cristal, chegando a um diâmetro médio de 1000 nm. Os resultados obtidos com a variação do teor de TPAOH mostraram que o aumento do composto orgânico favoreceu o aumento do tamanho do cristal, o que está em desacordo com a maioria dos trabalhos. O aumento do tempo de cristalização leva ao progressivo crescimento das partículas, isso pode

ser visto na Figura 10, onde estão apresentadas imagens das amostras sintetizadas pelos autores.

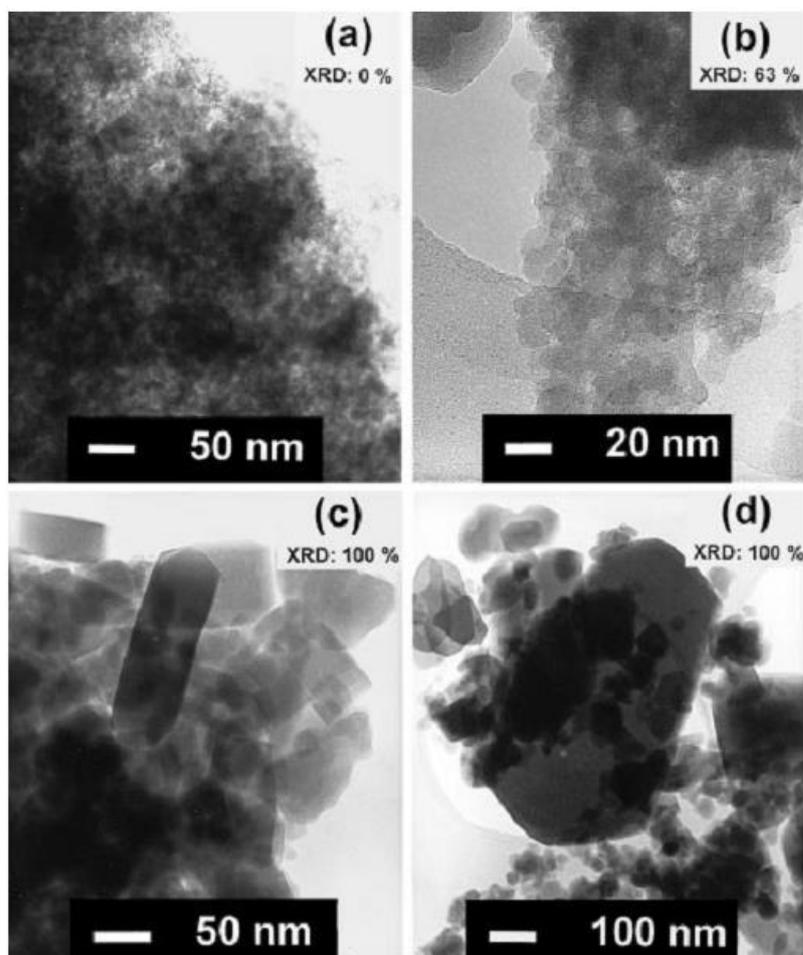


Figura 10 – Micrografias de MET para amostras com diferentes cristalinidades, obtidas em diferentes tempos de cristalização: (a) 12, (b) 22, (c) 48 e (d) 108 h (VAN GRIEKEN et al., 2000).

O efeito da temperatura de cristalização na síntese da ZSM-5 foi estudado por Aguado et al. (2004), e os resultados mostraram que é possível obter agregados de partículas de 10 – 20 nm para temperaturas de trabalho entre 70 e 90 °C. Os baixos rendimentos obtidos são atribuídos a baixa temperatura usada na cristalização. Temperaturas mais brandas não favorecem o crescimento do cristal, mas, por outro lado, os rendimentos são baixos e os tempos de cristalização se tornam demasiadamente longos. Isso pode ser observado nas curvas de cristalização obtidas pelos autores que estão apresentadas na Figura 11.

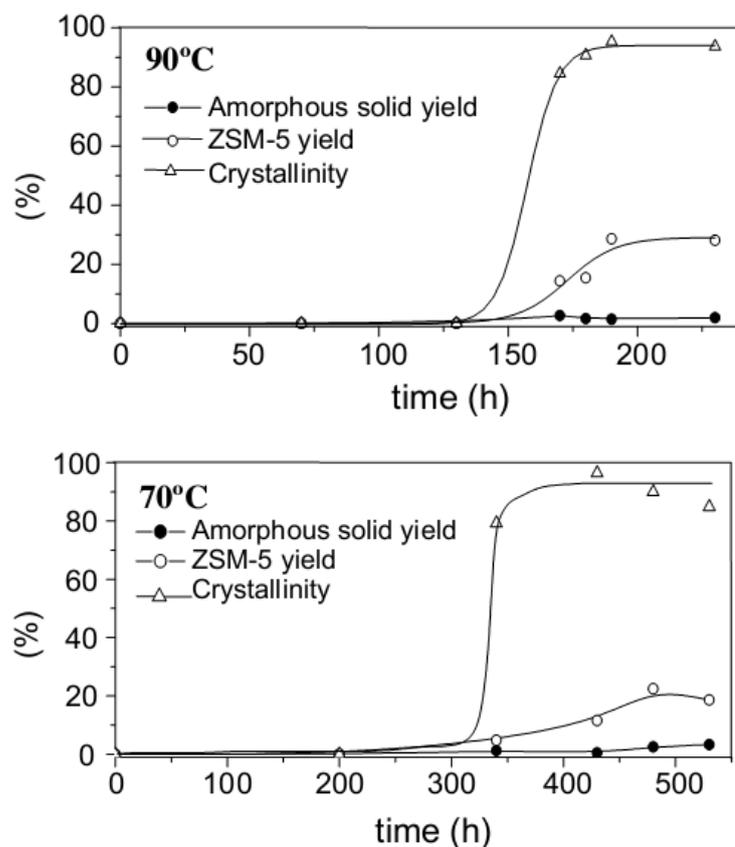


Figura 11 – Cinética de cristalização e rendimento para as amostras sintetizadas em diferentes temperaturas (AGUADO et al., 2004).

As micrografias de transmissão das amostras sintetizadas nesse trabalho podem ser vistas na Figura 12. É possível observar em detalhes o que os autores chamam de “*ultra-small nanocrystals*”. Uma ampliação da borda dos agregados da amostra sintetizada a 90 °C por 190 h mostra que estes são formados por cristais muito pequenos, da ordem de 10 nm. As amostras sintetizadas a 70 °C e a 90 °C obtiveram valores de área externa, medida por fisissorção de N₂, de 191 e 202 m²/g, respectivamente (AGUADO et al., 2004). A área externa é um excelente indício de que foram formados nanocristais. Isso pode ser observado no trabalho de Song et al. (2004) sobre a síntese de nanocristais da zeólita ZSM-5. Esse trabalho mostra que existe uma relação entre o tamanho do cristal e a área externa do material, com a diminuição do tamanho a área externa aumenta de forma bastante expressiva e esse tipo de propriedade tem gerado grandes melhoras em resultados de adsorção e catálise (Figura 13).

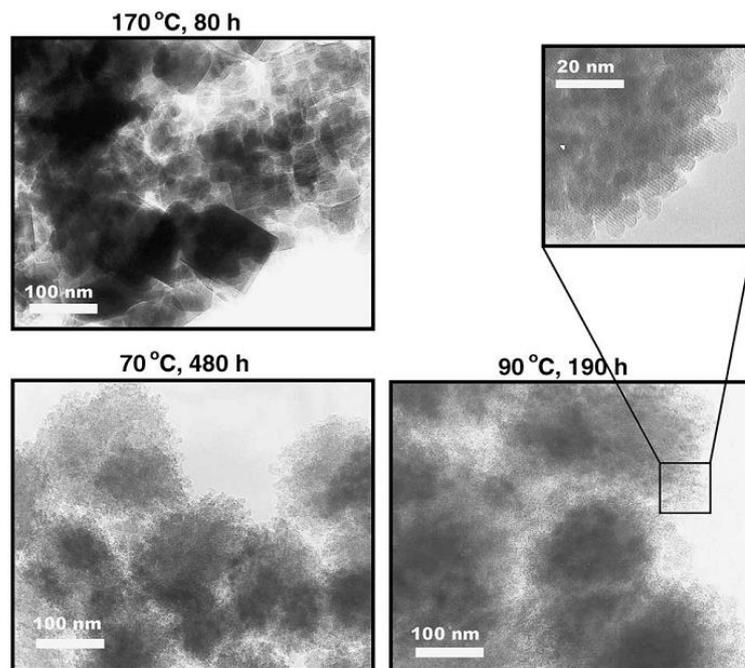


Figura 12 – Micrografias das amostras sintetizadas em diferentes temperaturas (AGUADO et al., 2004).

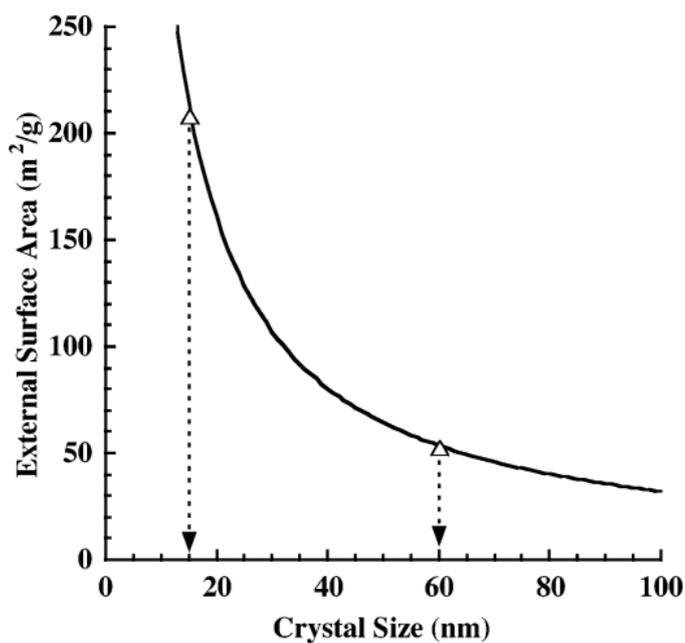


Figura 13 – Correlação entre o tamanho do cristal e a área superficial externa para zeólita ZSM-5 (SONG et al., 2004).

Li et al. (1999) desenvolveram um método para a síntese da silicalita-1 em duas etapas, cada uma com temperatura diferente. O processo consiste em submeter a mistura reacional a uma temperatura mais baixa seguido de uma rápida mudança para uma temperatura mais elevada. Segundo os autores, o objetivo desse processo foi de favorecer a formação de um maior número de núcleos na etapa inicial, onde haveria um controle do tamanho do produto final, enquanto a temperatura mais elevada controlaria a taxa de

crescimento. Essa prática é semelhante aos processos de envelhecimento que antecedem a etapa de cristalização, usualmente, o envelhecimento costuma ser realizado em uma temperatura próxima da ambiente. Na Figura 14 são mostrados os resultados obtidos com o processo em duas etapas de temperatura. O tamanho final é sensivelmente diminuído com o aumento da duração da primeira etapa em baixa temperatura (60 °C), mas quando a temperatura da primeira etapa (80 °C) se aproxima da temperatura de cristalização, a diminuição do tamanho final é menos pronunciada. Em outro trabalho, Li et al. (2000), verificaram a influência da fonte de sílica usando o processo em duas etapas de temperatura. Foram usados três tipos de fontes nesse trabalho: TEOS, LUDOX LS (tamanho de partícula de 11 – 13 nm) e LUDOX TM (tamanho de partícula de 22 – 24 nm). Os resultados mostraram que o uso de TEOS produziu cristais menores do que as outras duas fontes de sílica. Resultados similares foram observados por Persson et al. (1994).

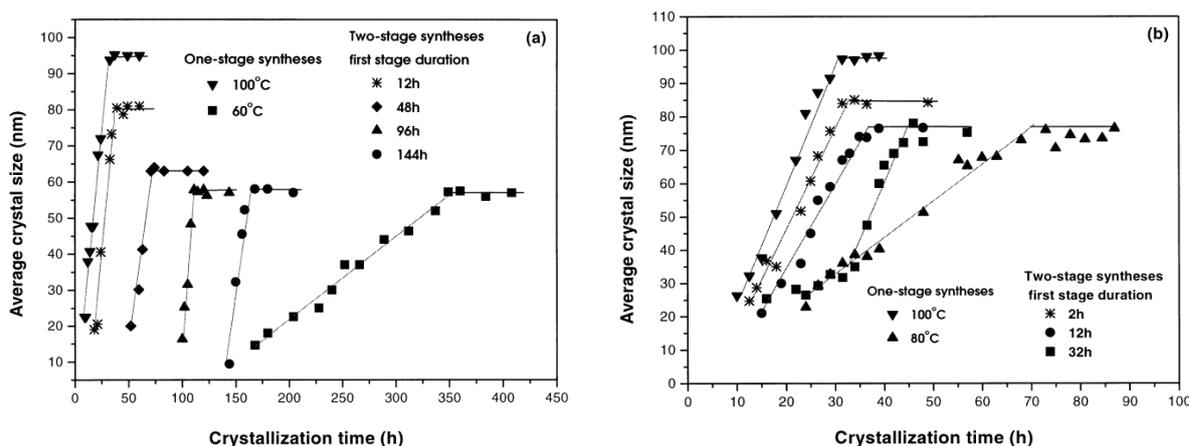


Figura 14 – Comparação entre dois estágios iniciais, a 60 °C (a) e 80 °C (b) (LI et al., 1999).

Além da fonte de sílica, o envelhecimento da mistura reacional também foi investigado usando o mesmo sistema (LI et al., 2001). Os tempos de envelhecimento variaram de 1 a 30 dias seguido de tratamento hidrotérmico a temperaturas de 60 – 100 °C. Na Figura 15 é possível observar o efeito do envelhecimento e da fonte de sílica no tamanho final das partículas. Segundo os autores, com o aumento do tempo de envelhecimento pode-se obter a partir de fontes de sílica mais baratas (LUDOX) tamanhos semelhantes aos obtidos usando TEOS.

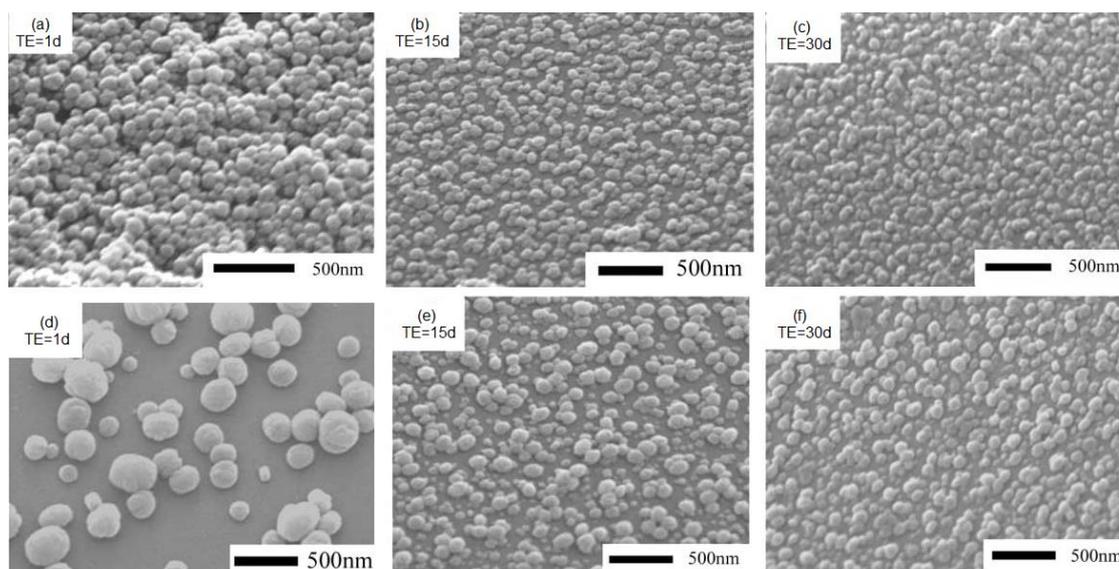


Figura 15 – Efeito do tempo de envelhecimento (TE) para amostras cristalizadas a 100 °C com diferentes fontes de sílica: (a) – (c) TEOS, (d) – (f) LUDOX TM (LI et al., 2001).

Mintova et al. (2002) estudaram o sistema TPAOH-TEOS-H₂O, mantido a temperatura ambiente por até 30 dias, utilizando espalhamento dinâmico da luz (DLS) e microscopia de transmissão (MET). Os autores observaram a presença de partículas subcoloidais com tamanho de aproximadamente 2,3 nm durante o envelhecimento. Com o aumento da temperatura (90 °C) uma distribuição bimodal foi observada, a intensidade do pico observado em 2,3 nm diminuiu e surgiu um pico em 15 nm. Antes de aumento da temperatura não era observado um padrão de difração característico da estrutura MFI, somente após o aumento da temperatura (90 °C) foi possível observar o difratograma típico da estrutura.

No mesmo ano, Mintova et al. (2002a) publicam um estudo complementar, investigando agora o efeito da fonte de sílica. O sistema foi acompanhado por DLS para as sínteses realizadas utilizando TEOS, LUDOX LS 30 e Cab-O-Sil como fontes de sílica. Após 30 h de envelhecimento a temperatura ambiente as três misturas possuíam partículas primárias com 5, 50 e 50 nm, para TEOS, LUDOX LS 30 e Cab-O-Sil, respectivamente. Os sistemas foram submetidos a tratamento hidrotérmico a 90 °C, por 10h para aquele que utilizava TEOS e 15 h para outras duas fontes de sílica. Decorrido esse tempo as amostras foram caracterizadas por microscopia de varredura (MEV), as imagens estão apresentadas na Figura 16.

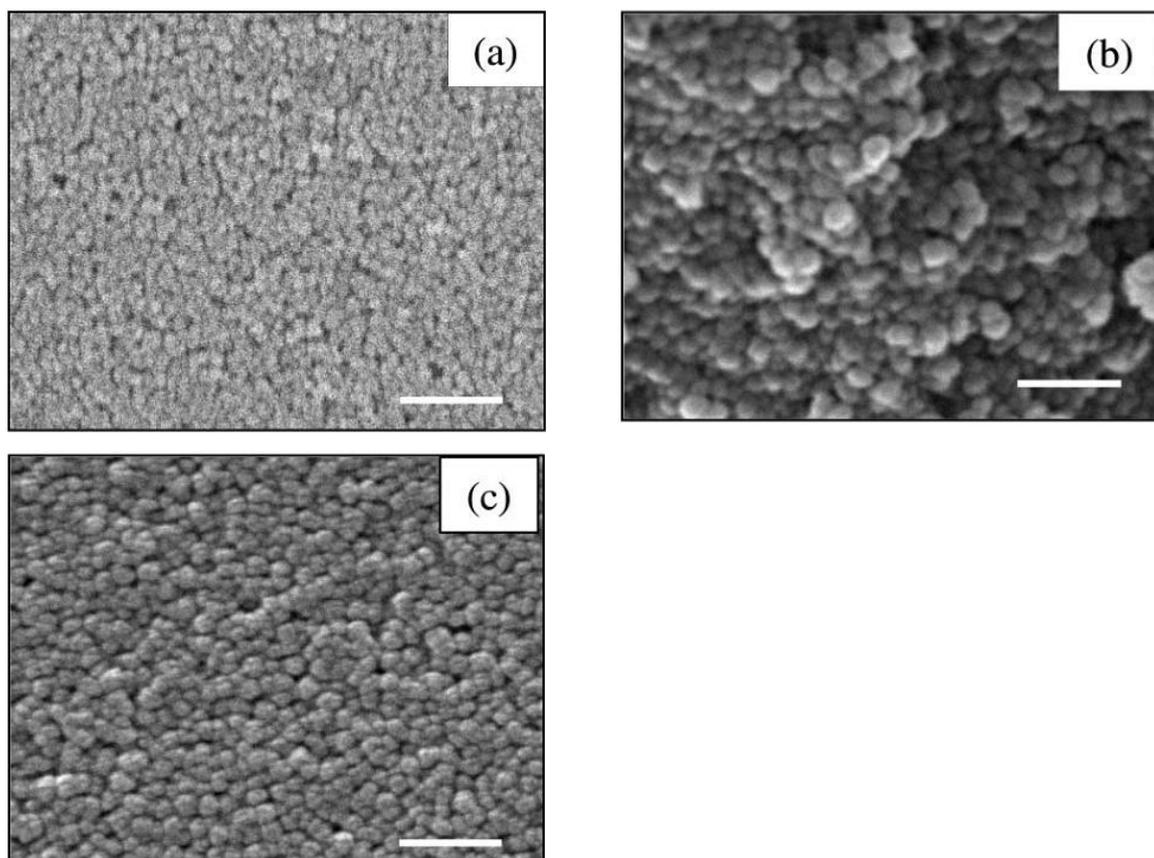


Figura 16 – MEV das amostras obtidas usando (a) TEOS, (b) LUDOX e (c) Cab-O-Sil, após 10, 15 e 15 h de tratamento hidrotérmico. Escala = 500 nm (MINTOVA et al., 2002a).

Dependendo da fonte de sílica utilizada diferentes tamanhos de partícula podem ser obtidas (Figura 16). O tamanho aumenta na seguinte sequencia: TEOS (15 nm) – Cab-O-Sil (25 nm) – LUDOX LS 30 (50 nm) (MINTOVA et al., 2002a). Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Li et al. (2001).

2.4.3 Mecanismos de Formação da MFI

A síntese de nanocristais da Silicalita-1 é bastante estudada, principalmente, para o entendimento dos mecanismos de formação da estrutura. A importância do entendimento desse aspecto da síntese de zeólitas fica cada vez mais evidente, principalmente, quando estamos desejando obter materiais mais eficientes. Diversos autores têm despendido seus esforços para a elucidação dos mecanismos de formação, entretanto, essa não é uma tarefa nada fácil. Os mecanismos de formação das zeólitas não estão totalmente elucidados, e algumas conclusões ainda geram divergências (TOSHEVA e VALTCHEV, 2005; CUNDY e COX, 2005).

A maior parte dos estudos concordam que os precursores são formados através da hidrólise do ortossilicato de tetraetila em soluções contendo TPAOH, nessa condição partículas de cerca de 3 nm são observadas, como as descritas por Mintova et al. (2002) citadas anteriormente. As divergências surgem sobre a forma como essas partículas se transformam em silicalita. Em princípio, Schoeman (1998) acreditava que a formação ocorreria pela agregação de espécies menores seguido de densificação, esse mecanismo se repete até a formação de um determinado tamanho (cerca de 1 nm). No entanto, ao utilizar a Teoria DLVO (Derjaguin-Landau and Verwey-Overbeek) o autor verificou que a formação da silicalita-1 pela agregação partícula por partícula não é provável, e que o crescimento é feito a partir de espécies simples (monômeros) de baixa massa molecular. Watson et al. (1997) chegaram a resultados diferentes e sugerem que o crescimento da silicalita é através da agregação de partículas menores. Em seu modelo as primeiras partículas coloidais formadas já possuem características típicas da geometria da estrutura MFI, essas estruturas primárias depois se fundem e formam cristais maiores. Os estudos mais detalhados sobre o mecanismo de formação da silicalita são descritos pelo grupo de Leuven, Bélgica (RAVISHANKAR et al., 1998; RAVISHANKAR et al., 1999; KIRSCHHOCK et al., 1999; KIRSCHHOCK et al., 1999a; KIRSCHHOCK et al., 1999b; KIRSCHHOCK et al., 2000; KIRSCHHOCK et al., 2001; KIRSCHHOCK et al., 2002).

A teoria apresentada pelo grupo propõe que após a hidrólise do precursor de sílica são formadas estruturas primárias que irão dar origem a estrutura MFI. A proposta é semelhante a das Unidades Secundárias de Construção (SBU - Secondary Building Units, termo em inglês) que ainda em dias atuais provocam discussões no meio acadêmico. O grupo de Leuven descreve seu mecanismo, esquema apresentado na Figura 17, da seguinte forma: o processo de policondensação do TEOS à temperatura ambiente é dominado pela formação de consecutivas espécies, (1) pentâmero bicíclico, (2) octâmero pentacíclico, (3) undecâmero tetracíclico; essas espécies são formadas na interface do TEOS e da solução aquosa de TPAOH. Undecâmero tetracíclico pode dimerizar nas formas (4) e (4'), que podem formar uma espécie maior contendo o cátion TPA (5), ocorre então a formação de dímeros (6) e trímeros (7) que são precursores de uma estrutura que os autores chamam de “nanoslab” (8).

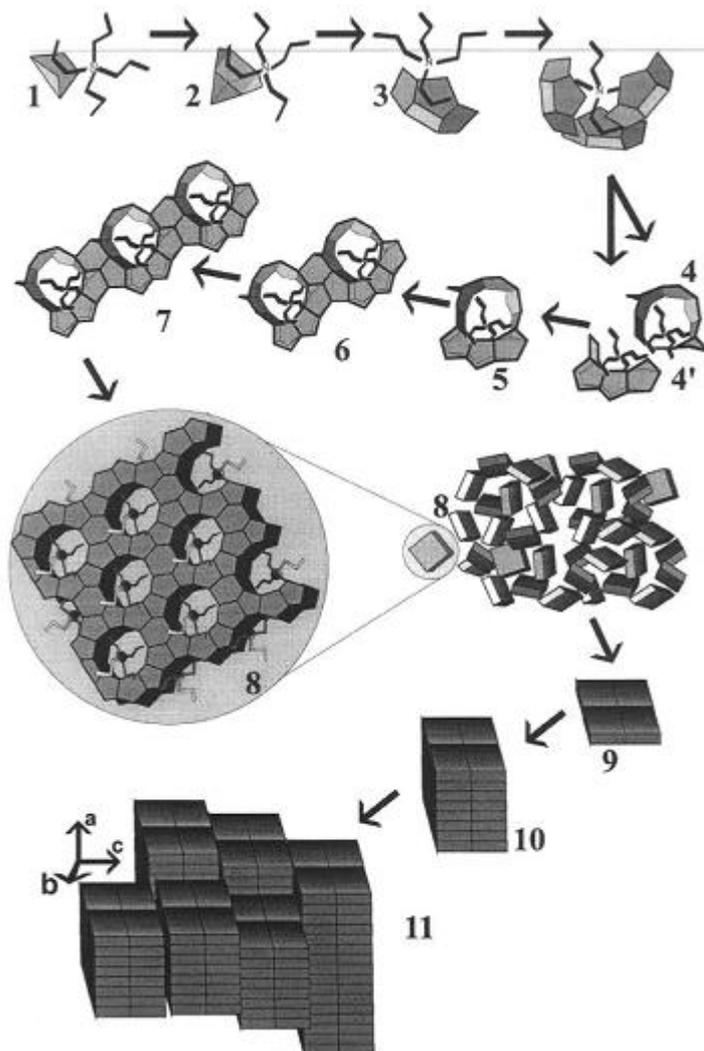


Figura 17 – Mecanismo proposto pelo grupo de Leuven para a formação da silicalita-1 (KIRSCHHOCK et al., 2000).

Fyfe et al. (2008) utilizaram RMN no estado sólido de ^{29}Si , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N e ^2D para investigar a possibilidade da existência dos “nanoblocks” durante a síntese da silicalita-1. Ao final do trabalho os autores concluem que o mecanismo de síntese envolve as etapas hidrólise do TEOS em meio básico como conhecido, mas não podem afirmar se as partículas amorfas geradas no primeiro momento se cristalizam por si só ou se agem como nutrientes para a formação da estrutura MFI. Embora não haja nenhuma informação sobre oligômeros, também não há nenhuma evidência sobre que em um primeiro momento existam cátions TPA ocupando um ambiente semelhante ao encontrado na estrutura MFI depois de formada. Assim, os autores sugerem que não há a necessidade de postular estruturas do tipo “nanoblocks” ou seus produtos de condensação como defendem o grupo de Leuven.

Petry et al. (2009) defendem que existem oligômeros nos precursores da silicalita-1 e que estes não podem ser confundidos com nanopartículas de sílica condensada. Os oligômeros

com 8 átomos de Si e no máximo de 30 átomos são observados e essas espécies são agrupadas para formar partículas maiores, isso reafirma o mecanismo proposto anteriormente e reacende a discussão acerca do tema.

Uma outra abordagem utilizada pelos pesquisadores é utilizar as técnicas computacionais para avaliar suas propostas de mecanismo. Szyja et al. (2011) avaliaram a formação da estrutura MFI por meio de uma análise reversa, ou seja, partindo do modelo proposto pelo grupo de Leuven os autores irão desconstruir a estrutura para provar se o grupo Belga está correto ou não. A estrutura base é chamada de Si_{33} e seus dois enantiômeros estão apresentados na Figura 18.

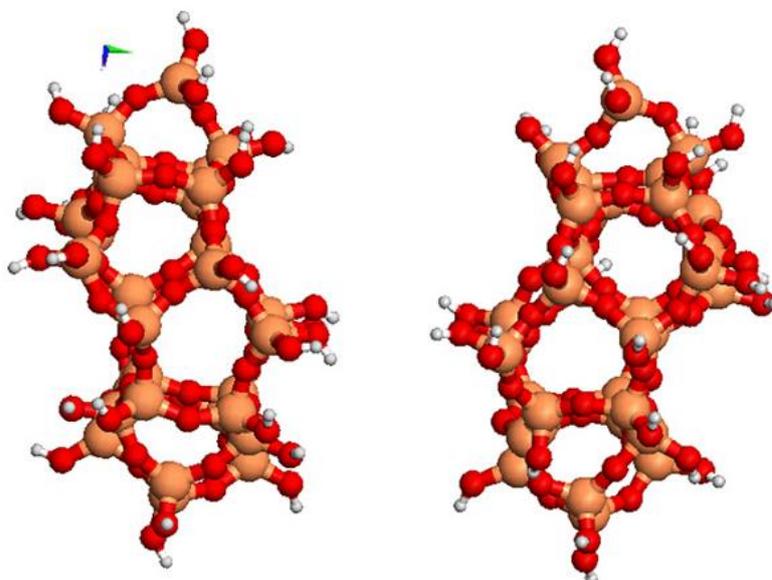


Figura 18 – Duas formas enantioméricas para o MFI- Si_{33} unidade usada na desconstrução da estrutura MFI (SZYJA et al., 2011).

A partir da agregação dessas estruturas a estrutura MFI vai sendo formada conforme o mecanismo mostrado na Figura 19. Os autores mostram que a união de 8 unidades Si_{33} possuem um tamanho da ordem de 2,5 – 3,0 nm, esses resultados são muito semelhantes aos tamanhos das partículas precursoras observadas por Mintova et al. (2002), já discutidas nessa revisão no item 2.4.2.

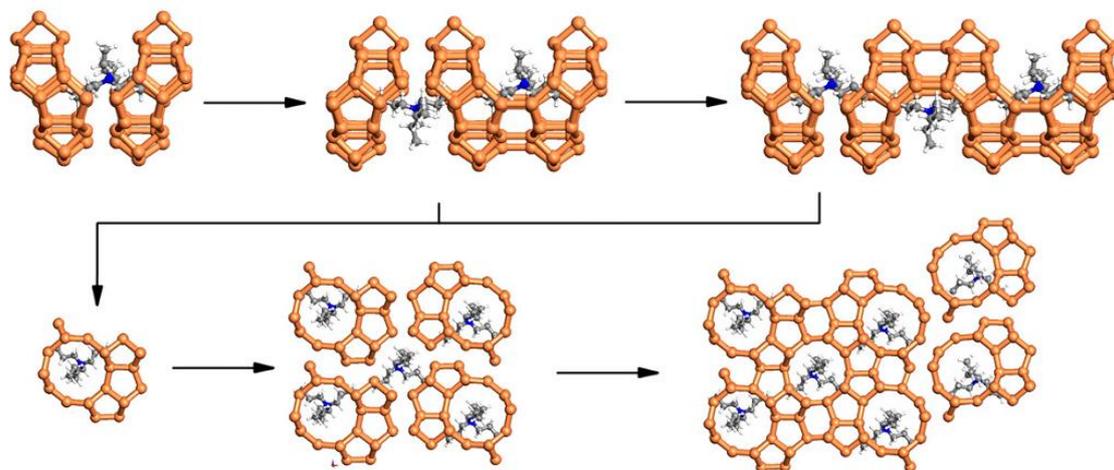


Figura 19 – Sequencia proposta para o processo de montagem da estrutura MFI a partir da unidade TPA-Si₃₃ (SZYJA et al., 2011).

O processo é considerado, pelo autores, muito complexo e que não se pode considerar o papel do direcionador apenas como um modelo de chave-fechadura. Muitos outros oligômeros podem estar presentes em um sistema real e a interação entre o cátion TPA e o Si₃₃ pode não ser tão idêntico ao apresentado, existindo assim outras possibilidades a serem analisadas (SZYJA et al., 2011).

2.4.4 Outras abordagens de síntese da MFI

A síntese de zeólitas nanocristalinas utilizando um inibidor de crescimento é uma alternativa que vem sendo explorada. Nesse método, um aditivo orgânico é introduzido em alguma etapa da síntese para inibir o processo de crescimento, resultando em zeólitas com pequenos cristais. A reatividade do aditivo e sua quantidade na mistura reacional são dois fatores importantes. O aditivo deve ser capaz de adsorver ou reagir com a superfície das partículas e assim protegê-las da agregação. Se a concentração for muito alta a zeólita pode não ser obtida, uma vez que não teriam espécies de silício e alumínio livres suficientes para a formação da estrutura. Em contrapartida, se a concentração for muito baixa, a inibição pode não ser efetiva.

A utilização de microemulsões foi estudada por alguns autores. Essas microemulsões são corriqueiramente chamadas de dispersões de água em óleo, ou vice-versa, estabilizadas por surfactantes. É importante mencionar que, o uso do termo “água em óleo” é apenas para facilitar o entendimento, pois muitas vezes não são utilizados óleos propriamente ditos como em sua definição. A principal ideia por trás dessa metodologia é o controle adequado dos

parâmetros de síntese, podendo assim controlar o tamanho final obtido (LÓPEZ-QUINTELA, 2003). Essa metodologia foi bastante utilizada para a preparação de nanopartículas inorgânicas (CUSHING et al., 2004), sendo Dutta e Robins (1991) os pioneiros usando essa metodologia para síntese de zeólitas. Entretanto, a metodologia apresenta algumas desvantagens:

(I) A cristalização de zeólitas em muitas situações exige temperaturas altas para a cristalização e sob essas condições a microemulsão torna-se instável. Manna et al. (1999) relataram a síntese da silicalita-1 em uma microemulsão de tetraetilenopentamina, bis-(2-etil-hexil) sulfosucinato de sódio em sistema aquoso contendo íons fluoreto. A cristalização foi realizada a uma temperatura de 170 °C, e nessas condições a microemulsão foi destruída formando um sistema bifásico. Como resultado, os cristais da silicalita-1 possuíam elevado diâmetro, da ordem de 4µm.

(II) A interação entre as espécies de alumínio é complicada e pode afetar a estabilidade das microemulsões. Alguns trabalhos (LEE e SHANTZ, 2004; LEE e SHANTZ, 2005; CARR e SHANTZ, 2005) sugerem que, inicialmente, a microemulsão atua como um espaço confinado, e assim, inibindo efetivamente o crescimento. Entretanto, uma vez que as partículas atingem um tamanho crítico, cerca de 100 nm, o efeito de adsorção do surfactante torna-se menos efetivo, gerando assim a formação de agregados.

Naik et al. (2002) usaram CTABr para inibir o crescimento da peneira molecular silicalita-1, obtendo cristais da ordem de 30 nm. No entanto, sob a forma de agregados que não podem ser dispersos em água. Mais recentemente, Serrano et al. (2006) relataram o uso de um organossilano como inibidor de crescimento, organossilano tem sido bastante usado na funcionalização de zeólitas. Segundo o autor, zeólitas MFI e BEA foram sintetizadas com sucesso utilizando fenilaminopropil trimetoxissilano (PHAPTMS). A síntese é baseada na silanização das sementes zeolíticas para dificultar a agregação das partículas. Entretanto, foram obtidos agregados de 300-400 nm compostos de cristais de 10-15 nm.

Em estudos sobre zeólita, o termo “espaço confinado” foi usado pela primeira vez por Schmidt et al. (2000) para descrever um novo método de síntese de zeólitas que permite a separação de cristais com uma distribuição de tamanho controlada. O princípio de limitar o espaço é para sintetizar zeólitas nanométricas dentro de mesoporos de uma matriz inerte. O tamanho máximo do cristal é limitado pelo diâmetro dos mesoporos como mostrado na Figura 20.

A mistura reacional é introduzida nos mesoporos da matriz por impregnações sequenciais, em umidade incipiente com a solução precursora. Para a síntese da ZSM-5, o carbono foi impregnado com uma solução límpida de TPAOH, H₂O, NaOH, etanol, TEOS e isopropóxido de alumínio. Após envelhecimento por 3 horas a mistura reacional foi submetida a tratamento hidrotérmico a 180 °C por 48 h em autoclave. O produto foi recuperado e em seguida calcinado para remoção da matriz. Este método também foi aplicado para a síntese das zeólitas Beta, A e X, tendo sido obtido êxito para todas essas zeólitas (SCHMIDT et al., 2000).

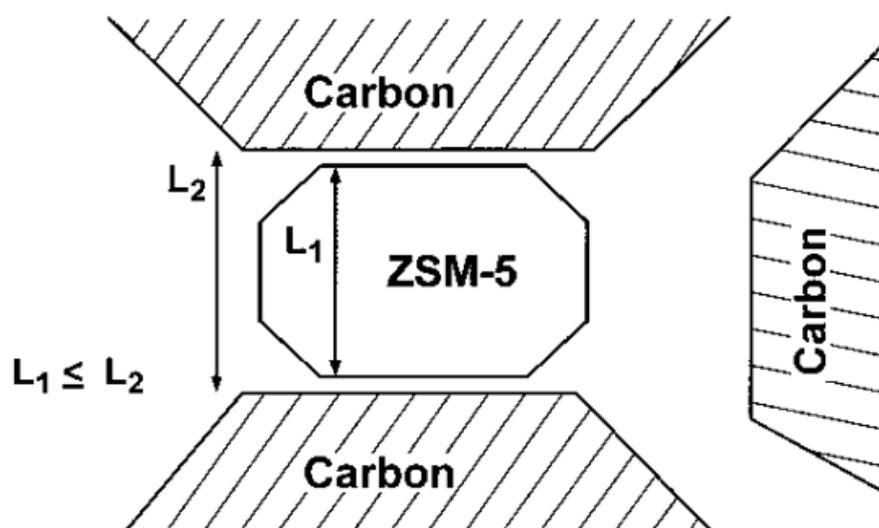


Figura 20 – Esquema ilustrativo de síntese em espaço confinado (SCHMIDT et al., 2000).

Outro inibidor de crescimento estudado foi o uso de Azul de Metileno em meio de síntese. Lew et al. (2007) estudando a síntese de nanocristais da MFI observaram que ao adicionar azul de metileno os cristais diminuíram de 80 para 60 nm de tamanho (Figura 21). Os autores acreditam que o azul de metileno interagiu com os precursores inorgânicos diminuindo o tempo de indução e estabilizando os núcleos. A adsorção sobre a superfície dos núcleos parece inibir o seu crescimento até o início do tratamento hidrotérmico, onde o azul de metileno foi decomposto. Portanto, seu efeito foi no período de nucleação estabilizando uma maior quantidade de núcleos que deram origem a menores partículas.

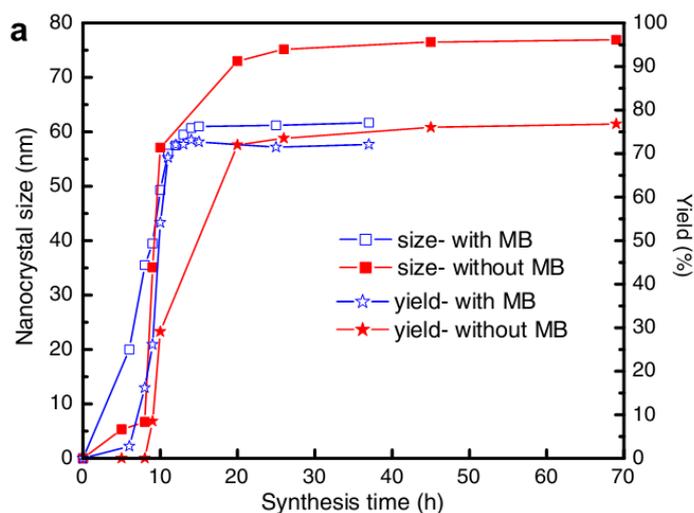


Figura 21 – Comparação de tamanho e rendimento para amostras sintetizadas com e sem Azul de Metileno (LEW et al., 2007).

Watanabe et al. (2011) utilizaram outras moléculas orgânicas para inibir o crescimento dos nanocristais da silicalita-1. Os autores investigaram uma série de aminoácidos adicionados a mistura reacional para verificar seu efeito inibidor de crescimento. Na Figura 22 estão apresentados alguns dos resultados obtidos pelos autores com a adição do aminoácido L-glutâmico.

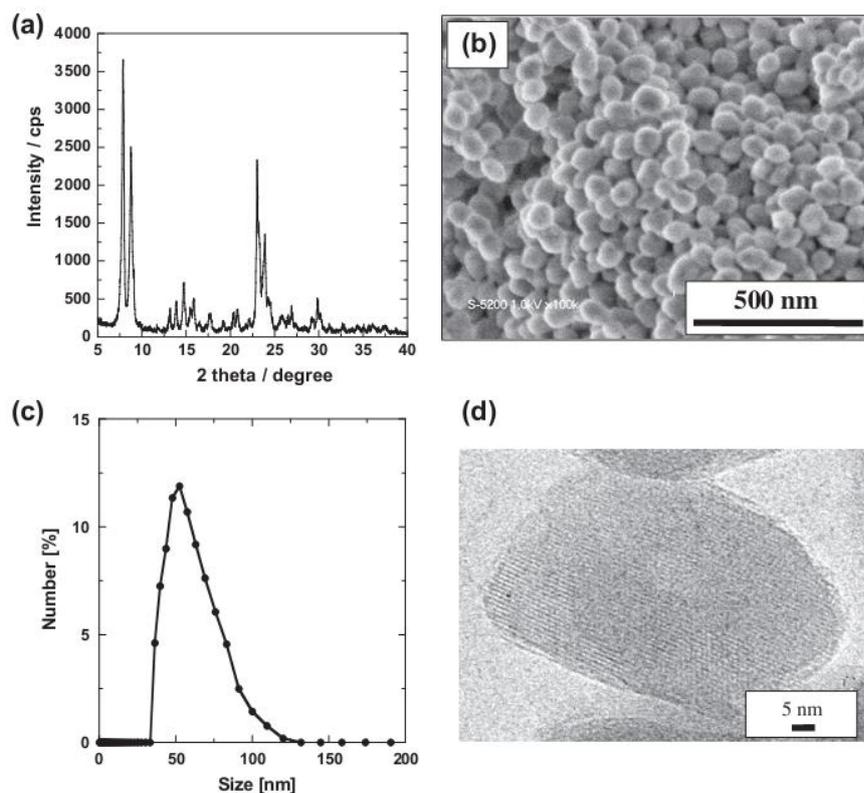


Figura 22 – (a) Padrão de DRX, (b) Micrografia de MEV, (c) Curva de DLS e (d) Micrografia de HR-TEM (WATANABE et al., 2011).

Os melhores resultados obtidos foram quando o ácido L-glutâmico foi adicionado ao gel de síntese, os autores não discutem em detalhes o feito do aminoácido ou de que maneira o composto orgânico interage com as espécies precursoras de forma a se obter menores tamanhos de partículas (WATANABE et al., 2011).

A busca pela união das características existentes nos materiais microporosos (por exemplo: acidez e excelente atividade catalítica) com as peculiares aos materiais mesoporosos (menores limitações difusionais) fez com que pesquisadores coreanos descobrissem uma nova classe de materiais, as chamadas “nanolâminas”, ou seja, lâminas de zeólita com espessura nanométrica. O grupo liderado por Ryong Ryoo usa uma diversidade de moléculas orgânicas para a obtenção dessas nanolâminas da zeólita MFI. Na Figura 23 pode ser observado um dos direcionadores de estrutura utilizados por Choi et al. (2009) para a obtenção das nanolâminas.

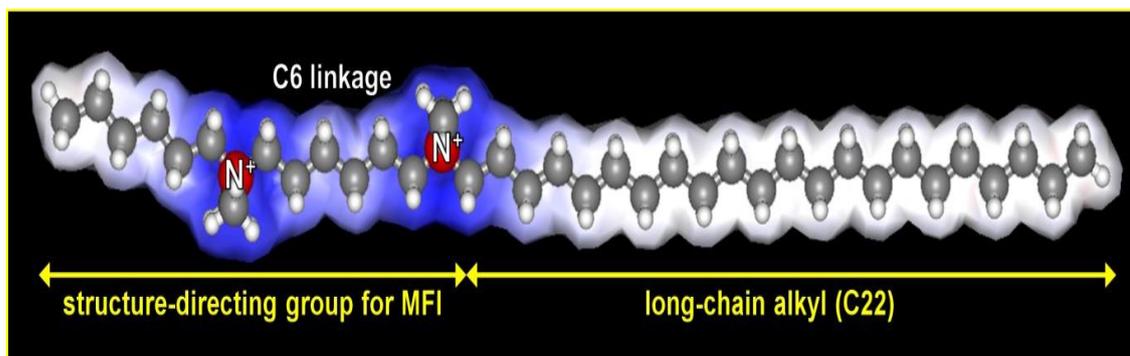


Figura 23 – Um dos direcionadores utilizados para a obtenção dos “nanosheets” (CHOI et al., 2009).

O grupo orgânico que está a esquerda do leitor faz a direção da estrutura MFI, enquanto que o da direita é responsável pela mesoporosidade. A longa cadeia carbônica, além de fornecer a mesoporosidade do material, acaba agindo como um inibidor de crescimento, o que dificulta a cristalização de partículas maiores. Uma imagem das nanolâminas pode ser vista na Figura 24. Esse material foi utilizado como catalisador para a conversão de metanol em gasolina, enquanto a zeólita MFI convencional sofreu uma desativação pela formação de coque após 4 dias de uso as nanolâminas da MFI se mantiveram estáveis por até 10 dias (CHOI et al., 2009).

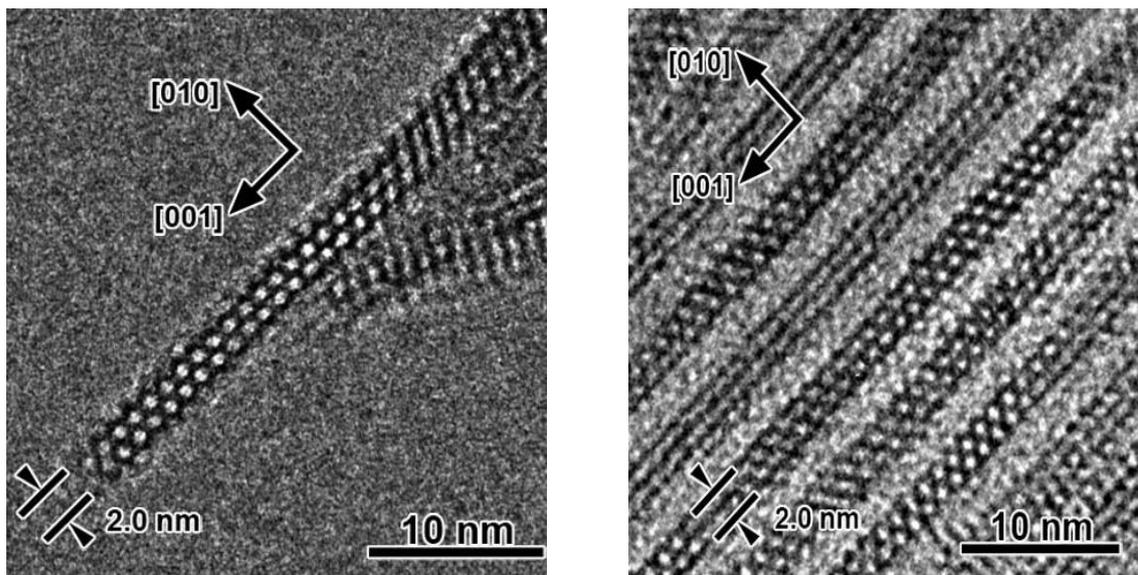


Figura 24 – Imagens de MET dos “nanosheets” obtidos por Choi et al. (2009).

Diversos protocolos de síntese para a obtenção da estrutura MFI estão escritos na literatura, cada um deles buscando uma característica específica e consequentemente visam obter materiais mais eficientes. Dentre toda essa diversidade é preciso escolher o que mais de adequa a cada situação em que o material será aplicado.

2.5 A Família BEA

BEA é o nome da uma família de peneiras moleculares microposas chamada de Beta. Esta foi a primeira zeólita sintética contendo um sistema de poros grandes que possuía uma razão Si/Al elevada (WADLINGER et al., 1967). Apresenta uma estrutura tridimensional e é formada por um sistema de canais com abertura elíptica de anéis de 12 membros. A seguir, podemos observar na Figura 25 os sistemas de poros da zeólita Beta. Os canais possuem aberturas de 0,66 x 0,67 nm para os canais retos e de 0,56 x 0,56 para os canais tortuosos (“zig-zag”) (BÁRCIA et al. 2005).

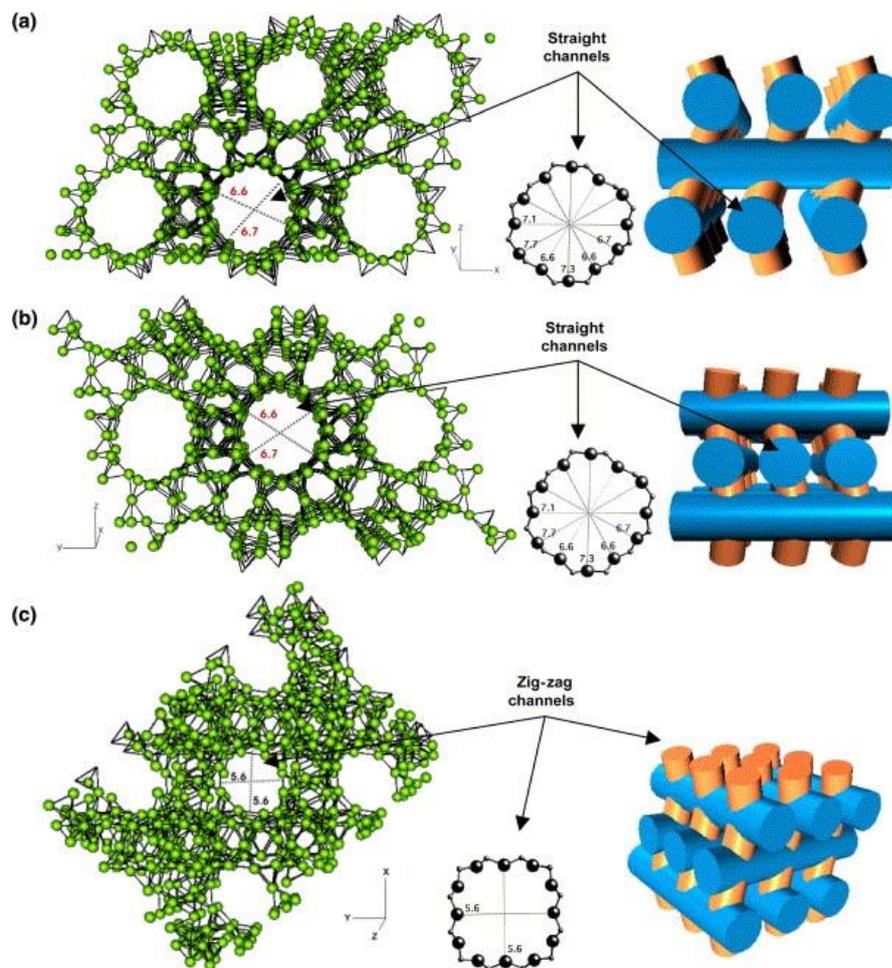


Figura 25 – Sistemas de canais encontrados na estrutura BEA, (a) e (b) são canais retos e em (c) os canais tortuosos (BÁRCIA et al. 2005).

Desde o primeiro momento em foi descoberta observou-se o excelente potencial da zeólita BEA como catalisador. Entretanto, somente duas décadas depois a sua estrutura foi elucidada, isso se deve ao que hoje conhecemos como o intercrescimento de dois polimorfos, chamados de A e B, que dificultou a resolução desse problema estrutural. Um fato interessante é que dois pesquisadores, J. M. Newsam e J. B. Higgins, com a ajuda de seus grupos de pesquisa, solucionaram a estrutura da zeólita Beta de forma independente, publicando seus resultados no mesmo ano (HIGGINS et al., 1988; NEWSAM et al., 1988).

Na Figura 26 estão apresentados os polimorfos A e B existentes na estrutura BEA.

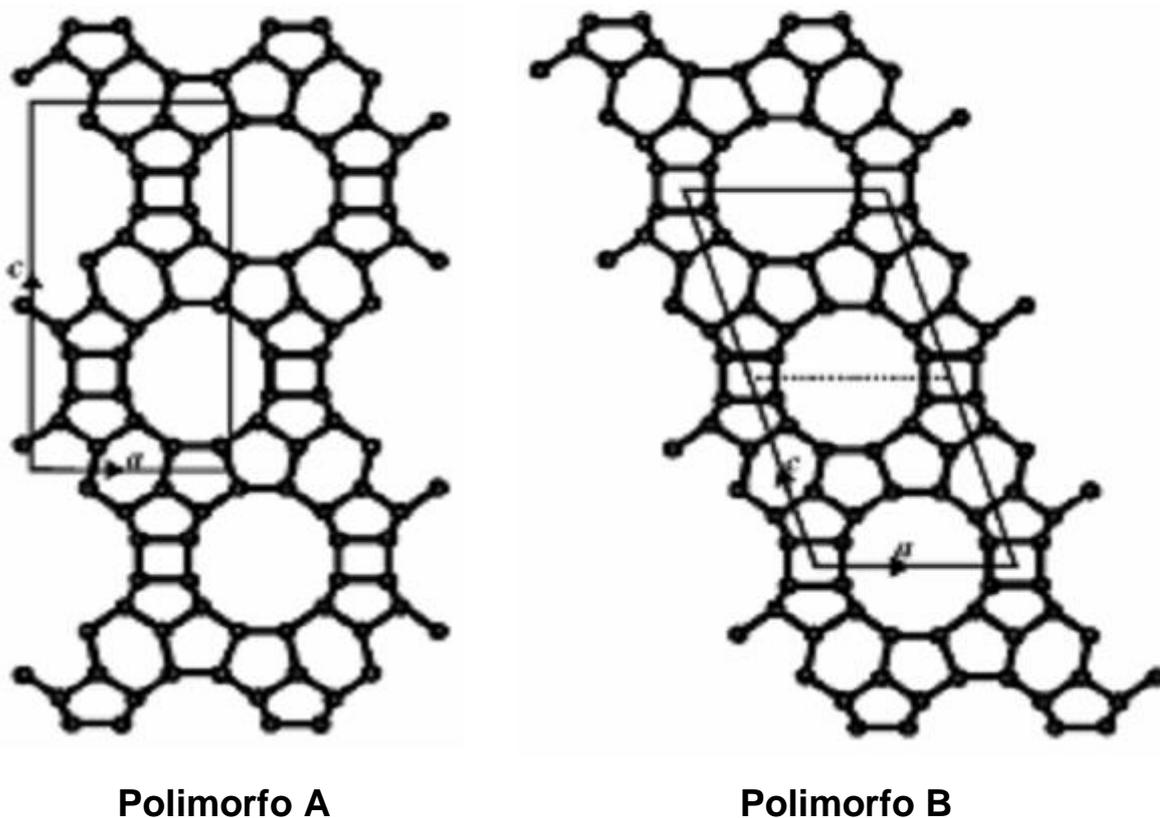


Figura 26 – Dois polimorfos existentes na estrutura BEA (MIHAILOVA et al., 2005).

O polimorfo A é formado um par de enantiômeros, pertencentes aos grupos espaciais $P4_122$ e $P4_322$, com $a = 1,25$ nm e $c = 2,66$ nm, arranjados de forma ininterrupta, ou seja, com empilhamento RRR (direita) ou LLL (esquerda). A outra estrutura, polimorfo B, é achiral e pertence ao grupo espacial $C2/c$, com $a = 1,76$ nm, $b = 1,78$ nm e $c = 1,44$ nm. Esse polimorfo exibe uma sequência de empilhamento alternado do tipo RLRL. Normalmente não existe uma preferência em ter uma maior ou menor quantidade de um determinado polimorfo, de forma geral na zeólita Beta encontramos uma razão próxima a um (HIGGINS et al., 1988; NEWSAM et al., 1988). Uma terceira estrutura, chamada de polimorfo C, foi idealizada a partir de métodos computacionais. Essa estrutura pertence ao grupo espacial $P4_2/mmc$, sendo derivada do polimorfo A quando, hipoteticamente, aplicamos uma tensão de cisalhamento. Por outro lado, as hipóteses que antes estavam restritas ao campo da suposição, ganharam comprovações experimentais de que era possível obter a estrutura C (código IZA: BEC). O polimorfo C (Figura 27) foi obtido com sucesso na sua forma pura como germanato (FOS-5) e como silicogermanato (ITQ-17) (CONRADSSON et al., 2000; CORMA et al., 2001).

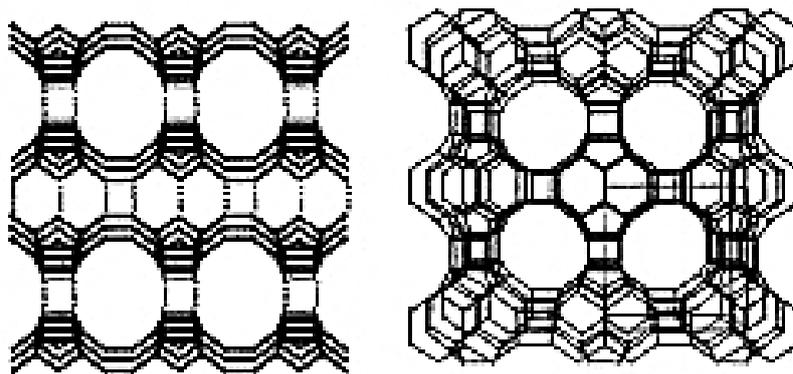


Figura 27 – Polimorfo C (CAMBLOR et al., 2001).

Zeólitas que exibam estabilidade térmica e ácida sempre foram objetivo de diversas pesquisas, assim, a zeólita Beta aparece como uma excelente candidata pra ocupar esse lugar. Além disso, sistemas tridimensionais de poros grandes (12 membros) em uma estrutura com elevada razão Si/Al não eram conhecidos, tornando assim, esse material muito adequado para ser usado como catalisador sólido (CORMA et al., 2002; PAILLAUD et al., 2004).

Até a década de 90 os cientistas acreditavam que a estrutura BEA era um material zeolítico sem análoga natural, diferentemente de zeólitas como FAU e MOR. Entretanto, foram descobertas zeólitas na Antártica que possui estrutura semelhante a BEA sintética, esse mineral é chamado de Tschernichite. Essas descobertas reacendem a discussão de que existindo análoga natural, seria possível obter essa estrutura sem o uso dos direcionadores orgânicos de estrutura, os cientistas apenas não aprenderam ainda como fazer isso (ALBERTI et al., 2001).

2.5.1 Síntese da estrutura BEA

Assim como a estrutura MFI, a zeólita BEA é bastante estudada no que diz respeito a sua obtenção, isso se deve as suas características físicas e químicas que levam ao uso desse material em diversos processos (CORMA et al., 2002; PAILLAUD et al., 2004).

Existem muitos fatores que afetam a síntese da estrutura BEA, como por exemplo, a reatividade da fonte de silício que será utilizada. Dentre as fontes mais convencionais pode-se destacar o silicato de sódio, sílica precipitada, ácido silícico, sílica pirolisada (ex: Aerosil, Cab-O-Sil) e o TEOS (Ortosilicato de Tetraetila). Esta ultima está entre as mais utilizadas por ser uma fonte bastante reativa, o procedimento de síntese consiste em hidrolisar o TEOS e isso gera a formação de etanol. Uma etapa importante é a remoção desse etanol proveniente

da hidrólise, pois, este irá afetar a etapa de nucleação da zeólita Beta (PEREZ-PARIENTE et al, 1987). Dependendo da receita de síntese utilizada o etanol remanescente pode não ser totalmente removido e ocasionar uma supressão nas etapas de nucleação e crescimento. Uma forma de minimizar esse efeito foi incluir ou aumentar o tempo da etapa de envelhecimento (PEREZ-PARIENTE et al., 1988).

Outro fator importante é o uso de agitação durante a síntese. Camblor et al. (1991) observaram que a agitação da mistura reacional durante a cristalização levou a diminuição do tempo de indução, do tempo de cristalização e fixou a taxa de crescimento (Figura 28). De forma semelhante, baixos valores da razão H_2O/SiO_2 favorecem a uma rápida cristalização com menores tempos de indução. As zeólitas obtidas com misturas reacionais mais concentradas possuem menor tamanho médio de cristais quando comparadas com misturas reacionais mais diluídas. Os autores verificaram também o efeito da razão SiO_2/Al_2O_3 , e observaram que quando esse razão é baixa uma menor taxa de crescimento é obtida (CAMBLOR et al., 1991).

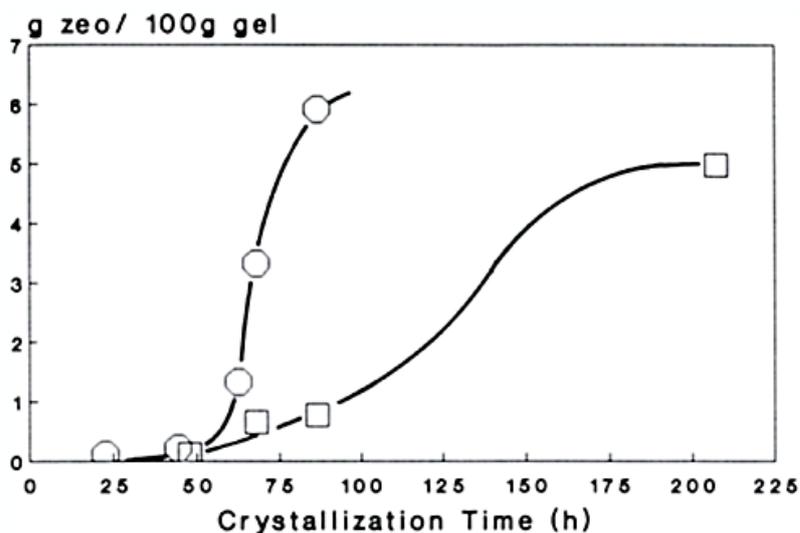


Figura 28 – Curva de cristalização sob agitação (círculos) e sem agitação (quadrados) (CAMBLOR et al. 1991).

Em temperaturas um pouco mais elevadas do que as aplicadas para a síntese da zeólita Beta observou-se a formação de estruturas mais densas como a ZSM-5, isso mostra que nessas condições o cátion orgânico TEA^+ pode não ser o modelo mais indicado para a obtenção da estrutura BEA (PEREZ-PARIENTE et al., 1988). É muito comum o uso de outras moléculas orgânicas para a obtenção de uma mesma estrutura, já observamos isso nos trabalhos de Choi et al. (2009) para estrutura MFI. Para BEA, moléculas orgânicas como

dibenzildimetilamônio (VAN DER WAAL et al., 1994), 1,4-diazobicyclo[2,2,2]octano (conhecido como DABCO) e metilamina foram utilizados como direcionadores de estrutura (CAULLET et al., 1992).

A estrutura BEA pode ser obtida tanto por síntese hidrotérmica em meio alcalino (OH^-) ou em meio contendo íons F^- . Usando a rota com fluoreto, a mistura reacional inicial é, geralmente, um sistema bastante denso, com um aspecto de sólido, isso é provavelmente devido a baixa solubilidade das espécies de sílica em um pH que está muito próximo ao neutro. O mecanismo de cristalização é baseado nas teorias de transformações no estado sólido, onde o crescimento ocorre diretamente a partir do sólido amorfo através de processos de agregação de densificação das unidades primárias (SERRANO et al, 2001). A rota com o uso do fluoreto têm se mostrado uma metodologia onde se obtém uma morfologia bastante uniforme, principalmente quando comparada a métodos de semeadura onde uma mistura de formas é encontrada (XIA et al., 2003).

Os protocolos de síntese que seguem a rota fluorídrica os tamanhos de cristal são, na grande maioria dos casos, muito grandes (da ordem de alguns micrometros) quando comparados aos obtidos por métodos alcalinos (alguns nanômetros) (SERRANO et al, 2001; DING et al., 2006). Diante das enormes vantagens que as nanozeólitas apresentam, a obtenção de cristais grandes não é tão interessante para as aplicações em catálise que desejamos. Assim a rota alcalina nos parece mais adequada para a obtenção das zeólitas estudadas nesse trabalho.

Ding et al. (2006) investigou o efeito da agitação para a obtenção da zeólita Beta em sistemas sem a presença de cátions alcalinos. Os autores obtiveram resultados semelhantes aos publicados por Cambor et al. (1991). A agitação tem um papel importante na diminuição do tempo de indução, mas os autores observaram que além disso os cristais eram menores nas amostras que foram agitadas durante a cristalização (Figuras 29 e 30).

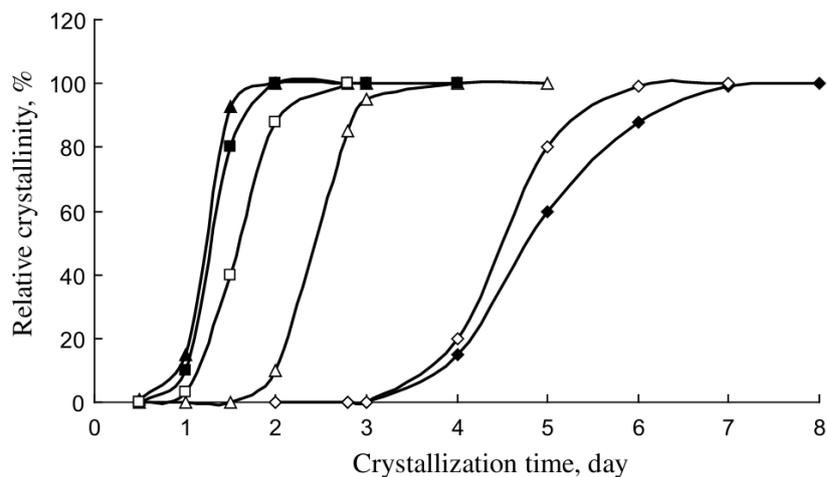


Figura 29 – Curva de cristalização para amostras sintetizadas com razão TEAOH/SiO₂ de 0,21 a 0,6: Δ 0,6 (estático), \blacktriangle 0,6 (agitado), \square 0,4 (estático), \blacksquare 0,4 (agitado), \diamond 0,21 (estático) e \blacklozenge 0,21 (agitado) (DING et al., 2006).

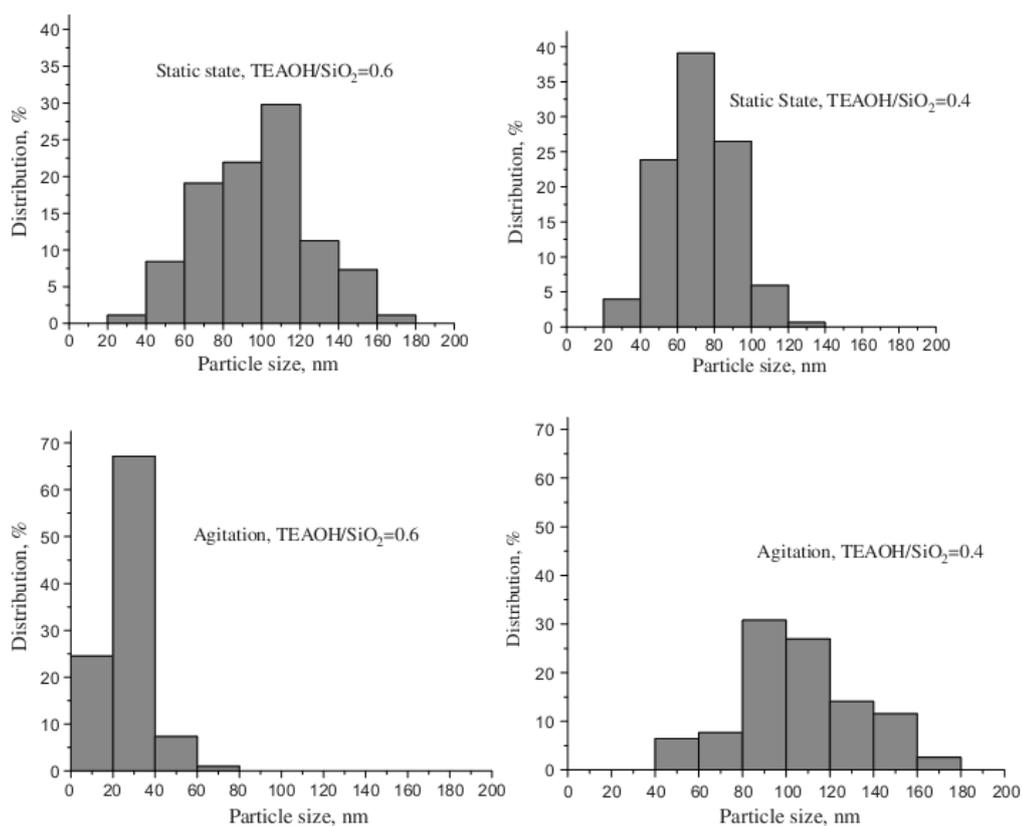


Figura 30 – Distribuição de tamanho de partículas para as amostras obtidas com ou sem agitação em diferentes razões TEAOH/SiO₂ (DING et al., 2006).

Nas Figuras 29 e 30 podemos observar que, além do efeito da agitação, a razão TEAOH/SiO₂ também tem uma importante influência no tamanho das partículas. Maiores quantidades de direcionador favorecem a formação da estrutura, isso interfere diretamente no processo de nucleação e crescimento dos cristais (DING et al, 2006).

Em outro trabalho, Ding e Zheng (2007), investigaram o efeito diluição do gel de síntese na cristalização da zeólita Beta. Os experimentos foram realizados com razões H_2O/Al_2O_3 de 500, 750 e 1130, mantendo a razão $TEAOH/SiO_2$ igual a 0,21. Na Figura 31 podemos observar que com a diminuição da razão H_2O/Al_2O_3 o tempo de indução se torna cada vez menor, um efeito na diminuição do tamanho do cristal também foi observado no mesmo sentido. Isso mostra que mistura reacionais mais concentradas levam a formação mais rápida da estrutura Beta e com menores tamanhos de cristal.

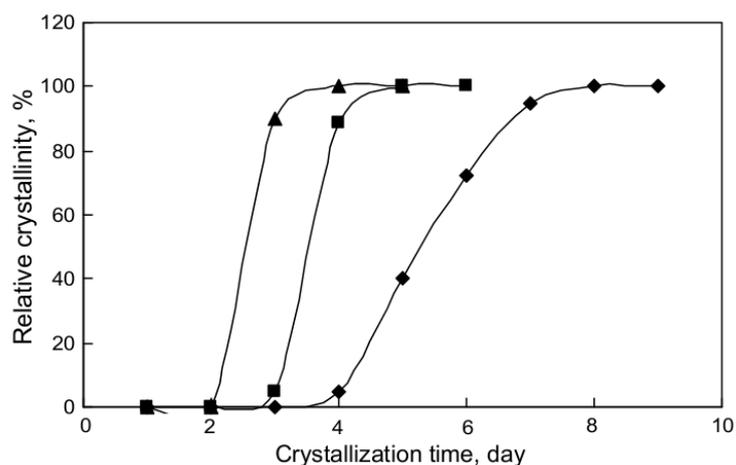


Figura 31 – Curva de cristalização para amostras sintetizadas com diferentes razões H_2O/Al_2O_3 : ▲ 500, ■ 750 e ◆ 1130 (DING et al., 2006).

Zaiku et al. (2001) investigaram o efeito da alcalinidade no tamanho dos cristais da zeólita Beta. Os autores realizaram diversas sínteses com diferentes quantidades molares de Na_2O (0,20, 0,24, 0,27, 0,31, 0,35, 0,39) na mistura reacional. Na Figura 32 observamos que com o aumento do teor de Na_2O os tamanhos das partículas diminuem progressivamente.

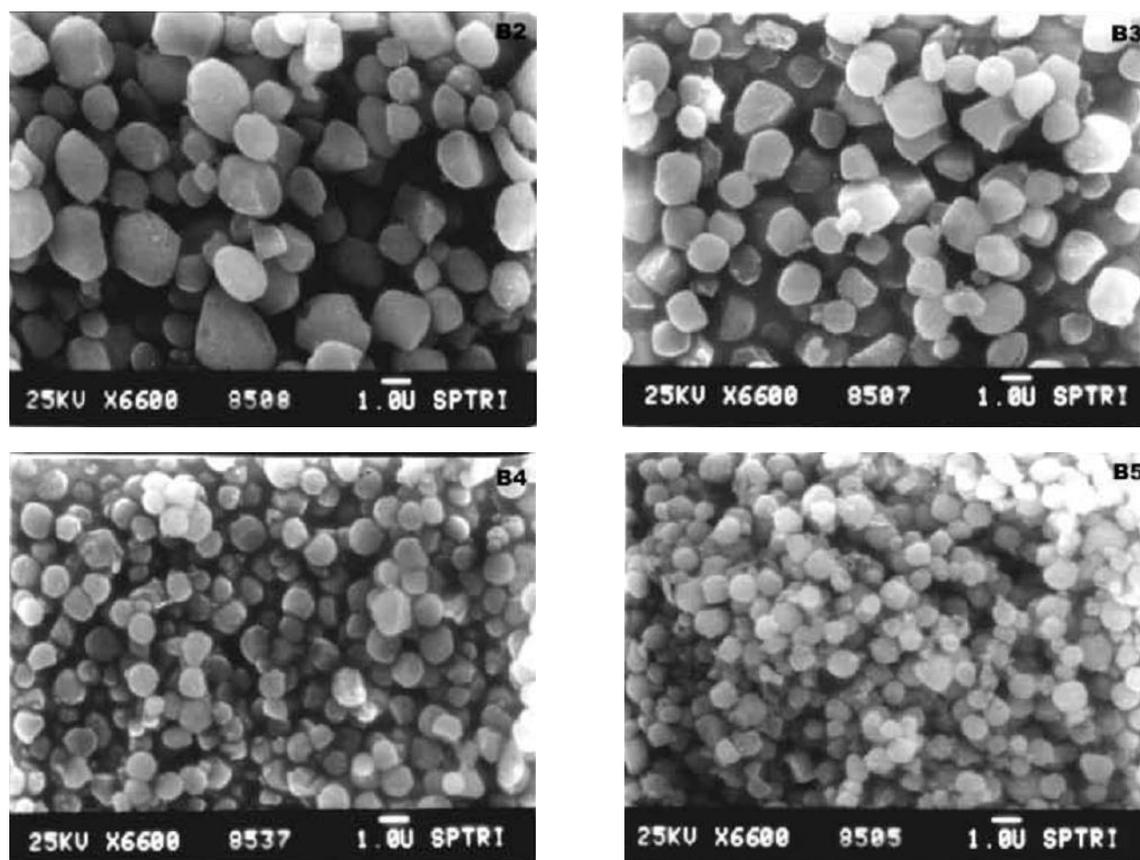


Figura 32 – MEV das amostras com diferentes teores de Na_2O : B2 (0,24), B3 (0,28), B4 (0,31) e B5 (0,35) (ZAIKU et al., 2001).

O efeito da quantidade de Al no tamanho dos cristais da zeólita Beta foi investigado por Camblor et al. (1998). Os autores observaram que ao aumentar a quantidade de Al na mistura reacional foi observada uma diminuição do tamanho dos cristais. Os resultados podem ser observados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Características dos dados de adsorção/dessorção de N_2 para amostras Beta tal como sintetizadas (CAMBLOR et al., 1998).

Si/Al no gel	Área BET (m^2/g)	Volume de Microporos (cm^3/g)	Tamanho de cristal (nm)	Volume de Mesoporos (cm^3/g)
400	17,2	0,0	182	0,02
200	30,7	0,0	102	0,04
50	74,3	0,0	42	0,29
25	167,4	0,0	19	0,45
12,5	208,0	0,0	15	0,49
10	265,5	0,0	12	0,52
8	288,5	0,0	11	0,43
7	333,4	0,0	9	0,44

Além dos resultados de tamanho obtidos por fisissorção de nitrogênio, os diâmetros médios estimados usando a equação de Scherrer também seguem a mesma sequência de diminuição no tamanho apresentada na Tabela 2.3. Outro resultado interessante é o que está apresentado na Figura 33. Esse trabalho mostra que existe uma relação entre o tamanho dos cristais da Beta e o volume de microporos.

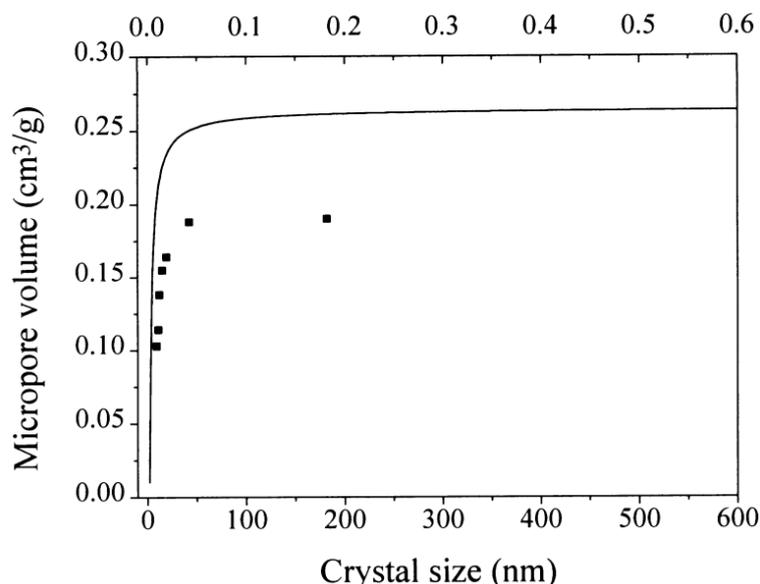


Figura 33 – Dependência entre o volume de microporos e o tamanho dos cristais da zeólita Beta. Linha representam os dados teóricos e os pontos são dados experimentais. (CAMBLOR et al., 1998).

Os valores do volume de microporos aumentam com o aumento do tamanho dos cristais. É possível observar que após um tamanho limite (cerca de 50 nm, para os dados experimentais) a quantidade de volume de microporos atinge um patamar, nesse ponto os dados teóricos não representam bem os dados experimentais (CAMBLOR et al., 1998). Esse trabalho nos parece de grande importância, pois, poucos trabalhos discutem o efeito do tamanho dos cristais no volume de microporos, principalmente na escala nanométrica.

Chaikittisilp et al. (2008) investigaram o efeito da incorporação de Si e Al na estrutura da zeólita Beta nanocristalina. Os autores observaram que a adição de cátions Na^+ (adicionando NaCl, NaBr ou NaOH) na mistura reacional com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$, a formação da estrutura BEA era prejudicada. Sem a adição do cátion alcalino, o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostrou que a estrutura MTW era formada, acima da razão 100 a MTW era obtida pura. Outro resultado bastante interessante foi a determinação da quantidade de defeitos associados aos sítios $\equiv \text{Si-O}^-$ e $\equiv \text{Al}^-$ (Figura 34). A determinação da quantidade dos sítios foi realizada por TG-DTA utilizando os dois picos exotérmicos identificados como sendo as decomposições dos cátions TEA^+ em dois ambientes distintos ($\equiv \text{Si-O}^- \dots \text{HOSi} \equiv$ e \equiv

Si-O⁻-Al≡). Observa-se que com o aumento da razão SiO₂/Al₂O₃ a quantidade total cátions TEA⁺ diminui, enquanto a quantidade de espécies ≡ Si-O⁻ TEA⁺...HOSi≡ aumenta. O resultado mostra também que a estrutura MTW possui uma quantidade inferior de cátions orgânicos, cerca de 3,5 TEA⁺/c.u.

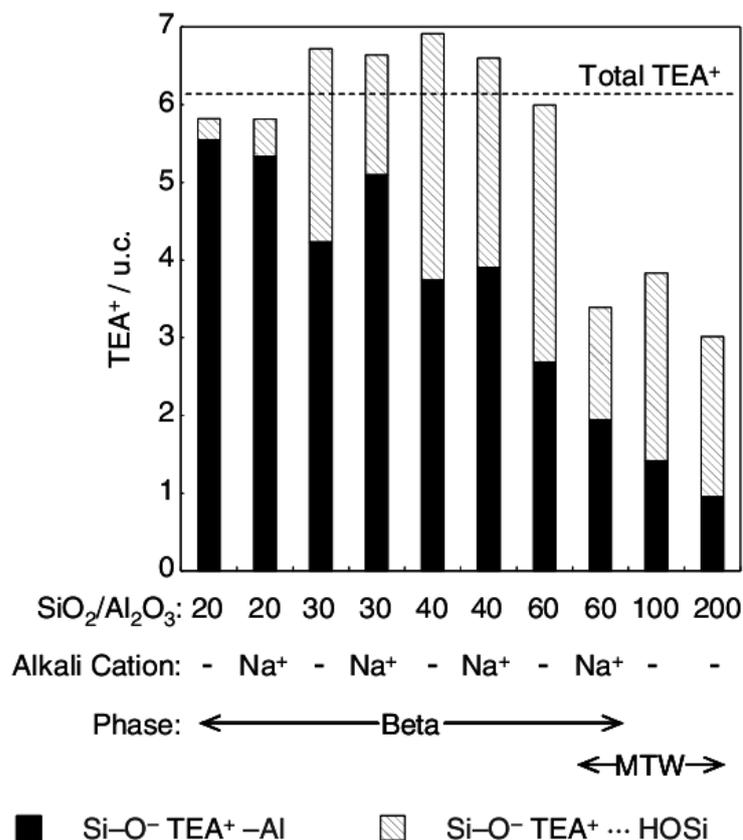


Figura 34 – Quantidade de TEA⁺ associados a defeitos da estrutura (≡ Si-O⁻...HOSi≡) e sítios de Al (≡ Si-O⁻-Al≡) (CHAIKITTISILP et al., 2008).

Assim como a estrutura MFI, podemos obter uma estrutura BEA apenas contendo Si e O. No primeiro caso, como já discutido, chamamos essa estrutura de Silicalita-1, para a Beta os termos como “pure-silica” ou “all-silica” têm sido utilizados para designar esse tipo de material.

Camblor et al. (1999) sintetizaram diversas estruturas zeolíticas contendo apenas Si e O na estrutura. Foram investigados diversos tipos de direcionadores para a obtenção das estruturas utilizando um sistema com meio fluorídrico. Na Figura 35 podemos observar os diferentes direcionadores utilizados e as condições de síntese para a obtenção das estruturas MTW e BEA. Dependendo da quantidade de H₂O na mistura reacional diferentes estruturas podem ser obtidas, em razões H₂O/SiO₂ elevadas e usando os direcionadores da parte de cima

da Figura 35 obtemos a estrutura MTW. Mantendo os direcionadores e diminuindo a razão H_2O/SiO_2 para 7,5 obtemos a estrutura BEA.

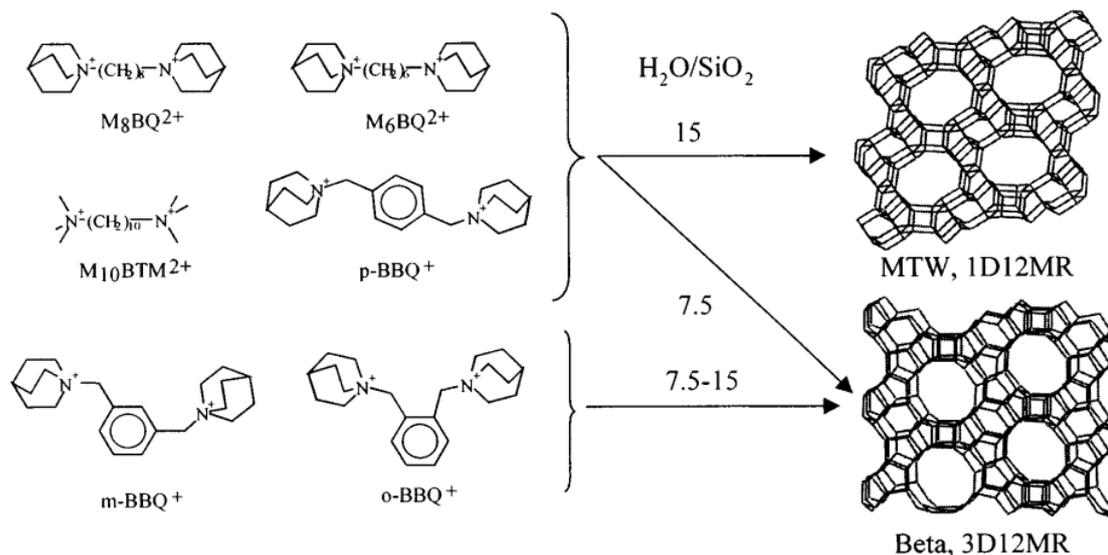


Figura 35 – Seletividade a fases de sílica utilizando diferentes “diquats” como direcionador de estrutura a 175 °C (CAMBLOR et al., 1999).

Larlus e Valtchev (2005 e 2006) conseguiram controlar a morfologia dos cristais da estrutura BEA contendo apenas silício. Os autores modificaram o pH da mistura reacional aumentando a quantidade de TEAOH, isso gerou modificações na morfologia dos cristais obtidos. Esses resultados podem ser visto na Figura 36.

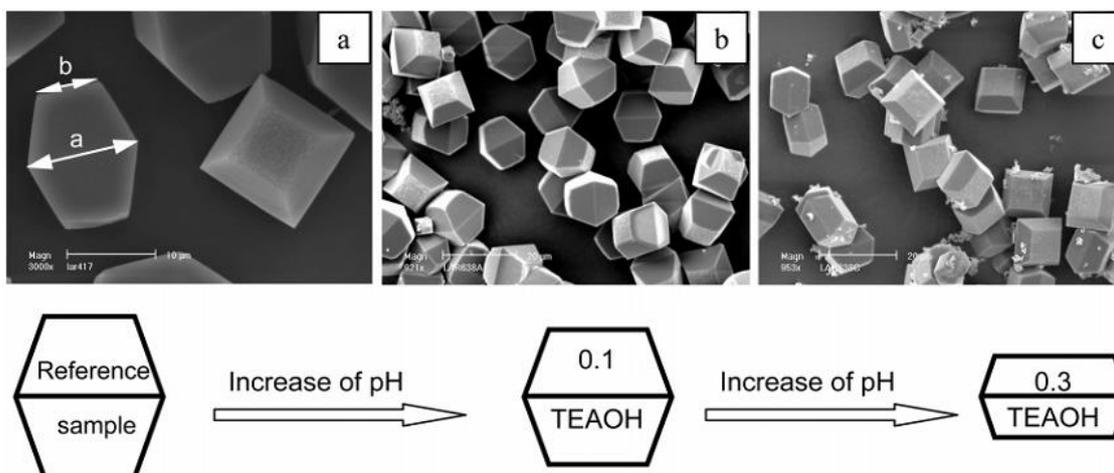


Figura 36 – Mudanças morfológicas da “all-silica” BEA em função da mistura reacional: a) amostra referência, b) 0,1 e c) 0,3 mols de TEAOH por mol de SiO_2 (LARLUS et al., 2005).

É importante observar que as dimensões dos cristais obtidos são muito grandes quando comparadas aos cristais obtidos quando a mistura reacional contém Al. Isso se deve

principalmente ao pH muito próximo ao neutro que levam a longos tempos de cristalização (CAULLET et al., 2005).

Um dos poucos trabalhos que obtêm a estrutura BEA com apenas Si em dimensões nanométricas foi publicado por Mintova et al. (2006). Os autores estudaram a variação da razão Si/Al (25, 50, 83, 250 e ∞) na mistura reacional na formação da estrutura. À medida que a razão aumenta o tempo de cristalização aumenta significativamente, com Si/Al = 25 a partir de 40 h de cristalização a 100 °C já são observadas difrações características da BEA. Para a mistura reacional com Si/Al = 250 são necessários 5 dias de cristalização para a obtenção da zeólita e no caso da que possui razão Si/Al = ∞ (contendo apenas Si) foi cerca de 11 dias de síntese. Um fato interessante é o uso de uma temperatura baixa e atípica na síntese de BEA, onde as temperaturas utilizadas giram em torno de 140 °C.

Ao longo de toda revisão bibliográfica, foram lidos diversos trabalhos relacionados à síntese da zeólita com estrutura BEA. Com todo esse apanhado de informações foi confeccionada uma tabela contendo diversos trabalhos de síntese da estrutura BEA, contendo ou não Al. Essa tabela está disponibilizada no Apêndice I desta tese.

2.6 A Família MTW

Seis tipos de zeólitas foram agrupados em uma família chamada de MTW, são elas, NU-13, PTZ-12, CZH-5, Theta-2, VS-12 e ZSM-12. As zeólitas dessa família possuem uma rede monodimensional de canais com aberturas de poro contendo 12 membros, onde as aberturas medem 0,56 x 0,60 nm (DE BAERDEMAEKER et al., 2011). Daremos uma atenção especial a ZSM-12, que é uma zeólita tradicionalmente classificada como “high sílica” por possuir um alto teor de Si em sua estrutura, entretanto, pode ser sintetizada em uma faixa ampla de razões Si/Al. A sua síntese foi reportada pela primeira vez por Rosinski and Rubin, dois pesquisadores da empresa conhecida anteriormente como Socony-Vacuum Oil Company, atualmente ExxonMobil. Em seu centro de pesquisa e desenvolvimento, localizado na cidade de Paulsboro, estado norte-americano de New Jersey, esses dois pesquisadores conseguiram sintetizar a zeólita que hoje é conhecida como ZSM-12 usando, aluminato de sódio, hidróxido de sódio, uma fonte de sílica e um agente direcionador orgânico. Esse direcionador era um produto obtido da reação entre trietilamina e dietilsulfato (LaPIERRE et al., 1985).

Desde a sua síntese, em 1974, até a primeira proposta de determinação da sua estrutura, passaram-se cerca de 11 anos. LaPierre et al. (1985) descrevem em sua publicação que a simetria da estrutura da ZSM-12 era $C2/m$, com parâmetros de cela unitária monoclinica tendo $a = 24,88 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $b = 5,02 \pm 0,02 \text{ \AA}$ e $c = 12,15 \pm 0,03 \text{ \AA}$. Fyfe et al. (1990) usando de técnicas como RMN de alta resolução e difração de raios X por radiação synchrotron, verificaram que a simetria da cela unitária monoclinica era $C2/c$, com parâmetros de rede $a = 24,863 \text{ \AA}$, $b = 5,012 \text{ \AA}$, $c = 24,328 \text{ \AA}$. A IZA mantém os dois dados cristalográficos em seu “Atlas of Zeolite Framework Types”, sexta edição. Abaixo, na Figura 37, está mostrada a estrutura MTW observada ao longo do plano (010) (BAERLOCHER et al., 2007).

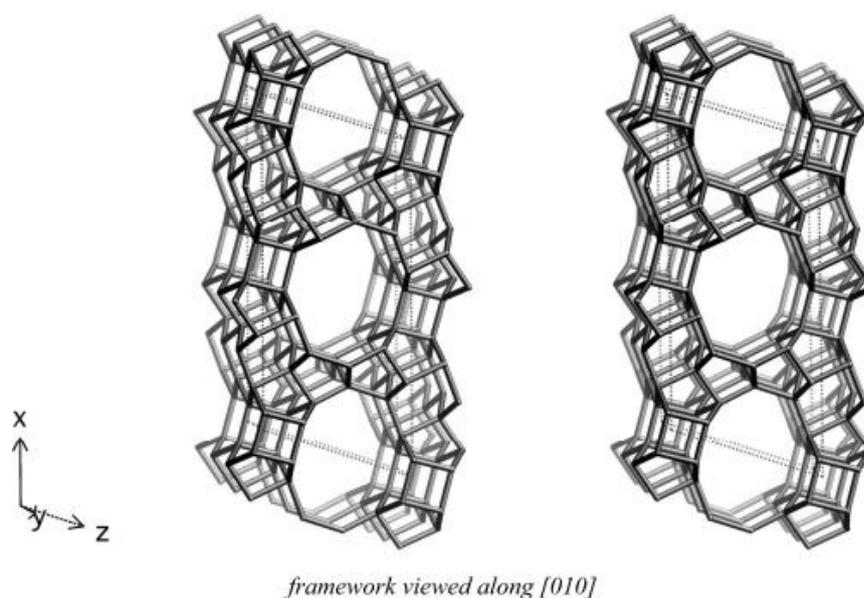


Figura 37 – Estrutura MTW observada ao longo do plano (010) (BAERLOCHER et al., 2007).

2.6.1 Síntese da zeólita ZSM-12

Diversos protocolos de síntese já foram relatados na literatura para a síntese da zeólita ZSM-12. Algumas das variáveis mais investigadas serão abordadas nesse tópico, observando a influência destas na obtenção da fase desejada e nas propriedades do produto final. Esse material pode ser sintetizado com uma ampla gama de direcionadores orgânicos, deste os tradicionais TAA (Tetraalquilamonios), passando por quaternários de amônio cíclicos e até mesmo polímeros contendo nitrogênio. Na tabela 2.4 abaixo estão descritas as primeiras metodologias utilizadas na síntese da ZSM-12. Dentre os direcionadores orgânicos, os mais utilizados são o MTEA (Metiltriethylamônio) e o TEA (Tetraethylamônio). (JACOBS e MARTENS, 1987).

Ernst et al. (1987) investigaram diversos parâmetros de síntese usando MTEA como direcionador na síntese da ZSM-12. Os autores observaram que o aumento do teor de direcionador dificultou a formação da estrutura e que a cristalinidade não chegou a 100 %, mesmo em longos tempos de síntese. Aumentando a razão OH/SiO₂ a taxa de cristalização aumenta de forma muito pronunciada. O aumento da concentração de OH⁻ favorece a solubilidade das espécies, aumentando a saturação da fase líquida e contribuindo para uma maior taxa de nucleação. Quando a quantidade de água foi modificada observaram-se mudanças nas curvas de cristalização e nos tamanhos de partícula. Diminuindo o teor de água a cristalização foi acelerada e os tamanhos de partículas diminuíram, para os autores a mudança no teor de água alterou também a alcalinidade e essas mudanças são relativas ao aumento do pH. Variando a razão Si/Al foram observadas mudanças no tamanho das partículas, diminuindo o teor de Al na síntese os cristais crescem consideravelmente.

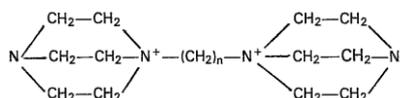
Tabela 2.4 – Composições de síntese abordadas por diversos autores para a obtenção da zeólita ZSM-12. Tabela reproduzida do trabalho de Jacobs e Martens (1987).

Zeólita	ZSM-12	ZSM-12	ZSM-12	BETA	ZSM-12^a
Direcionador (R)	Polímeros contendo N	MTEA^b	TEA^c	TEA^c	TEA^c
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	20-40	>80	90-100	<50	>80
H ₂ O/OH	50-150	70-350	80-100	80-100	70-350
OH/SiO ₂	0,2-0,8	0,1-0,3	0,17-0,20	0,17-0,20	0,1-0,3
R/R+M	0,17-0,33	0,36-0,77	0,3-0,5	0,30-0,5	0,36-0,77
M ₂ O/SiO ₂	0,2-0,7	-	-	-	-

Zeólita	ZSM-12	ZSM-12	ZSM-12	ZSM-12
Direcionador (R)	Quaternário de amônio cíclico	MTEA^b	DEDMA^d	DABCO-C_n-diquat^e
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	85-500	400-∞	>80	90-300
H ₂ O/OH	5-100	-	70-350	80-150
OH/SiO ₂	0,15-0,25	0,2-1,0	0,1-0,3	0,17-0,25
R/R+M	0,28-0,90	0,4-0,8	0,36-0,77	0,3-0,5
M ₂ O/SiO ₂	-	-	-	-

^aFoi realizada uma etapa de envelhecimento; ^bMetiltriethylamônio; ^cTetraethylamônio; ^dDietildimetilamônio;

^e



Sanhoob et al. (2014) usaram outra fonte de Al para sintetizar a zeólita ZSM-12. Em geral, a fonte de Al mais usada é o aluminato de sódio e nesse trabalho eles conseguiram sintetizar a estrutura MTW usando sulfato de alumínio. Também foi investigado nesse sistema o efeito da razão Si/Al, alcalinidade, temperatura de cristalização e envelhecimento. Na razão Si/Al = 40 foi obtido um material com baixa cristalinidade com a presença da fase MFI, com o aumento da razão Si/Al para 80 a fase MTW é predominante mas com uma pequena contaminação com MFI. Usando a razão Si/Al = 120 a fase MTW foi obtida sem a presença de impurezas e para razões maiores (160 e 180) a fase MTW está acompanhada de cristobalita. No estudo do efeito da alcalinidade foram variadas a temperatura de síntese e a razão Si/Al. Na temperatura de 145 °C com a razão Si/Al = 160 apenas a razão NaOH/Si = 0.160 (maior razão) produziu MTW como fase pura, em alcalinidades menores sempre foi observada contaminação com cristobalita ou ZSM-5. Para a mesma razão Si/Al e subindo a temperatura para 160 °C se observou contaminação com ZSM-5 e/ou cristobalita. Usando uma razão Si/Al = 80 e uma temperatura de 145 °C a maior razão NaOH/Si (0,156) foi a única que foi obtida MTW com fase pura. Na temperatura de 145 °C, tanto para razão Si/Al = 80 como para 160, uma forma de controlar essa contaminação por cristobalita e/ou ZSM-5 é aumentar a alcalinidade, NaOH/Si = 0,156 e 0,160, respectivamente. Isso fica mais complicado subindo a temperatura de síntese para 160 °C, onde a formação de cristobalita é favorecida.

De Baerdemaeker et al. (2011) reportaram a síntese da MTW usando hidróxido de 4-ciclohexil-1,1-dimetilpiperazínio como agente direcionador de estrutura. Esse mesmo direcionador já havia sido usado na síntese da ITQ-32 com fluoreto. A principal mudança nessa síntese está na morfologia dos cristais que são obtidos, esses possuem forma de um aglomerado com várias agulhas de até 70 µm de comprimento e 5 µm de largura, as agulhas possuem cerca de 100 nm de espessura. A Figura 38 mostra a imagem de MEV do produto dessa síntese.

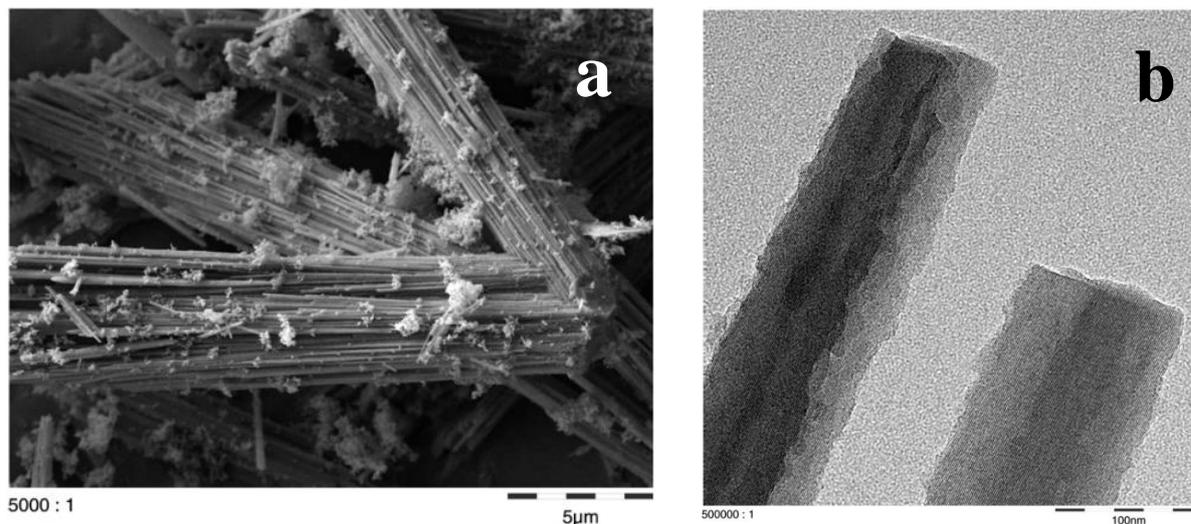


Figura 38 – (a) MEV e (b) TEM da síntese da ZSM-12 usando hidróxido de 4-ciclohexil-1,1-dimetilpiperazínio como agente direcionador de estrutura (DE BAERDEMAEKER et al., 2011).

Na et al. (2009) usaram direcionadores orgânicos diquaternários cíclicos e conseguiram obter zeólitas com estrutura MFI, BEA e MTW. A Figura 39 mostra o diagrama de fase para cada direcionador utilizado.

Os resultados mostram que a estrutura MTW é formada em valores de razão Si/Al superior a 40 para os dois primeiros direcionadores, para o último não foi possível obter fase pura. O aumento da quantidade molar de H_2SO_4 na mistura reacional também favorece a formação da fase MTW. As zeólitas BEA e MTW são cristalizadas em menos de 1 d na temperatura de 170 °C, a 130 °C são necessários de 2 a 3 d de síntese para a completa cristalização. Os autores afirmam que mesmo a 170 °C os direcionadores são estáveis e não sofrem decomposição. Quando comparada a síntese convencional, as imagens de MEV e TEM mostram que o tamanho das partículas diminui drasticamente usando os direcionadores CDM1 e CDM2. O reflexo dessa mudança no tamanho é observado nos valores de área externa e volume de mesoporos, que aumentam de forma muito pronunciada quando comparado com os materiais obtidos com direcionadores convencionais.

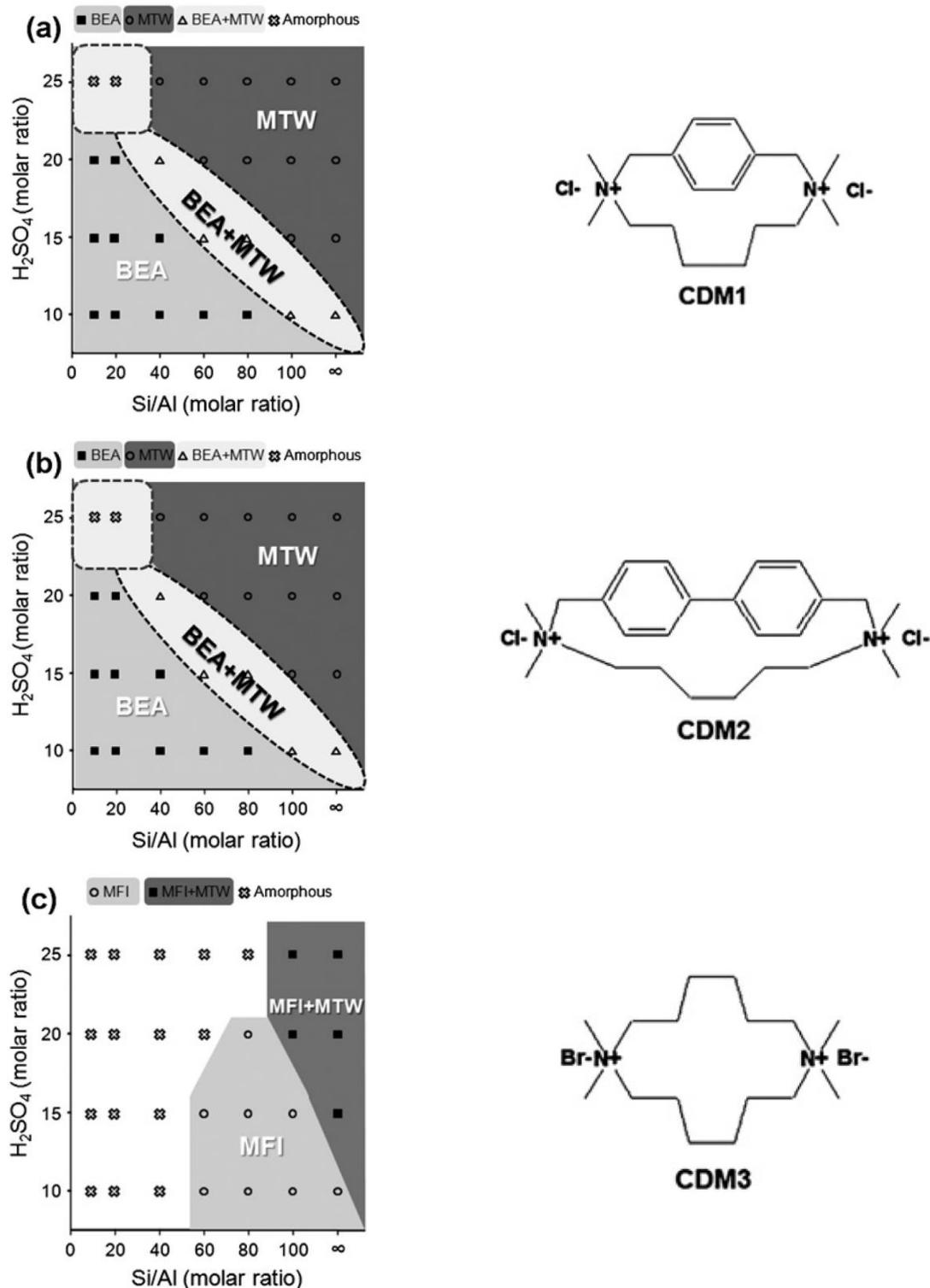
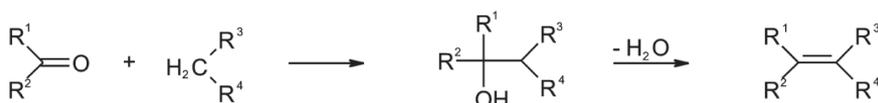


Figura 39 – Diagrama de fases obtido para sínteses usando diferentes direcionadores orgânicos. O direcionador usado para construir o diagrama está a direita na figura.

De forma geral, pode-se perceber que na síntese da MTW é comum a presença de fases contaminantes (MFI, BEA e Cristobalita) em determinadas situações de síntese, sendo preciso ficar atento aos parâmetros de síntese para evitar a formação de estruturas indesejadas.

2.7 Condensação de Knoevenagel

A reação de Knoevenagel (Equação 2.3) é uma das reações mais importantes para a formação da ligação C–C. Essa é um dos tipos de reação aldólica e consiste na condensação de um composto carbonílico com um composto contendo um grupo metilênico ativado. Como somente água é formada, essa reação é chamada de ambientalmente amigável, se um catalisador adequado for utilizado. Normalmente essa reação é catalisada por aminas primárias, secundárias ou terciárias, em meio homogêneo. A busca por catalisadores heterogêneos é dificultada devido a maioria dos sistemas testados possuem uma basicidade muito baixa, como por exemplo zeólitas trocadas com Cs, ou são catalisadores altamente sensíveis a água e CO₂. A condensação de Knoevenagel é bastante usada como reação modelo para testar a basicidade e novos catalisadores (VALKENBERG e HÖLDERICH, 2002).



Equação 2.3

R¹, R² = H, alkyl, phenyl,
R³, R⁴ = CHO, COR, COOH, COOR, CN, NO₂, SOR, SO₂R, SO₂OR, or similar

A utilização de catalisadores sólidos básicos heterogêneos desperta interesse devido a: diminuição do número de operações de separação e neutralização envolvidas no meio reacional, em substituição ao emprego de processos que classicamente fazem uso de catalisadores básicos homogêneos (NaOH, KOH); sua capacidade de ser reutilizável; pela redução do impacto ambiental decorrente dos rejeitos líquidos e subprodutos indesejáveis durante o processo reacional; não serem corrosivos. Podemos considerar também essa iniciativa como um investimento em processos ambientalmente amigáveis, estando em acordo com as ideologias da chamada “química verde”. A preocupação com o bem estar do meio ambiente pode ser claramente observada, pois, nos últimos anos cresce continuamente a vigilância sobre as indústrias químicas, tanto através da sociedade civil, como das autoridades governamentais, no sentido de desenvolver e/ou aprimorar os processos existentes que sejam menos nocivos ao meio ambiente (VIEIRA, 2007).

Nesse sentido, diversos materiais têm sido testados como catalisadores básicos, buscando a “heterogeneização” dos processos catalíticos básicos. Um dos primeiros trabalhos é a tentativa de imobilização de aminas em sílicas para o uso como catalisador na

condensação de Knoevenagel, como por exemplo, o trabalho de Angeletti et al. (1988). A síntese de catalisadores básicos a base de sílicas amino-funcionalizadas ainda é um tema estudado, recentemente Mondal et al. (2011) sintetizou sílicas mesoporosas ordenadas e funcionalizou com o organossilano 3-aminopropil-trietoxissilano (APTES). Na Figura 40 podemos ver os resultados do reuso desse catalisador. O catalisador foi reutilizado por até 5 ciclos e é possível observar a boa estabilidade do material, onde o rendimento não teve uma queda pronunciada.

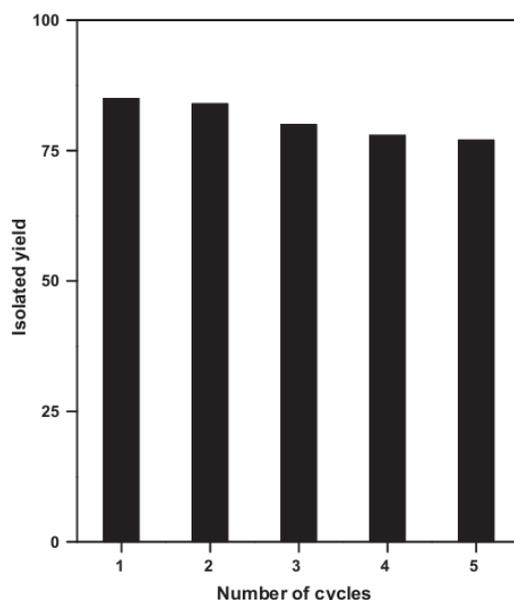


Figura 40 – Reciclo do catalisador de sílica mesoporosa amino-funcionalizada (MONDAL et al., 2011).

Outra sílica mesoporosas tem sido utilizada como catalisador básico, é o caso da SBA-1 impregnada com metais alcalinos. A SBA-1 é um material mesoporoso ordenado com estrutura cúbica, sintetizado com brometo de cetiltriethylamônio como direcionador. Depois de obtido esse material foi impregnado com diversos metais alcalinos (Li, Na, K, Rb e Cs) e usado na reação de condensação de Knoevenagel. De uma forma geral, tanto as sílicas funcionalizadas como as impregnadas possuem uma boa atividade e estabilidade frente a reação de Knoevenagel (GRACIA et al., 2009).

Wenfei et al. (2013) utilizaram catalisadores a base de zeólitas MCM-22 contendo MgO frente a reação de Knoevenagel. Os autores relatam valores de conversão superiores a 92 % para o catalisador contendo 8 % de MgO, as condições foram 2 h de reação a 80 °C. Nas mesmas condições de reação o óxido de magnésio puro teve cerca de 72 % de conversão, com isso, os autores sugerem que a condensação de Knoevenagel pode ocorrer sob um mecanismo bifuncional do tipo ácido-base conforme mostrado na Figura 41.

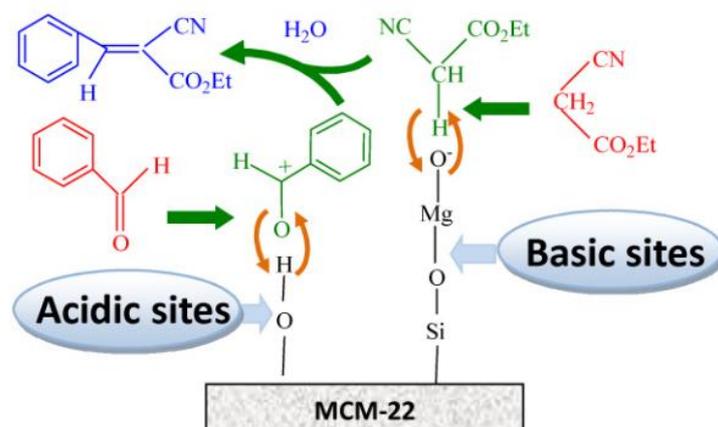


Figura 41 – Proposta de mecanismo ácido-base para a condensação de Knoevenagel (WENFEI et al., 2013).

Apesar da boa atividade e estabilidade esses tipos de catalisadores envolvem, geralmente, mais de uma etapa durante a preparação (síntese e imobilização/impregnação). Isso torna a sua utilização mais complicada, ao lado disso, soma-se os altos custos dos reagentes empregados nesses processos de síntese. Nesse ponto os trabalhos de Kubota et al. (2004; 2006 e 2007) são bastante inovadores. Enquanto quase que a totalidade dos trabalhos realizam a síntese das peneiras moleculares mesoporosas, realizam o processo de calcinação para a remoção do direcionador e funcionalizam ou impregnam a fase ativa, a MCM-41 tal como sintetizada já se mostrou bastante ativa na reação de Knoevenagel (KUBOTA et al., 2004). Na Tabela 2.5 podemos observar essa grande atividade do catalisador tal como sintetizado, ou seja, contendo o direcionador de estrutura ainda incluído no interior dos poros do material.

Além dos materiais mesoporosos Kubota et al. (2004) investigaram a atividade de estruturas zeolíticas. Dentre as estruturas utilizadas estão da BEA e MTW, nas suas formas contendo ou não Al na rede. A zeólita BEA com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 105$ obteve 51 % de rendimento, enquanto que o material que tem apenas Si sintetizado pelo método com F^- não apresentou atividade. Um fato interessante é que a BEA contendo apenas Si sintetizada utilizando 4,4'-trimetileno-bis(1-metil-1-(2-metilbutil)piperidínico) (TMBP^{2+}) como direcionador, obteve 49 % de rendimento (Tabela 2.5). Isso pode ser explicado pelos resultados de RMN ^{29}Si no estado sólido, o sinal referente a espécie $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ na amostra BEA obtida usando F^- não possui quase intensidade enquanto que na que foi sintetizada com TMBP^{2+} o sinal dessa espécie é bastante pronunciado.

Tabela 2.5 – Condições de reação e rendimento de diversos catalisadores preparados por Kubota et al. (2004).

Entrada ^a	Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rendimento ^b (%)
1	(HDTMA ⁺)-[Si]-MCM-41	rt	1	82
2	(HDTMA ⁺)-[Si]-MCM-41	rt	6	97, 94 ^c , 86 ^d , 60 ^e
3	(TEA ⁺)-[Al]-BEA ^f	rt	6	51
4	(TMBP ²⁺)-[Si]-BEA	rt	6	49
5	[Si]-MCM-41	80	6	0
6	[Al]-BEA ^f	80	6	0
7	HDTMA ⁺ Br ^{-g}	rt	6	6
8	TEA ⁺ Br ^{-g}	rt	6	6
9	TEA ⁺ OH ^{-h}	rt	6	24
10	(TEA ⁺ F ⁻)-[Si]-BEA	rt	6	0
11	(MTEA ⁺)-[Si]-MTW	rt	6	0
12	(TEA ⁺)-[Al]-MTW ⁱ	rt	6	5

^aReaction was carried out with 1.25 mmol of benzaldehyde, 1.30 mmol of ethyl cyanoacetate, 100 mg of catalyst in 1.0 mL of benzene. ^bIsolated yields. ^cSecond use. ^dThird use. ^eFourth use. ^fSiO₂/Al₂O₃ = 105. ^g0.30 mmol of each catalyst was used. ^h0.96 mmol was used. ⁱSiO₂/Al₂O₃ = 120.

Baseado nos trabalhos de Kubota et al. (2004, 2006 e 2007), Martins et al. (2006) conseguiu provar a existência da espécie $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ (silóxi) utilizando RMN de ²⁹Si com polarização cruzada com o ¹H e XPS 1s do oxigênio, sendo esse ânion responsável pela grande basicidade apresentada pela MCM-41 tal como sintetizada.

Martins e Cardoso (2007) sintetizaram diversas peneiras moleculares mesoporosas com surfactantes de diferentes tamanhos de cadeia (C_nH_{2n+1}N(CH₃)₃Br onde n = 10, 12, 14 e 16). Na Figura 42 podemos observar os resultados para os diversos materiais aplicados na reação de condensação de Knoevenagel.

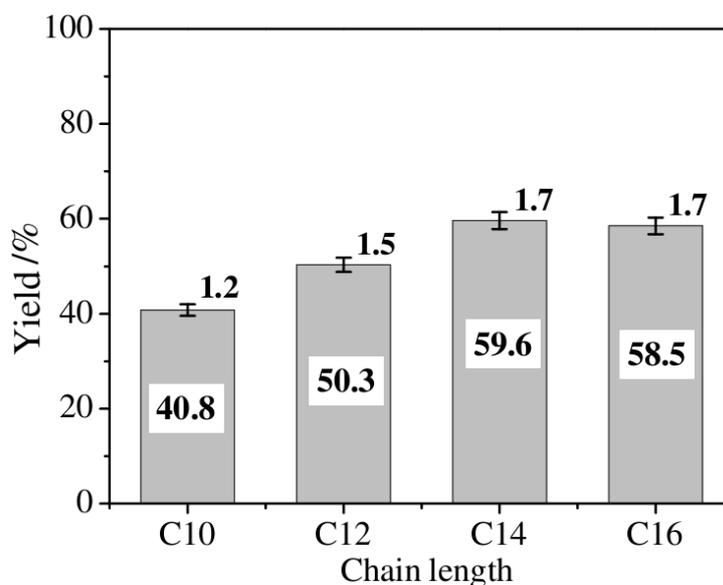


Figura 42 – Condensação de Knoevenagel usando catalisadores $[C_n\text{TMA}]\text{-MCM-41}$. Reação por 30 min usando 20% em massa (MARTINS e CARDOSO, 2007).

Os resultados mostram (Figura 42) que a atividade aumenta com o aumento do tamanho da cadeia do surfactante. Os autores atribuem que essa melhor atividade está relacionada com o grau de organização, com o comprimento de 16 átomos de carbono é quando foi obtido o melhor grau de organização.

Além dos materiais mesoporosos o grupo liderado por D. Cardoso conseguiu obter catalisadores básicos a base de zeólitas (MARTINS et al., 2007a; 2008; 2008a; ALMEIDA et al., 2010). Faujasitas contendo cátions orgânicos foram obtidas por troca iônica com cátions amônio, monometilamônio, dimetilamônio, trimetilamônio e tetrametilamônio. Depois de obtidas as amostras foram aplicadas na reação de Knoevenagel, na Figura 43 pode-se observar os resultados da avaliação catalítica para as diferentes amostras.

Um dos resultados mais interessantes foi que a simples troca com cátions amônio (NH_4^+) já era suficiente para a zeólita faujasita ter basicidade maior do que a zeólita trocada com Cs, que era comumente utilizada como catalisador básico comercial. Isso tem um impacto enorme na redução do preço final do catalisador (BARTHOMEUF, 1996).

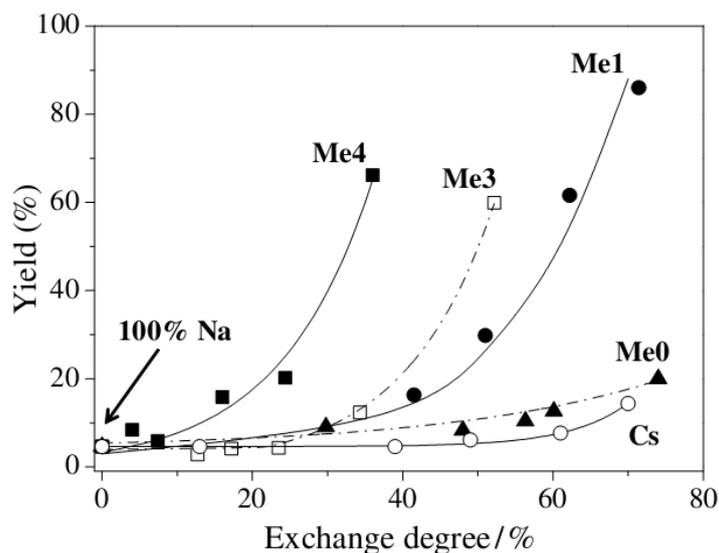


Figura 43 – Rendimento da reação de Knoevenagel com reação ao grau de troca iônica para diferentes cátions amônio (Martins et al., 2007a).

Diante dos resultados obtidos por Martins et al. (2007a; 2008) com a zeólita Y trocada com cátions orgânicos, diversas estruturas contendo cátions orgânicos foram sintetizadas por Oliveira et al. (2009) e aplicadas na reação de condensação de Knoevenagel tal como sintetizadas, ou seja, ainda com o direcionador orgânico ocluído no interior dos poros do material. Observando a Figura 44, fica claro que as peneiras moleculares que contém apenas silício, apresentam uma maior atividade catalítica, mostrando que o ânion siloxi ($\equiv\text{SiO}^-$) possui uma elevada basicidade quando comparado ao ânion $\equiv\text{AlO}^-$.

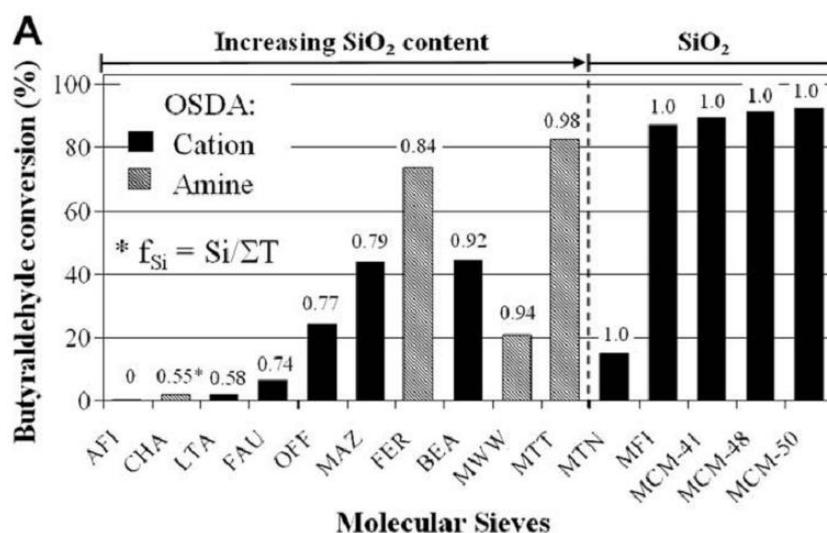


Figura 44 – Conversão de butiraldeído na condensação de Knoevenagel (em tolueno como solvente) utilizando-se diferentes peneiras moleculares como sintetizadas, a 30 °C, 1 h de reação e 5 % em massa de catalisador (OLIVEIRA et al., 2009).

Observando com mais detalhes a Figura 44 observamos que a estrutura MFI, contendo apenas silício, possui uma conversão muito próxima as peneiras moleculares da família M41S. Este material apesar de promissor tem sido deixado de lado pelos pesquisadores, sendo escassa a literatura de trabalhos mais aprofundados sobre a aplicação da estrutura MFI em catálise básica. Ao lado soma-se a descontinuidade do trabalho de Kubota, onde a zeólita Beta mostrou-se eficiente na reação de condensação de Knoevenagel, mas na literatura não são encontrados trabalhos a esse respeito.

Assim, nos deparamos com uma série de questionamentos a respeito das propriedades básicas desses materiais que a literatura atualmente não consegue responder, como por exemplo:

- Como será a atividade da estrutura MFI contendo Al na rede?
- Qual o comportamento dessa estrutura quanto a estabilidade, já que as peneiras moleculares da família M41S não são tão estáveis?
- Qual o efeito da razão Si/Al da estrutura BEA na condensação de Knoevenagel?
- Existe uma relação entre o tamanho dos cristais e a atividade catalítica?
- Outras estruturas zeolíticas podem ser bons catalisadores básicos, como por exemplo, a estrutura MTW?

Como vimos, muitas questões necessitam de respostas e esse trabalho assume o papel de responder várias dessas questões até seu final.

Capítulo 3

3. Materiais e Métodos

3.1 Síntese da estrutura MFI

3.1.1 Método de Mintova-MFI

A estrutura MFI contendo apenas Si (Silicalita-1) foi sintetizada utilizando o método descrito por Mintova e Valtchev (2002) no trabalho “*Effect of the silica source on the formation of nanosized silicalite-1: an in situ dynamic light scattering study*”, publicado na *Microporous and Mesoporous Materials* 55, pp. 171-179, 2002. Dentre toda a amplitude de trabalhos publicados na literatura para síntese da silicalita-1, esse foi escolhido por ser um método simples e rápido para a obtenção de nanocristais dentro de uma faixa muito estreita de tamanho.

Os reagentes utilizados foram TEOS (Aldrich, 98%) como fonte de sílica, TPAOH (Aldrich, 20% em água) utilizado como direcionador de estrutura, NaOH (Synth, 99%) e água destilada. A síntese consistiu em pesar as quantidades adequadas de H₂O e NaOH, estes foram misturados e em seguida foi adicionado o TPAOH. A mistura permaneceu sob agitação enquanto a fonte de sílica (TEOS) foi gotejada para que se obtenha a seguinte composição molar: 25 SiO₂ : 4,5 (TPA)₂O : 0,13 NaOH : 450 H₂O : 100 EtOH. Decorrido isso a mistura reacional permaneceu sob agitação a temperatura de 25 °C por tempos variados (24, 30, 48 ou 72 h), consistindo essa etapa de envelhecimento, necessária também para a evaporação do etanol proveniente da hidrólise do TEOS. Depois de envelhecida a mistura reacional foi transferida para autoclaves de aço inox com copo interno de Teflon, a autoclave foi selada e colocada em estufa previamente aquecida a 90 °C. Decorrido o intervalo de tempo predeterminado a autoclave foi retirada da estufa e o sólido foi recuperado e lavado com ciclos de centrifugação a 10000 rpm, até que o pH estivesse em torno de 7. O sólido obtido foi seco em estufa a 80 °C por cerca de 12 h e seguiu para a caracterização. A Figura 45 mostra um esquema dessa síntese.

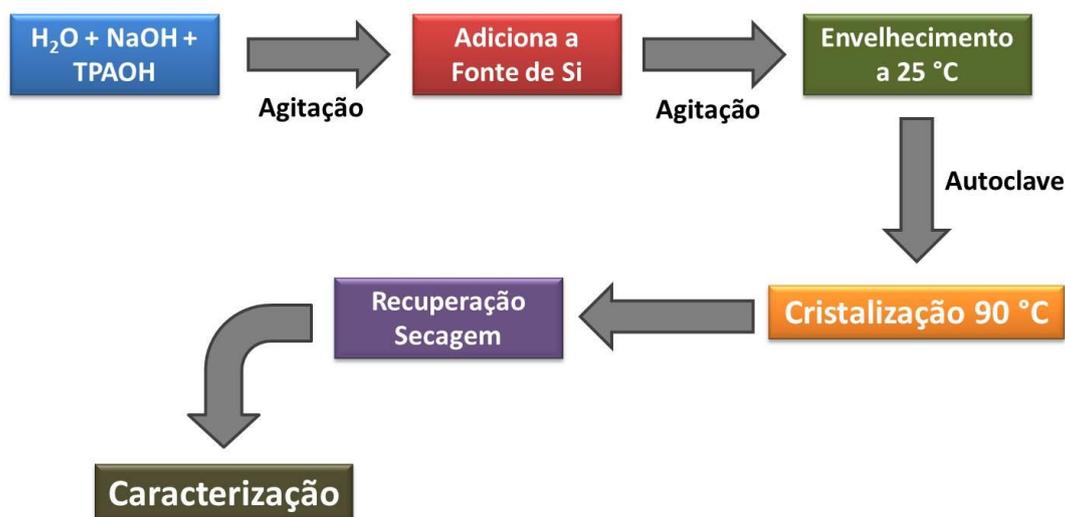


Figura 45 – Esquema da síntese do método de Mintova.

3.1.2 Método de Watanabe-MFI

Outro método foi utilizado para a obtenção da silicalita-1, descrito por Watanabe et al. (2011) intitulado “*Synthesis and application of colloidal nanocrystals of the MFI-type zeolites*” e publicado no Journal of Colloid and Interface Science 356(2), pp. 434-441, 2011.

Os reagentes utilizados foram TEOS (Aldrich, 98%) como fonte de sílica, TPAOH (Aldrich, 20% em água) utilizado como direcionador de estrutura e água destilada. A síntese consistiu em pesar as quantidades adequadas de H₂O e TPAOH, em seguida estes foram misturados e deixados sob agitação. A fonte de sílica (TEOS) foi gotejada para que se obtivesse a seguinte composição molar: 1 SiO₂ : 0,13 (TPA)₂O : 11 H₂O : 4 EtOH. Decorrido isso a mistura reacional permaneceu sob agitação a temperatura de 80 °C por 24 h, consistindo essa etapa de uma “pré-cristalização”. Depois dessa etapa a mistura reacional foi transferida para autoclaves de aço inox com copo interno de Teflon, a autoclave foi selada e colocada em estufa previamente aquecida a 170 °C. Depois de 24 h a autoclave foi retirada da estufa e o sólido foi recuperado e lavado com ciclos de centrifugação a 10000 rpm, até que o pH estivesse em torno de 7. O sólido obtido foi seco em estufa a 80 °C por uma noite e seguiu para a caracterização. A Figura 46 mostra um esquema dessa síntese.

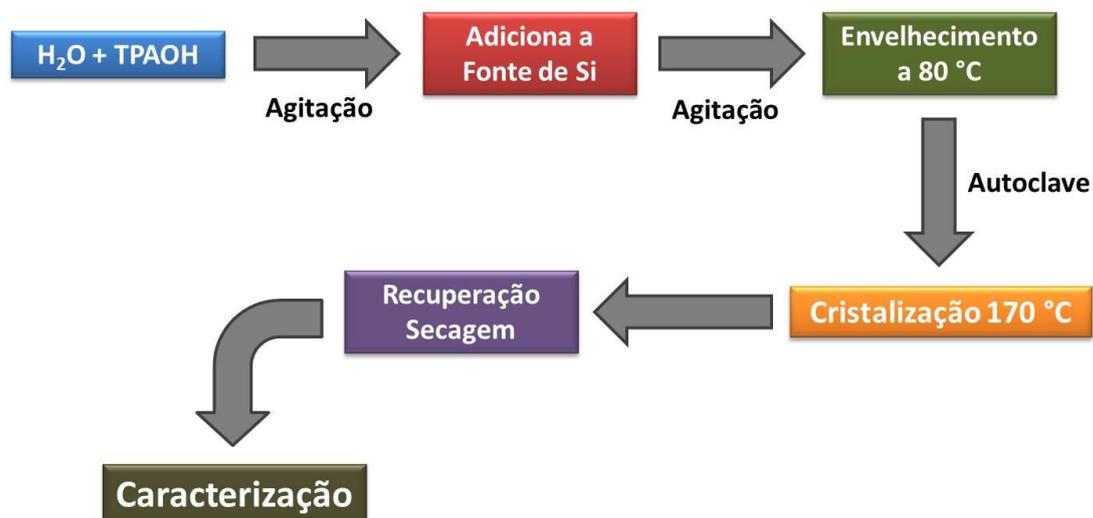


Figura 46 – Esquema da síntese do método de Watanabe.

A seguir está apresentado um resumo das condições utilizadas na síntese da MFI.

Quadro 3.1 – Resumo das condições das amostras com estrutura MFI sintetizadas nesse trabalho.

ID ^a	SiO ₂	Al ₂ O ₃	(TPA) ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	TE (°C) ^b	tE (h) ^c	TC (°C) ^d	tC ^e
WMFI-1	1	0	0,13	0	11	80	24	170	24h
MMFI-1	1	0	0,18	0,052	31,5	NC ^f	30	90	<u>10h</u>
MMFI-2	1	0	0,18	0,052	31,5	NC	30	90	<u>15h</u>
MMFI-3	1	0	0,18	0,052	31,5	NC	30	90	<u>20h</u>
MMFI-4	1	0	0,18	0,052	<u>18</u>	25	<u>24</u>	90	10h
MMFI-5	1	0	0,18	0,052	<u>18</u>	25	<u>48</u>	90	10h
MMFI-6	1	0	0,18	0,052	<u>18</u>	25	<u>72</u>	90	10h
MMFI-7	1	0	0,18	0,052	18	25	<u>48</u>	<u>120</u>	<u>15h</u>
MMFI-8	1	0	0,18	0,052	18	25	<u>72</u>	<u>120</u>	<u>15h</u>
MMFI-9	1	0	0,18	0,052	<u>31,5</u>	25	<u>24</u>	<u>90</u>	<u>15h</u>
MMFI-10	1	0	0,18	0,052	31,5	25	<u>48</u>	90	10h
MMFI-11	1	0	0,18	0,052	31,5	25	<u>72</u>	90	10h
MMFI-12	1	0	0,18	0,052	31,5	25	48	90	<u>6h</u>
MMFI-13	1	0	0,18	0,052	31,5	25	48	90	<u>8h</u>
MMFI-14	1	0	0,18	0,052	31,5	25	48	90	<u>10h</u>
MMFI-15	1	0	0,18	0,052	31,5	25	48	<u>70</u>	<u>10h</u>
MMFI-16	1	0	0,18	0,052	31,5	25	48	<u>70</u>	<u>12h</u>
MMFI-17	1	0	0,18	0,052	31,5	25	48	<u>70</u>	<u>14h</u>
MMFI-18	1	0	0,18	0,052	31,5	25	48	<u>70</u>	<u>16h</u>
MMFI-19	1	0	0,18	0,052	31,5	25	48	<u>70</u>	<u>24h</u>

^aCódigo da amostra; ^bTemperatura de envelhecimento; ^cTempo de envelhecimento; ^dTemperatura de cristalização; ^eTempo de cristalização; ^fNC – Não Controlada.

Quadro 3.1 – Continuação.

ID ^a	SiO ₂	Al ₂ O ₃	(TPA) ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	TE (°C) ^b	tE (h) ^c	TC (°C) ^d	tC ^e
MMFI-20	1	0	0,18	0,052	31,5	25	48	70	48h
MMFI-21	1	0	0,18	0,052	31,5	25	48	70	72h
MMFI-22	1	0,04	0,18	0,052	31,5	25	48	70	48h
MMFI-23	1	0,02	0,18	0,052	31,5	25	48	70	48h
MMFI-24	1	0,004	0,18	0,052	31,5	25	48	70	48h
MMFI-25	1	0,002	0,18	0,052	31,5	25	48	70	48h
MMFI-26	1	0,00625	0,18	0,052	31,5	25	48	70	48h
MMFI-27	1	0,001	0,18	0,052	31,5	25	48	70	48h

^aCódigo da amostra; ^bTemperatura de envelhecimento; ^cTempo de envelhecimento; ^dTemperatura de cristalização;

^eTempo de cristalização; ^fNC – Não Controlada.

3.1.3 Síntese pelo Método de Choi-MFI

Foram sintetizadas amostras com estrutura MFI usando organossilano na síntese. As amostras foram preparadas usando o método descrito por Choi et al. (2006) intitulado “*Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity*” publicado na revista Nature 5, pp. 718-723, 2006. Foram usados TEOS (Aldrich, 98%) como fonte de sílica, TPABr (Aldrich, 98%), aluminato de sódio (Riedel de Haen, 54% Al₂O₃ : 41% Na₂O : 5% H₂O) como fonte de alumina, NaOH (Synth, 99%) e água destilada. Nessa síntese, um organossilano (3-(trimethoxysilyl)propyl-octadecyl dimethylammonium chloride, TPOAC) (Aldrich, 72% em metanol) é adicionado a mistura reacional e ao final a composição foi a seguinte: 1 Al₂O₃ : 10 TPABr : 10 Na₂O : 38 SiO₂ : 1,6 TPOAC : 7200 H₂O. Essa mistura permaneceu sob agitação por 2 h e em seguida foi transferida para autoclaves e colocada em estufa a 150 °C por 5 dias. O produto foi lavado, seco a 80 °C por 12 h e levado para caracterização.

3.2 Síntese da estrutura BEA

3.2.1 Método de Mintova-SiBEA

A síntese da estrutura BEA contendo apenas Si (Si-BEA) foi realizada pelo método descrito por Mintova et al. (2003) intitulado “*Pure silica BETA colloidal zeolite assembled in thin films*” e publicado na Chemical Communications 9(3), pp. 326-327, 2003. Esse trabalho

foi escolhido como ponto de partida por serem poucos trabalhos que relatam a síntese da estrutura BEA nanocristalina contendo apenas Si.

A síntese padrão descrita pelos autores utilizam LUDOX HS 30 (Aldrich, 30% em água) como fonte de sílica, TEOH (Aldrich, 20% em água) e água destilada. A proporção molar utilizada foi de 1 SiO₂ : 0,2 (TEA)₂O : 11,8 H₂O : 4 EtOH. No artigo os autores realizam um processo de secagem a frio da fonte de sílica para a remoção da água, como não tínhamos disponível um equipamento que realizasse essa etapa não fizemos essa secagem. Assim, a nossa composição molar inicial foi de 1 SiO₂ : 0,2 (TEA)₂O : 23,1 H₂O : 4 EtOH. Depois de pesadas as quantidades adequadas dos reagentes o TEOH foi adicionado a água sob agitação e em seguida a fonte de sílica (LUDOX) foi gotejada, formando a mistura reacional. Essa mistura permaneceu em agitação a temperatura ambiente (não controlada) por 24 h. Decorrido essa etapa a mistura reacional foi transferida para autoclaves de aço inox com copo interno de Teflon, a autoclave foi selada e colocada em estufa previamente aquecida a 100 °C. Decorrido o intervalo de tempo predeterminado (5, 8, 11 e 14 dias) a autoclave foi retirada da estufa e o sólido foi recuperado e lavado com ciclos de centrifugação a 10000 rpm, até que o pH estivesse em torno de 7. O sólido obtido foi seco em estufa a 80 °C por uma noite e seguiu para a caracterização.

O efeito da fonte de sílica na cristalização da Si-BEA foi avaliado utilizando TEOS (Aldrich, 98%) como fonte de sílica em substituição a LUDOX HS 30. A composição molar foi mantida em 1 SiO₂ : 0,2 (TEA)₂O : 23,1 H₂O : 4 EtOH e a preparação da mistura reacional foi semelhante a anterior. Essa mistura permaneceu em agitação por 24 h a temperatura ambiente (não controlada), foi transferida para autoclaves e colocada em estufa previamente aquecida a 100 °C. Decorrido o intervalo de tempo predeterminado (8 e 11 dias) a autoclave foi retirada da estufa e o sólido foi recuperado e lavado.

No sistema usando TEOS a temperatura foi modificada para 140 °C em um novo teste, depois de preparada e envelhecida a mistura reacional foi transferida para autoclaves e deixadas em estufa. Os tempos de cristalização foram de 3, 5, 11, 14 e 17 dias a 140 °C. A composição molar foi mantida em 1 SiO₂ : 0,2 (TEA)₂O : 23,1 H₂O : 4 EtOH. Decorrido o tempo a autoclave foi retirada da estufa e o sólido foi recuperado e lavado.

O teor de água foi modificado em um novo estudo e a composição molar passou a ser 1 SiO₂ : 0,2 (TEA)₂O : 13,08 H₂O : EtOH, usando TEOS como fonte de sílica. Depois de preparada, envelhecida e deixada em estufa a 140 °C por 8, 11 e 14 dias, a autoclave foi retirada da estufa e o sólido foi recuperado e lavado. Em uma nova modificação no teor de

água a composição molar foi 1 SiO₂ : 0,2 (TEA)₂O : 11,8 H₂O : 4 EtOH, foi utilizado nesse caso TEAOH 40% em água e TEOS como fonte de sílica. As amostras foram sintetizadas a 140 °C por 11 e 14 dias. Decorrido o tempo a autoclave foi retirada da estufa e o sólido foi recuperado e lavado. A Figura 47 mostra um esquema dessa síntese.

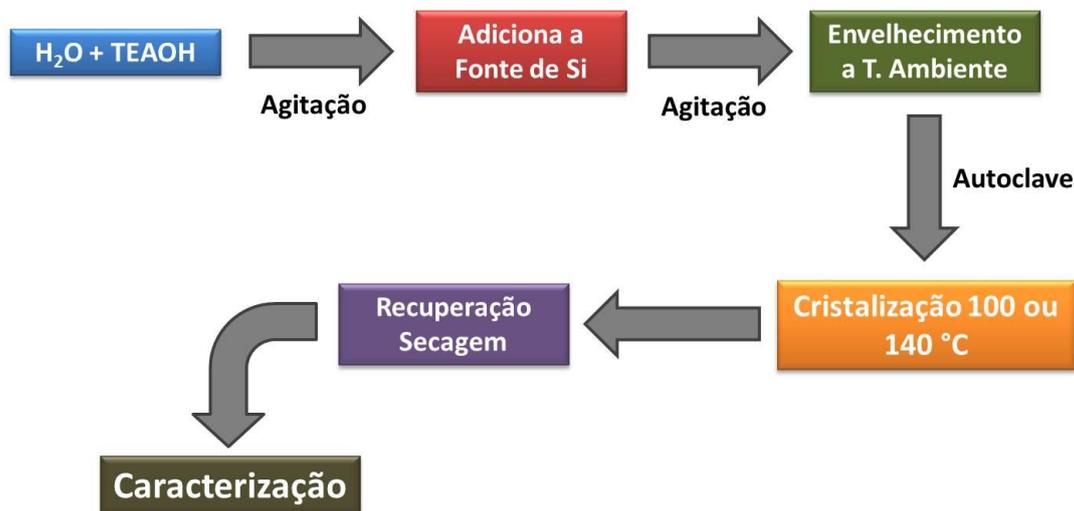


Figura 47 – Esquema da síntese do método de Mintova para a amostra SiBEA.

A seguir está apresentado um resumo das condições utilizadas na síntese da SiBEA.

Quadro 3.2 – Resumo das condições das amostras com estrutura BEA sem Al, sintetizadas nesse trabalho.

ID ^a	SiO ₂	Al ₂ O ₃	(TEA) ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	TE (°C) ^b	tE (h) ^c	TC (°C) ^d	tC ^e	Fonte SiO ₂	ADS ^f
SiB-5d	1	0	0,2	0	23,1	NC ^g	24	100	5 d	Ludox HS 30	TEAOH 20%
SiB-8d	1	0	0,2	0	23,1	NC	24	100	8 d	Ludox HS 30	TEAOH 20%
SiB-11d	1	0	0,2	0	23,1	NC	24	100	11 d	Ludox HS 30	TEAOH 20%
SiB-14d	1	0	0,2	0	23,1	NC	24	100	14 d	Ludox HS 30	TEAOH 20%
SiB2-8d	1	0	0,2	0	23,1	NC	24	100	8 d	TEOS	TEAOH 20%
SiB2-11d	1	0	0,2	0	23,1	NC	24	100	11 d	TEOS	TEAOH 20%
SiB3-1	1	0	0,2	0	23,1	NC	24	140	3 d	TEOS	TEAOH 20%
SiB3-2	1	0	0,2	0	23,1	NC	24	140	5 d	TEOS	TEAOH 20%
SiB3-3	1	0	0,2	0	23,1	NC	24	140	11 d	TEOS	TEAOH 20%
SiB4-1	1	0	0,2	0	23,1	NC	24	140	11 d	TEOS	TEAOH 20%
SiB4-2	1	0	0,2	0	23,1	NC	24	140	14 d	TEOS	TEAOH 20%
SiB4-3	1	0	0,2	0	23,1	NC	24	140	17 d	TEOS	TEAOH 20%
SiB5-2	1	0	0,2	0	13,08	NC	24	140	8 d	TEOS	TEAOH 20%
SiB5-3	1	0	0,2	0	13,08	NC	24	140	11 d	TEOS	TEAOH 20%
SiB5-4	1	0	0,2	0	13,08	NC	24	140	14 d	TEOS	TEAOH 20%
SiB6-1	1	0	0,2	0	11,8	NC	24	140	11 d	TEOS	TEAOH 40%
SiB6-2	1	0	0,2	0	11,8	NC	24	140	14 d	TEOS	TEAOH 40%

^aCódigo da amostra; ^bTemperatura de envelhecimento; ^cTempo de envelhecimento; ^dTemperatura de cristalização; ^eTempo de cristalização; ^fAgente direcionador de estrutura; ^gNC – Não Controlada.

3.2.2 Método de Mintova-BEA

A estrutura BEA foi sintetizada por um outro método descrito por Mintova et al. (2006) intitulado “*Variation of the Si/Al ratio in nanosized zeolite Beta crystals*” publicado na *Microporous and Mesoporous Materials* 90, pp. 237-245, 2006. Nesse trabalho os autores sintetizam a estrutura BEA com diferentes razões Si/Al e sem Al na estrutura.

Os reagentes utilizados foram TEOS (Aldrich, 98%) como fonte de sílica, Isopropóxido de alumínio (Aldrich, 99%), para as amostras que tinham Al, TEAOH (Aldrich, 40% em água) utilizado como direcionador de estrutura, NaOH (Synth, 99%) e água destilada. A síntese consistiu em pesar as quantidades adequadas de H₂O e NaOH, estes foram misturados sob agitação, em seguida foi adicionado TEAOH. A fonte de Al foi adicionada, permanecendo sob agitação até a sua completa dissolução. Decorrido isso, a fonte de sílica (TEOS) foi gotejada para que se obter-se a seguinte composição molar: 25 SiO₂ : x Al₂O₃ : 4,5 (TEA)₂O : 0,35 Na₂O : 295 H₂O : 4 EtOH. O valor de x foi variado em 0, 0,025, 0,05, 0,15, 0,25, 0,5 e 1. A mistura reacional permaneceu sob agitação a temperatura de 25 °C por 24 h e depois cristalizada em autoclaves de aço inox com copo interno de Teflon, a autoclave foi selada e colocada em estufa previamente aquecida a 140 °C. Depois de 5 dias a autoclave foi retirada da estufa e o sólido foi recuperado e lavado com ciclos de centrifugação a 10000 rpm, até que o pH estivesse em torno de 7. O sólido obtido foi seco em estufa a 80 °C por 12 h e seguiu para a caracterização. A Figura 48 mostra um esquema dessa síntese.

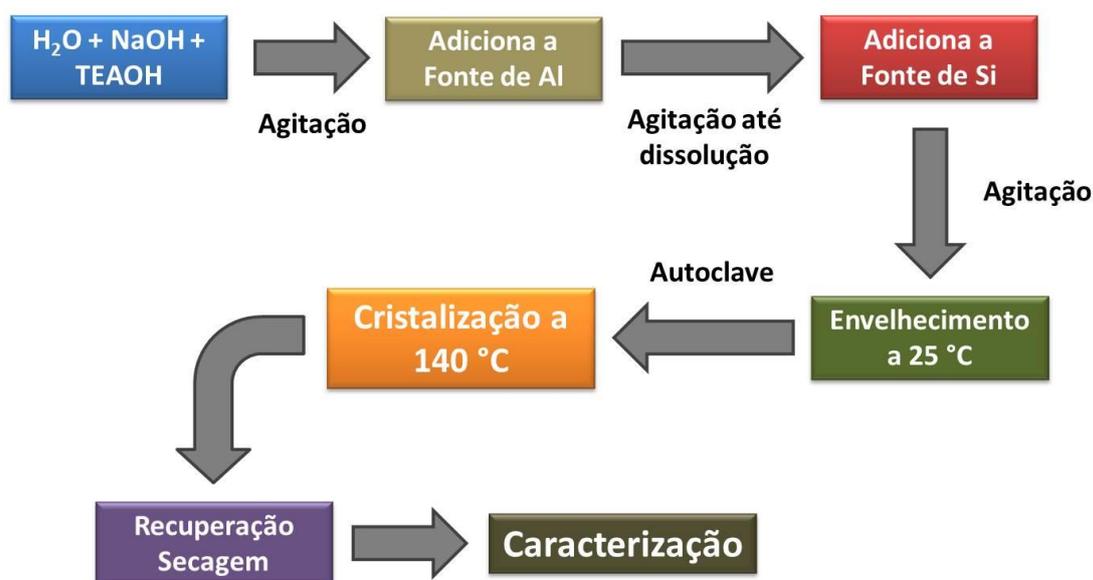


Figura 48 – Esquema da síntese do método de Mintova para estrutura BEA contendo Al.

A seguir está apresentado um resumo das condições utilizadas na síntese da BEA.

Quadro 3.3 – Resumo das condições de síntese das amostras com estrutura BEA obtidas pelo método de Mintova et al. (2006).

ID ^a	SiO ₂	Al ₂ O ₃	(TEA) ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	TE (°C) ^b	tE (h) ^c	TC (°C) ^d	tC ^e
MBEA-1	1	<u>0,02</u>	0,18	0,014	11,8	NC ^f	24	140	5d
MBEA-2	1	<u>0,01</u>	0,18	0,014	11,8	NC	24	140	5d
MBEA-3	1	<u>0,006</u>	0,18	0,014	11,8	NC	24	140	5d
MBEA-4	1	<u>0,002</u>	0,18	0,014	11,8	NC	24	140	5d
MBEA-6	1	<u>0,001</u>	0,18	0,014	11,8	NC	24	140	5d
MBEA-7	1	0	0,18	0,014	11,8	25	24	140	<u>5d</u>
MBEA-8	1	0	0,18	0,014	11,8	25	24	140	<u>11d</u>
MBEA-9	1	<u>0,04</u>	0,18	0,014	11,8	25	24	140	5d
MBEA-10	1	<u>0,006</u>	0,18	0,014	11,8	25	24	140	5d
MBEA-11	1	<u>0,002</u>	0,18	0,014	11,8	25	24	140	5d
MBEA-12	1	<u>0,001</u>	0,18	0,014	11,8	25	24	140	5d
MBEA-13	1	0,001	0,18	0,014	11,8	25	24	140	<u>1d</u>
MBEA-14	1	0,001	0,18	0,014	11,8	25	24	140	<u>2d</u>
MBEA-15	1	0,001	0,18	0,014	11,8	25	24	140	<u>3d</u>
MBEA-16	1	0,001	0,18	0,014	11,8	25	24	140	<u>4d</u>
MBEA-17	1	<u>0,0005</u>	0,18	0,014	11,8	25	24	140	5d
MBEA-18	1	0,001	0,18	0,014	11,8	25	24	140	<u>4,4d</u>
MBEA-19	1	0,001	0,18	0,014	11,8	25	24	140	<u>5d</u>
MBEA-20	1	<u>0,0005</u>	0,18	0,014	11,8	25	24	140	<u>1d</u>
MBEA-21	1	<u>0,0005</u>	0,18	0,014	11,8	25	24	140	<u>2d</u>
MBEA-22	1	<u>0,0005</u>	0,18	0,014	11,8	25	24	140	<u>3d</u>
MBEA-23	1	<u>0,0005</u>	0,18	0,014	11,8	25	24	140	<u>4d</u>
MBEA-24	1	0,0005	0,18	0,014	11,8	NC	24	140	5d
MBEA-25	1	0,0005	0,18	0,014	11,8	<u>25</u>	24	140	5d
MBEA-26	1	<u>0,02</u>	0,18	0,014	11,8	25	24	140	5d
MBEA-27	1	<u>0,001</u>	0,18	0,014	11,8	<u>45</u>	24	140	<u>1d</u>
MBEA-28	1	<u>0,001</u>	0,18	0,014	11,8	<u>45</u>	24	140	<u>2d</u>
MBEA-29	1	<u>0,001</u>	0,18	0,014	11,8	<u>45</u>	24	140	<u>3d</u>
MBEA-30	1	<u>0,001</u>	0,18	0,014	11,8	<u>45</u>	24	140	<u>4d</u>
MBEA-31	1	<u>0,001</u>	0,18	0,014	11,8	<u>45</u>	24	140	<u>5d</u>
MBEA-32	1	<u>0,001</u>	0,18	0,014	11,8	45	24	140	<u>1d</u>
MBEA-33	1	<u>0,001</u>	0,18	0,014	11,8	45	24	140	<u>2d</u>
MBEA-34	1	<u>0,02</u>	0,18	0,014	11,8	45	24	140	<u>1d</u>
MBEA-35	1	<u>0,02</u>	0,18	0,014	11,8	45	24	140	<u>2d</u>
MBEA-36	1	<u>0,02</u>	0,18	0,014	11,8	45	24	140	<u>1d</u>
MBEA-37	1	<u>0,02</u>	0,18	0,014	11,8	45	24	140	<u>2d</u>
MBEA-38	1	<u>0,02</u>	0,18	0,014	11,8	45	24	140	<u>3d</u>
MBEA-39	1	<u>0,02</u>	0,18	0,014	11,8	45	24	140	<u>4d</u>

^aCódigo da amostra; ^bTemperatura de envelhecimento; ^cTempo de envelhecimento; ^dTemperatura de cristalização; ^eTempo de cristalização; ^fNC – Não Controlada.

Quadro 3.3 – Continuação.

ID ^a	SiO ₂	Al ₂ O ₃	(TEA) ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	TE (°C) ^b	tE (h) ^c	TC (°C) ^d	tC ^e
MBEA-40	1	<u>0,02</u>	0,18	0,014	11,8	45	24	140	<u>5d</u>
MBEA-41	1	<u>0</u>	0,18	0,014	11,8	45	24	140	<u>5d</u>
MBEA-42	1	<u>0</u>	0,18	0,014	11,8	45	24	140	<u>11d</u>
MBEA-43	1	<u>0,02</u>	0,18	0,014	11,8	45	24	140	<u>2d</u>
MBEA-44	1	<u>0,01</u>	0,18	0,014	11,8	45	24	140	<u>2d</u>
MBEA-45	1	<u>0,002</u>	0,18	0,014	11,8	45	24	140	<u>2d</u>
MBEA-46	1	<u>0,02</u>	0,18	0,014	11,8	45	24	140	2d
MBEA-47	1	<u>0,01</u>	0,18	0,014	11,8	45	24	140	2d
MBEA-48	1	<u>0,002</u>	0,18	0,014	11,8	45	24	140	2d
MBEA-49	1	<u>0</u>	0,18	0,014	11,8	45	24	140	8d
MBEA-50	1	<u>0</u>	0,18	0,014	11,8	45	24	140	11d
MBEA-51	1	<u>0</u>	0,18	0,014	11,8	45	24	140	14d
MBEA-52	1	<u>0,04</u>	0,18	0,014	11,8	45	24	140	2d

^aCódigo da amostra; ^bTemperatura de envelhecimento; ^cTempo de envelhecimento; ^dTemperatura de cristalização; ^eTempo de cristalização; ^fNC – Não Controlada.

3.3 Síntese da estrutura MTW

A estrutura MTW foi sintetizada usando o método descrito por Gopal et al. (2001) na publicação intitulada “*Synthesis of Al-rich ZSM-12 using TEOH as template*” publicado na *Microporous and Mesoporous Materials* 49, pp. 149-156, 2001. Essa metodologia foi escolhida principalmente por usar TEOH como direcionador e isso possibilitaria avaliar o efeito da estrutura BEA e MTW contendo o mesmo composto orgânico na etapa catalítica.

Para a síntese, foi usado TEOH (Aldrich, 40% em água) utilizado como direcionador de estrutura, LUDOX HS 30 (Aldrich, 30% em água) como fonte de sílica, aluminato de sódio (Riedel de Haen, 54% Al₂O₃ : 41% Na₂O : 5% H₂O) como fonte de alumina e água destilada. A preparação da mistura reacional consistiu em misturar as quantidades adequadas de água e TEOH seguido da adição do aluminato de sódio. Essa mistura permaneceu sob agitação até a formação de uma solução límpida. Decorrida essa etapa a fonte de sílica foi gotejada para a obtenção da seguinte composição molar: x Al₂O₃ : 80 SiO₂ : 12,7 TEOH : 1040 H₂O. A razão Si/Al foi variada para a obtenção de amostras com diferentes composições, sendo o valor de x modificado para 3,2, 1,6, 0,8, 0,5, 0,33 e 0,16. Depois de preparada, a mistura reacional permaneceu sob agitação por 15 min e em seguida foi transferida para a autoclave e colocada em estufa previamente aquecida a 160 °C. Após 6 dias

a autoclave foi resfriada, o sólido foi recuperado por filtração, levado até pH próximo a 7 e seco em estufa a 80 °C por 12 h. A Figura 49 mostra um esquema dessa síntese.

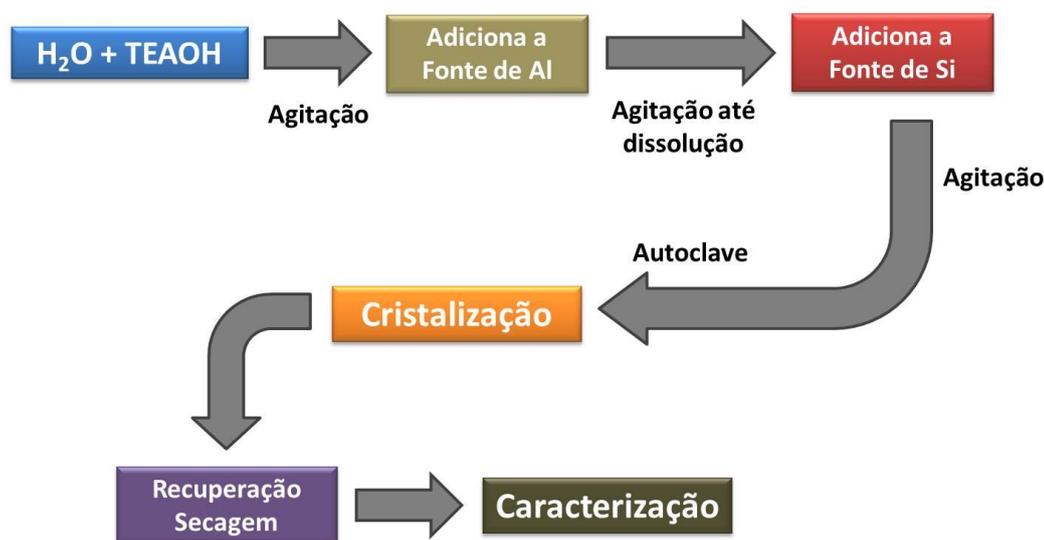


Figura 49 – Esquema da síntese da MTW pelo método de Gopal et al. (2001).

Também foram realizadas sínteses usando organossilano como segundo direcionador de estrutura, geralmente utilizada para geração de uma porosidade secundária. A metodologia foi baseada na descrita por Gopal et al. (2001) e o procedimento é idêntico ao descrito por Carvalho (2013). A modificação em relação a síntese de Gopal et al. (2001) está na adição do organossilano TPOAC (3-(trimethoxysilyl)propyl-octadecyl dimethylammonium chloride) (Aldrich, 72 % em metanol) depois de preparada a mistura reacional. Após a adição, a mistura reacional resultante permaneceu sob agitação por 15 min. Em seguida foi transferida para autoclave e colocada em estufa previamente aquecida a 160 °C, permanecendo nessa temperatura por 6 dias. Decorrido esse tempo a autoclave foi resfriada, o sólido foi recuperado por filtração, levado até pH próximo a 7 e seco em estufa a 80 °C por 12 h. Dois teores de organossilano foram investigados, 3 e 6 % molar da quantidade de mols de SiO₂ da composição da mistura reacional. As composições de 3 e 6 % são: x Al₂O₃ : 80 SiO₂ : 12,7 TEAOH : 1040 H₂O : 2,4 TPOAC e x Al₂O₃ : 80 SiO₂ : 12,7 TEAOH : 1040 H₂O : 4,8 TPOAC, respectivamente. Assim como para a síntese sem organossilano a razão Si/Al foi variada para os mesmos valores. A Figura 50 mostra um esquema dessa síntese.

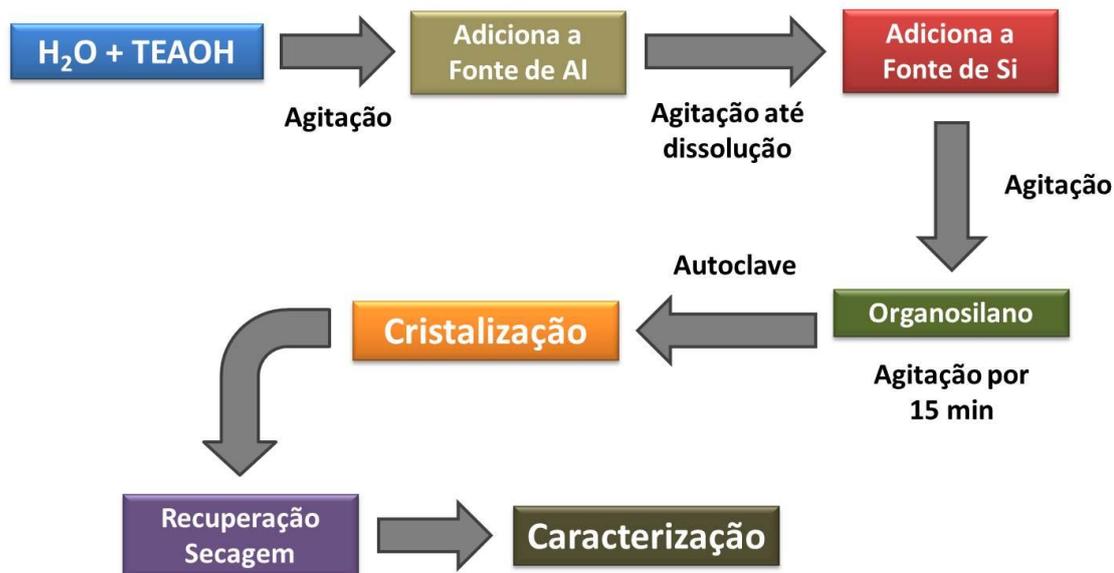


Figura 50 – Esquema da síntese da estrutura MTW contendo organossilano.

A seguir estão apresentadas um resumo das condições utilizadas na síntese da MTW.

Quadro 3.4 – Resumo das condições das amostras com estrutura MTW sintetizadas nesse trabalho.

ID ^a	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TEAOH	H ₂ O	TPOAC ^b	TC (°C) ^c	tC ^d
MTW-12.5	80	<u>3,2</u>	12,7	1040	0	160	6d
MTW-25	80	<u>1,6</u>	12,7	1040	0	160	6d
MTW-50	80	<u>0,8</u>	12,7	1040	0	160	6d
MTW-80	80	<u>0,5</u>	12,7	1040	0	160	6d
MTW-120	80	<u>0,333</u>	12,7	1040	0	160	6d
MTW-250	80	<u>0,16</u>	12,7	1040	0	160	6d
MTW-12.5-3%	80	<u>3,2</u>	12,7	1040	<u>2,5</u>	160	6d
MTW-25-3%	80	<u>1,6</u>	12,7	1040	<u>2,5</u>	160	6d
MTW-50-3%	80	<u>0,8</u>	12,7	1040	<u>2,5</u>	160	6d
MTW-80-3%	80	<u>0,5</u>	12,7	1040	<u>2,5</u>	160	6d
MTW-120-3%	80	<u>0,333</u>	12,7	1040	<u>2,5</u>	160	6d
MTW-12.5-6%	80	<u>3,2</u>	12,7	1040	<u>5,0</u>	160	6d
MTW-25-6%	80	<u>1,6</u>	12,7	1040	<u>5,0</u>	160	6d
MTW-50-6%	80	<u>0,8</u>	12,7	1040	<u>5,0</u>	160	6d
MTW-80-6%	80	<u>0,5</u>	12,7	1040	<u>5,0</u>	160	6d
MTW-120-6%	80	<u>0,333</u>	12,7	1040	<u>5,0</u>	160	6d

^aCódigo da amostra; ^b3-(trimethoxysilyl) propyl-hexadecyl dimethylammonium chloride; ^cTemperatura de cristalização; ^dTempo de cristalização.

3.4 Caracterização

3.4.1 Difração de Raios X

Os difratogramas de Raios X foram obtidos pelo método do pó em um difratômetro Rigaku (Multiflex) com tubo de Cu e filtro de Ni operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,1542$ nm). A velocidade do goniômetro utilizada foi de $2^\circ 2\theta.\text{min}^{-1}$, passo de $0,02^\circ$ e com variação do ângulo na faixa de 5 a 50° (2θ), essa condição de análise foi utilizada para a identificação e verificação da formação da fase zeolítica desejada. A determinação da posição dos picos de difração foi realizada submetendo a amostra, contendo 10% m/m de Si metálico misturado a amostra, a uma varredura em “step scan” com um passo de $0,02^\circ$, sendo contados 5 s em cada ponto coletado. Para o cálculo do diâmetro médio de domínio cristalográfico para um plano hkl foi utilizada a equação de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde:

K = Constante ($0,9$; assumindo dispersão esférica).

λ = Comprimento de onda da fonte de Raios X.

θ = Ângulo de Bragg do plano de difração.

$\beta = [(L_{\text{OBS}})^2 - (L_{\text{PAD}})^2]^{0,5}$ (parâmetro empírico) onde:

L_{OBS} = Largura a meia altura do pico de difração da amostra

L_{PAD} = Largura a meia altura do pico de difração mais intenso do silício metálico.

O diâmetro do domínio cristalográfico foi calculado usando os picos referentes aos planos (501) para estrutura MFI, (302) para estrutura BEA e (310) para estrutura MTW.

3.4.2 Cristalinidade Relativa (%)

A determinação da cristalinidade das amostras sintetizadas foi realizada utilizando a equação abaixo:

$$CR (\%) = \frac{I_{OBS}}{I_{PAD}} \times 100 \quad \text{Equação 4.2}$$

Onde:

I_{OBS} = Intensidade do pico de difração da amostra.

I_{PAD} = Intensidade do pico de difração da amostra com maior intensidade.

Para as amostras com estrutura BEA foi usado o pico referente ao plano (302), para as amostras com estrutura MFI foi usado o plano (501) e para estrutura MTW o plano (310).

3.4.3 Fisissorção de Nitrogênio

A fisissorção de nitrogênio foi utilizada para a determinação do volume de microporos e área externa das amostras sintetizadas. As medidas foram realizadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (-196 °C) em um equipamento da Micromeritics ASAP 2020. A amostra foi acondicionada no porta-amostra e tratada sob vácuo à temperatura de 100 °C por 2 h, para eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos. A área externa foi determinada utilizando o método t-plot.

A determinação do diâmetro médio de partícula da estrutura BEA foi realizada utilizando a equação abaixo (PETUSHKOV et al., 2011):

$$D_{Ext} = \frac{3252}{S_{Ext}} \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde:

D_{Ext} é o diâmetro em nm assumindo forma esférica.

S_{Ext} é a área externa em m²/g obtida por fisissorção de nitrogênio.

Para as amostras com estrutura MFI a determinação do diâmetro de partícula foi realizado utilizando a equação abaixo (SONG et al., 2004):

$$D_{Ext} = \frac{3216}{S_{Ext}} \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde:

D_{Ext} é o diâmetro em nm assumindo forma esférica.

S_{Ext} é a área externa em m²/g obtida por fisissorção de nitrogênio.

3.4.4 Rendimento

O rendimento do sólido obtido foi calculado considerando a massa total da mistura e quanto foi recuperado em sólido após a síntese.

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{Massa de Sólido Obtido}}{\text{Massa Total da Mistura Reacional}} \times 100 \quad \text{Equação 3.5}$$

3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com a finalidade de verificar a morfologia e distribuição de tamanho de partícula. Para a preparação das amostras foram utilizados cerca de 20 mg da zeólita, dispersos em acetona e submetidos ao ultrassom durante 60 min. Em seguida foram colocadas algumas gotas do sobrenadante sobre um porta-amostra de alumínio até se observar a deposição do sólido, esperou-se a completa evaporação do solvente para que as amostras pudessem ser analisadas. A análise foi realizada em um microscópio eletrônico da marca FEI MagellanTM 400L, o equipamento foi operado em 2 kV e usou-se o detector TLD. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutura (LCE – DEMA).

3.4.6 Análise Química (EDS)

As amostras foram analisadas por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para a determinação da composição química. As análises foram realizadas em um microscópio de varredura da marca FEI modelo Inspect S 50. As amostras foram depositadas em fitas de carbono e em seguida levadas ao microscópio para serem analisadas, foram feitas 5 medições em diferentes regiões de cada amostra, sendo a média entre esses valores o valor apresentado nos resultados. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutura (LCE – DEMA).

3.4.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas em um equipamento TECNAI G² F20 operando em 200 kV. A mostra foi dispersa em metanol, submetida ao ultrassom por 2 h, o sobrenadante dessa dispersão foi gotejado em grades de Cu apropriadas para a análise. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutura (LCE – DEMA).

3.4.8 ²⁹Si Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os resultados de Ressonância Magnética Nuclear (NMR-HPDEC) de ²⁹Si foram obtidos em um espectrômetro da marca Bruker 400 Avance + (400MHz) usando rotor de 4 mm e uma frequência de rotação para ²⁹Si de 10 kHz. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química da UNICAMP.

3.4.9 Análise Térmica (TG/DTA)

Os resultados de análise térmica (TG/DTA) foram obtidos em um equipamento da marca Shimadzu modelo DTG-60. As amostras foram analisadas sob uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar sob um fluxo de 50mL/min até a temperatura de 850 °C.

3.4.10 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)

As análises de espectroscopia de fotoelétrons de raios X foram realizadas usando um espectrômetro UNI-SPECS UHV. Foi usada a linha do Mg K α ($h\nu = 1253.6$ eV) e a energia de passe do analisador foi ajustada para 10 eV. Nos espectros, o fundo inelástico do C1s, Al2p, N1s, Na1s, O1s e Si2p foram subtraídos do nível do núcleo usando o método de Shirley. As energias de ligação foram corrigidas usando componente de hidrocarboneto

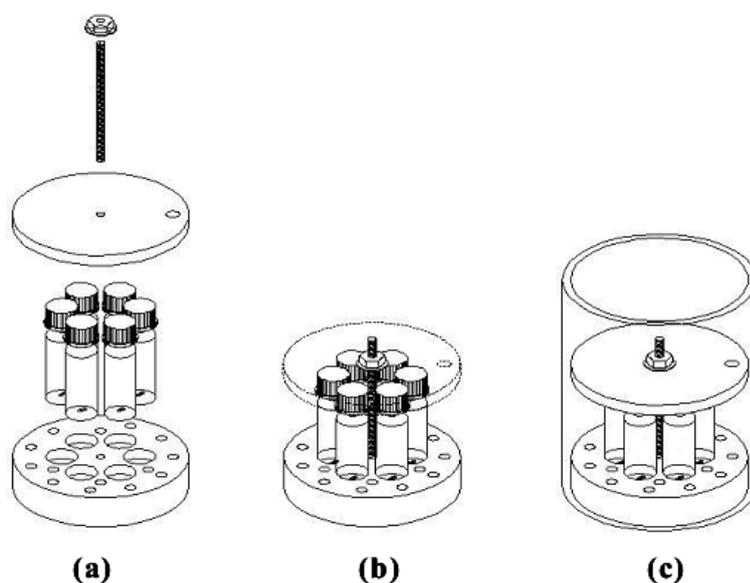


Figura 51 – Sistema composto por seis vias. (a) e (b) Sistema sendo montado e (c) colocado em banho termostático (MARTINS, 2008b).

Para os testes cinéticos e de reuso foi utilizado o sistema apresentado na Figura 52, foram utilizados 500 mg de catalisador sendo mantida as proporções dos reagentes e do solvente, apresentadas anteriormente. Tolueno foi usado como solvente na etapa inicial sendo variado o tipo de solvente em outra etapa desse trabalho.

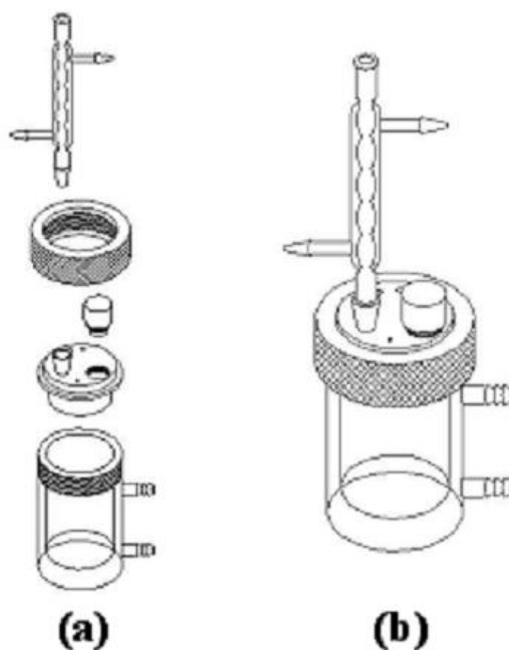


Figura 52 – Reator de reuso sendo montado em (a) e com condensador acoplado em (b) (MARTINS, 2008b).

Capítulo 4

4. Resultados e Discussão

4.1 Síntese da estrutura MFI

4.1.1 Síntese da MFI pelos métodos de Watanabe e Mintova

Na Figura 53 estão apresentados os difratogramas das amostras sintetizadas pelos métodos de Watanabe e Mintova.

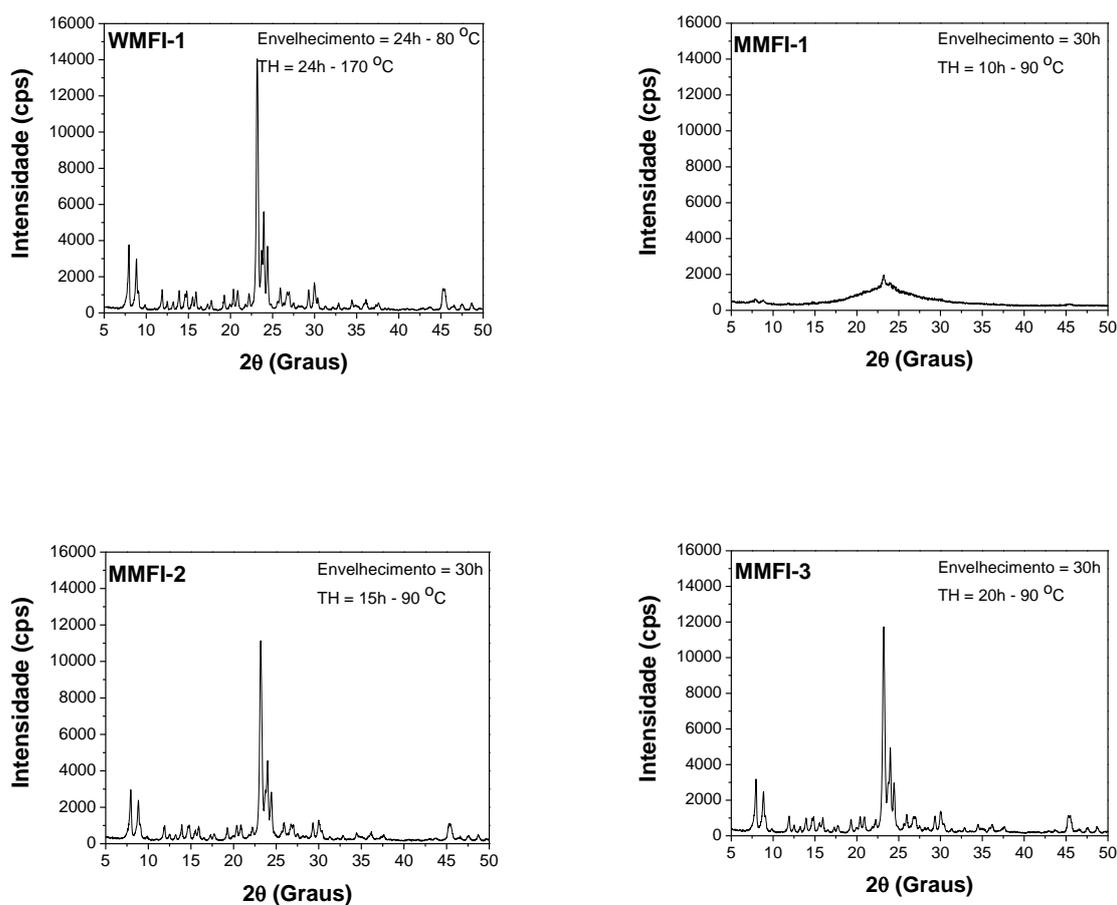


Figura 53 – DRX das amostras sintetizadas pelo método de Mintova com diferentes tempos de cristalização e pelo método de Watanabe.

Para todas as 4 amostras foi observado um padrão de difração típico da estrutura MFI, confirmando a formação da silicalita-1. A amostra MMFI-1, sintetizada com 10 h de tratamento hidrotérmico apresenta o difratograma com menor intensidade em comparação as demais amostras. O perfil de DRX obtido é muito parecido com o que foi obtido por Mintova e Valtchev (2002), mostrando assim que a síntese foi bem sucedida. As amostras MMFI-2, MMFI-3 e WMFI-1 apresentam elevada cristalinidade, nos dois primeiros casos isso se deve ao maior tempo de cristalização (15 e 20 h) e no último caso está provavelmente relacionado a realização da etapa de envelhecimento em uma temperatura mais elevada (80 °C) e também a cristalização, que foi feita a 170 °C.

A partir dos difratogramas foram calculados os valores de cristalinidade relativa, os dados estão apresentados na Figura 54.

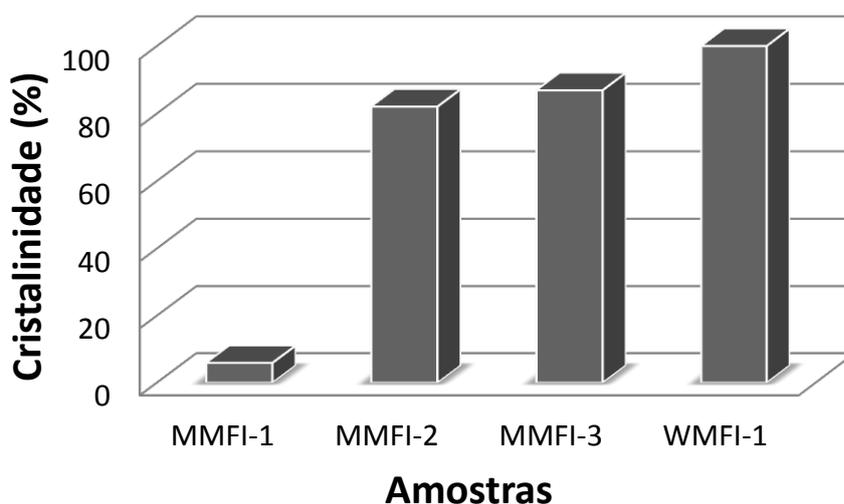


Figura 54 – Cristalinidade para as amostras sintetizadas pelos métodos de Mintova e Watanabe.

O aumento do tempo de tratamento hidrotérmico favoreceu a melhor cristalização das amostras sintetizadas pelo método de Mintova, assim a cristalinidade aumenta com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico.

As amostras foram caracterizadas por fisissorção de nitrogênio e os resultados estão apresentados na Figura 55. As isotermas das três amostras apresentam um perfil do tipo III segundo a classificação da IUPAC. Nesse caso, esse tipo de isoterma se caracteriza por um processo de adsorção em uma superfície que tem pouca afinidade pelo adsorbato em um sólido não poroso ou provavelmente macroporoso (CONDON, 2006). É importante salientar que o sólido foi analisado tal como sintetizado, ou seja, com os microporos ocluídos pelo direcionador de estrutura, diante disso, não são observadas a baixa pressão grandes

quantidades adsorvidas, características de materiais microporosos. As amostras MMFI-1, MMFI-2 e MMFI-3 possuem área externa de 109, 40 e 39 m²/g, respectivamente. Mesmo com baixa cristalinidade a amostra MMFI-1 possui uma grande superfície externa disponível para adsorção.

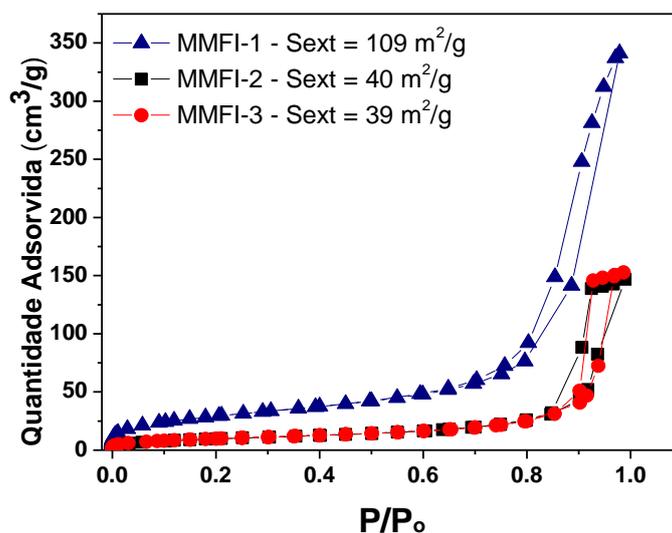


Figura 55 – Isotermas de fisissorção de nitrogênio para as amostras MMFI-1, MMFI-2 e MMFI-3.

A amostra WMFI-1 também foi caracterizada por fisissorção de nitrogênio, o resultado dessa análise está apresentado na Figura 56.

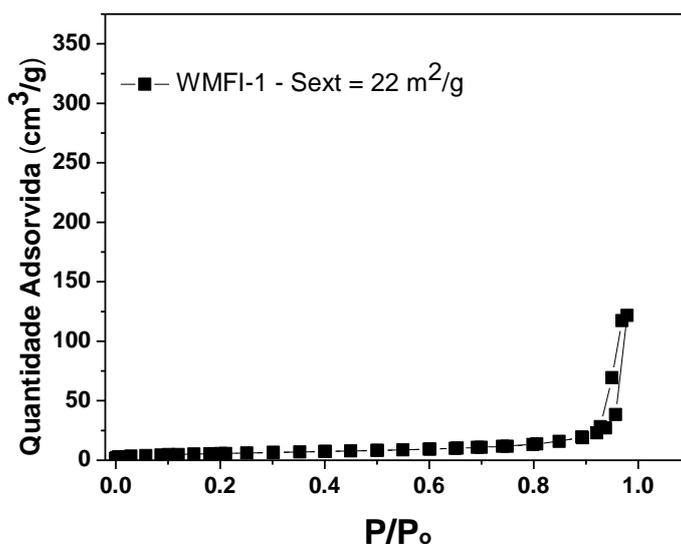


Figura 56 – Isotermas de fisissorção de nitrogênio para a amostra WMFI-1.

Pode-se observar que a isoterma apresenta um perfil típico do tipo III assim como as amostras sintetizadas pelo método de Mintova, entretanto, a capacidade de adsorção é menor quanto comparada as amostras obtidas pelo outro método. Isso fica evidente no valor da área externa obtido pelo método *t*-plot ($22 \text{ m}^2/\text{g}$).

Song et al. (2004) utilizou a área externa para medir o tamanho das partículas da silicalita-1, os resultados calculados para série de amostras está apresentado na Figura 57.

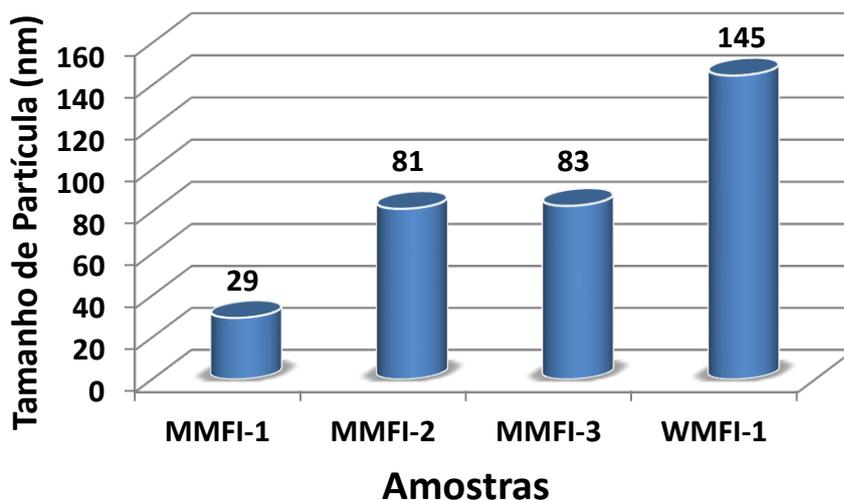


Figura 57 – Diâmetros de partícula obtidos por fisissorção de nitrogênio usando a equação proposta por Song et al. (2004).

Assim como observado para a cristalinidade, o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico favoreceu o crescimento das partículas das amostras obtidas pelo método de Mintova. A amostra WMFI-1, de maior cristalinidade, apresentou o maior tamanho de partícula, 145 nm.

Esta série de amostras foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados podem ser vistos na Figura 58. A amostra WMFI-1 foi a que apresentou maior tamanho dentre a série com estrutura MFI, isso se deve provavelmente a maior temperatura de envelhecimento e cristalização, como também ao maior tempo de tratamento hidrotérmico. Para a amostra MMFI-1 pode-se observar pequenas partículas com tamanhos menores do que 50 nm, entretanto sem uma morfologia muito definida. Devido a grande heterogeneidade da amostra, a medição precisa das partículas fica dificultada, assim só um tamanho aproximado pode ser estimado. As amostras MMFI-2 e MMFI-3 apresentaram morfologia semelhante com pequenas diferenças nos tamanhos médios de partículas. É provável que o crescimento das partículas ocorra por agregação entre os cristais menores, em 10 h de cristalização (MMFI-1) tem-se partículas muito pequenas. Com o aumento do tempo

de cristalização para 15 h são observados aglomerados maiores, mas pode-se observar que essas partículas são agregados de cristais menores, e com o aumento do tempo de cristalização para 20 h esses pequenos cristais parecem ficar menos perceptíveis.

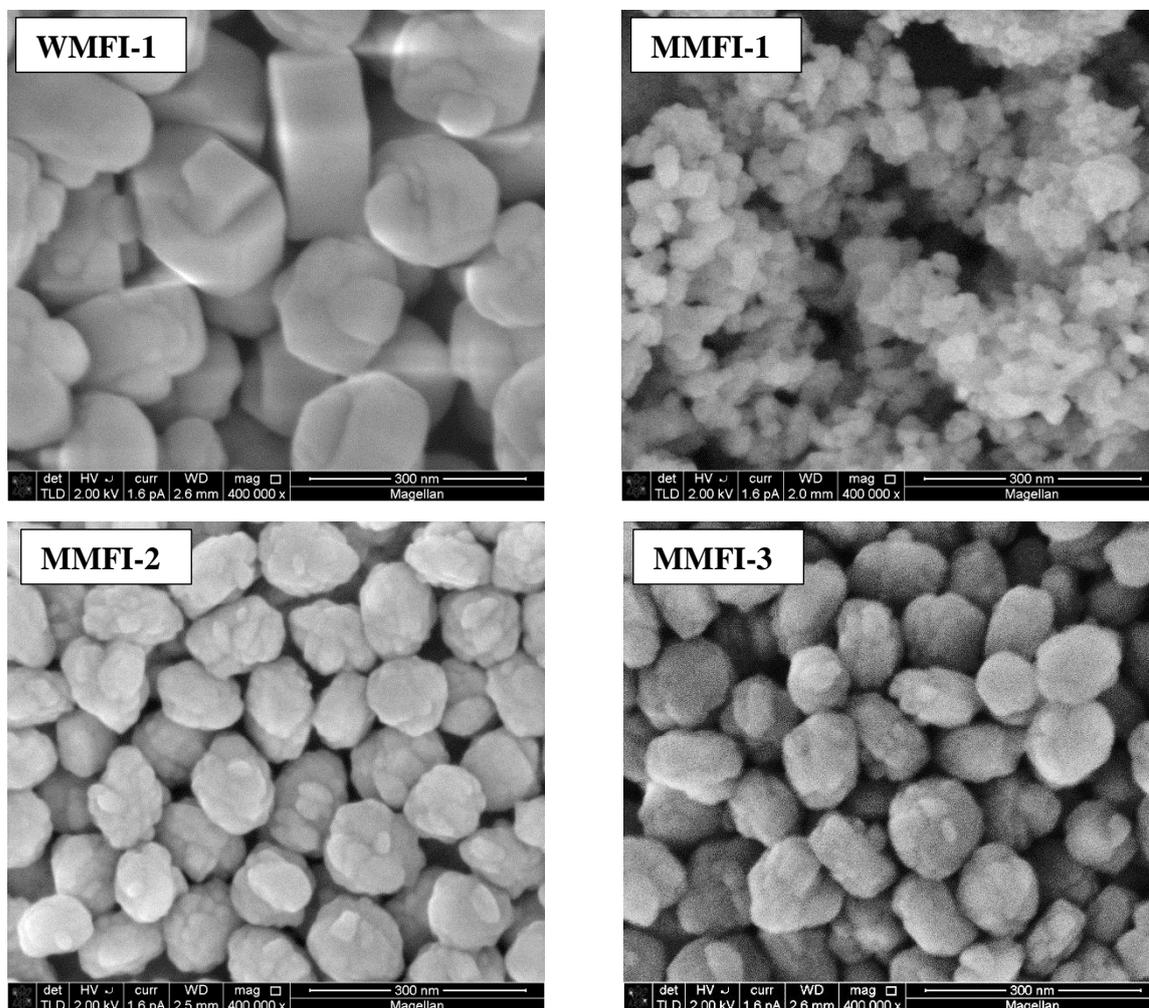


Figura 58 – MEV para as amostra WMFI-1, MMFI-1, MMFI-2 e MMFI-3.

A amostra MMFI-2 apresenta uma distribuição de tamanho que variou de 60 até em torno de 140 nm. O valor da média obtida entre mais de 100 medições de diferentes partículas foi de 99 nm, esse valor é próximo ao estimado por fisissorção de nitrogênio (81,3 nm). A MMFI-3 apresentou tamanhos de partícula maiores do que a amostra MMFI-2, a variação foi de 75 até em torno de 130 nm com valor de média igual a 112 nm, esse valor é maior do obtido por fisissorção de nitrogênio (82,7 nm), entretanto, observamos que essas partículas são aglomerados de cristais menores. Dessa série de amostras a WMFI-1 foi a que apresentou os maiores tamanhos, o valor da média foi igual a 174 nm, apresentado uma diferença em relação ao valor determinado por fisissorção de nitrogênio (144,6 nm). As diferenças entre os tamanhos estimados por fisissorção de nitrogênio e por MEV apresentaram valores entre 20 e

30 nm uma em relação a outra. A síntese pelo método de Watanabe foi abandonada devido ao baixo valor de área externa e aos maiores tamanhos de partícula.

A amostra MFI-1 foi que apresentou o maior valor de área externa, parâmetro muito importante devido acessibilidade dos reagentes aos sítios catalíticos. Diante disso, buscou-se melhorar a organização estrutural desse material sem aumentar o tamanho dos cristais, o que pode reduzir significativamente a área externa. Para isso, foram realizadas sínteses com um menor teor de H₂O (18 mols) na mistura reacional, fator que contribui para diminuição do tamanho (TSAY e CHIANG, 1998), e variando o tempo de envelhecimento antes da cristalização (ČIŽMEK et al., 1997; LI et al., 2001). Os difratogramas dessas amostras estão apresentados na Figura 59.

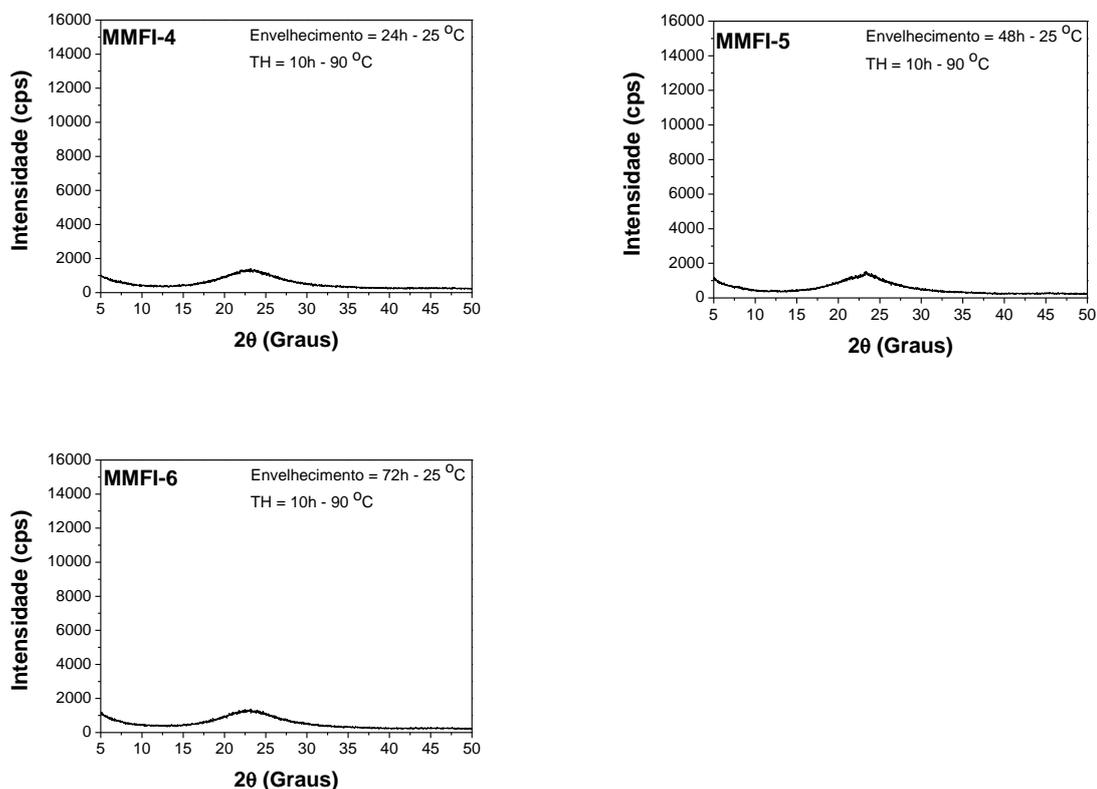


Figura 59 – Difratogramas de Raios X para as amostra sintetizadas com menor teor de H₂O (18 mols) variando o tempo de envelhecimento.

Pode-se observar nos DRX da Figura 59 que não houve a formação de material cristalino para essa série de amostras. A não cristalização da fase zeolítica pode estar relacionada a variação do teor de H₂O na mistura reacional, com a diminuição da quantidade de água o pH do meio aumenta, pois a razão OH/SiO₂ não foi alterada, assim a solubilidade

do silicato também aumenta, e pode ter dificultado a cristalização. Para que ocorra a cristalização com o menor teor de água é necessário um tempo e uma temperatura de cristalização maior. A Figura 60 mostra os difratogramas de raios X das amostras MMFI-7 e MMFI-8, sintetizadas com 18 mols de H₂O, diferentes tempos de envelhecimento e cristalizadas a 120 °C por 15 h. Pode-se observar que para as duas amostras que o padrão típico da estrutura MFI foi obtido, sem a presença de contaminações. Esse resultado mostra que para que pudesse ser obtido material cristalino, com uma quantidade menor de água na mistura reacional, foi necessário aumentar a temperatura de síntese para favorecer a cristalização. É possível observar também, que o envelhecimento contribuiu para a diminuição da intensidade dos picos de difração (Figura 60), essa queda na intensidade está relacionada a diminuição do tamanho dos cristais, onde a largura a meia altura do pico de difração da amostra MMFI-7 é de 0,264 e da amostra MMFI-8 é de 0,286. Esse aumento na largura do pico de difração sugere que o aumento do tempo de envelhecimento favoreceu a diminuição dos cristais. Apesar de ter sido obtida, para os dois casos, a fase desejada, essa condição de síntese com uma temperatura mais elevada favorece o crescimento dos cristais e, conseqüentemente, diminui a área externa.

Foi sintetizada também uma amostra com composição idêntica, submetida a 24 h de envelhecimento e cristalização por 15 h a 120 °C, entretanto, não houve a precipitação de sólido após o tratamento hidrotérmico. Isso mostra que é necessário um tempo de envelhecimento superior a 30 h (tempo utilizado na referência usada na síntese) para que se possam obter produtos cristalinos.

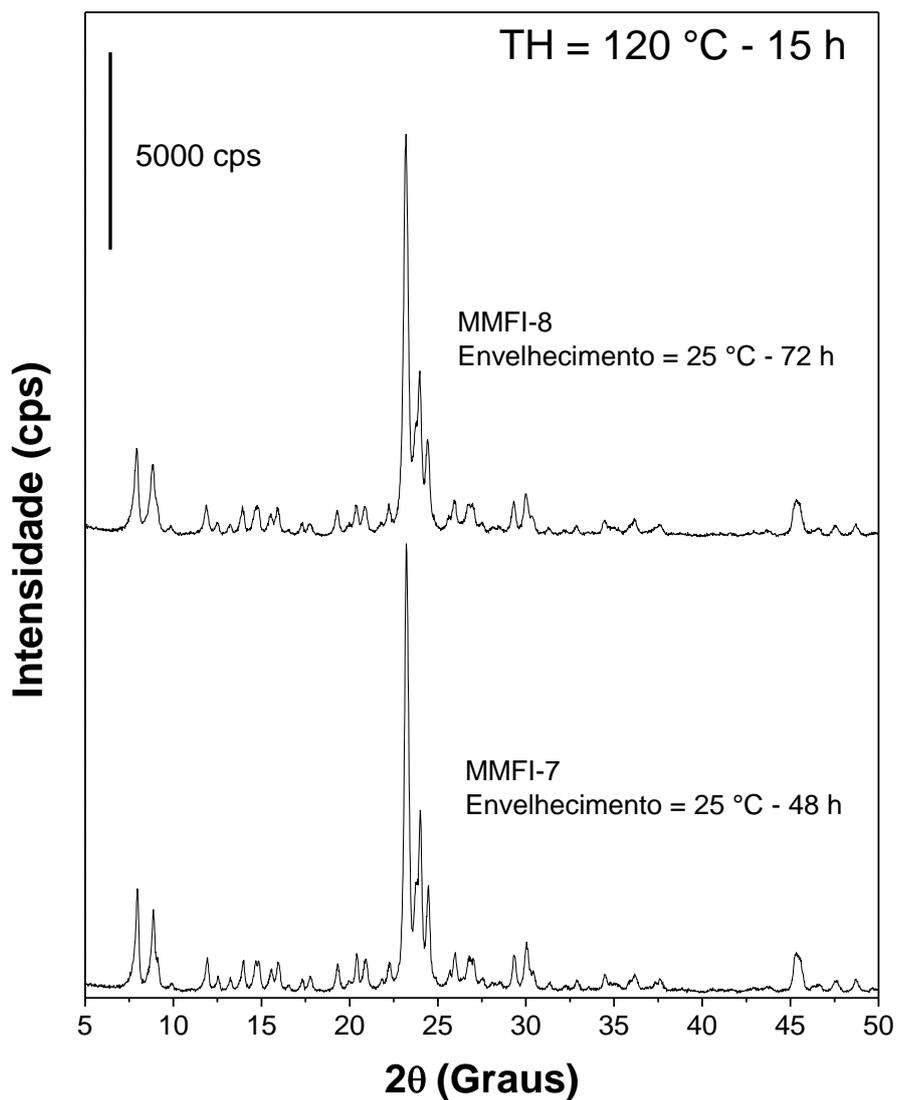


Figura 60 – Difratomogramas de Raios X para as amostra MMFI-7 e MMFI-8 sintetizadas com menor teor de H₂O (18 mols), variando o tempo de envelhecimento e cristalizadas a 120 °C por 15 h.

Na Figura 61 estão apresentadas as isotermas de fisissorção das amostra MMFI-7 e MMFI-8.

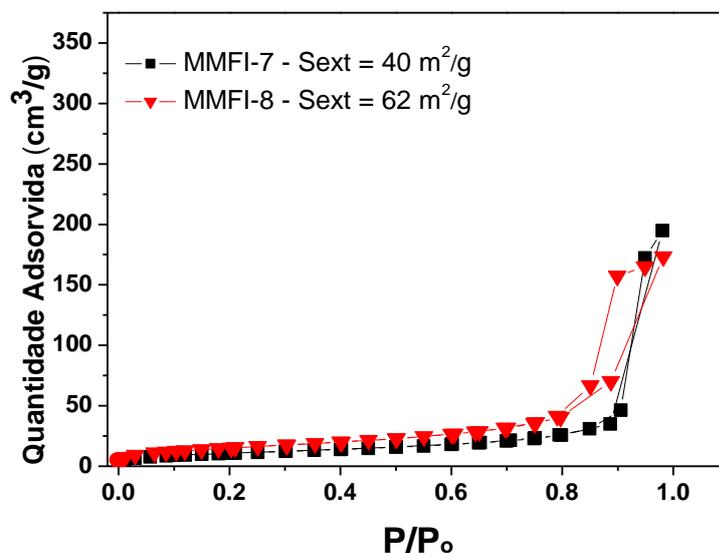


Figura 61 – Isotermas de fisissorção de N₂ para as amostras MMFI-7 e MMFI-8 sintetizadas com menor teor de H₂O (18 mols), variando o tempo de envelhecimento e cristalizadas a 120 °C por 15 h.

As isotermas das duas amostras apresentam um perfil do tipo III segundo a classificação da IUPAC. As amostras foram analisadas tal como sintetizadas, ou seja, com os microporos ocluídos pelo direcionador de estrutura, diante disso, não são observadas, a baixa pressão, grandes quantidades adsorvidas, características de materiais microporosos. As amostras MMFI-7 e MMFI-8 apresentaram área externa de 40 e 62 m²/g, respectivamente. Esses valores de área externa correspondem a partículas de 79 e 52 nm, respectivamente, medidos por fisissorção de N₂ usando a Equação 3.4.

As amostras MMFI-7 e MMFI-8 foram caracterizadas por MEV e as micrografias estão apresentadas na Figura 62. Pode-se observar uma morfologia muito semelhante as amostras MMFI-2 e MMFI-3, entretanto, a amostra MMFI-8 apresenta um tamanho de partícula menor. A amostra MMFI-7 apresenta um tamanho médio de 81 nm observado por MEV, esse resultado é muito próximo ao obtido por fisissorção de N₂ (79 nm). Para a amostra MMFI-8 o resultado de tamanho médio obtido por MEV (52 nm) foi semelhante ao determinado por fisissorção de N₂ (52 nm), mostrando que a superfície está disponível para adsorção.

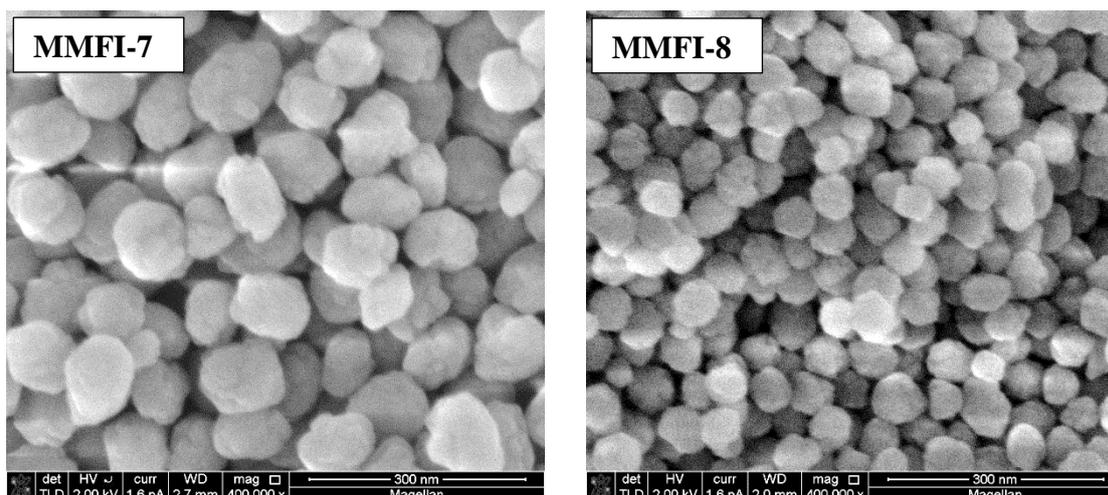


Figura 62 – MEV para as amostra MMFI-7 e MMFI-8 sintetizadas com menor teor de H₂O (18 mols), variando o tempo de envelhecimento e cristalizadas a 120 °C por 15 h.

O menor tamanho da amostra MMFI-8 pode estar relacionado ao maior tempo de envelhecimento da mistura reacional, favorecendo uma maior taxa de nucleação e diminuindo o tamanho dos cristais. É importante salientar que a temperatura de síntese foi de 120 °C, sendo que a estrutura MFI já havia sido obtida com temperatura de 90 °C, isso mostra que o envelhecimento tem um efeito bastante pronunciado na diminuição do tamanho dos cristais.

Realizou-se uma nova síntese com teor de água igual a 31,5 mols, tempo de envelhecimento de 24 h e tratamento hidrotérmico a 90 °C por 15 h. A Figura 63 mostra o difratograma de raios X dessa amostra (MMFI-9). A fase MFI foi obtida sem a presença de contaminações e com elevada cristalinidade. Isso mostra que o teor de H₂O na mistura reacional altera sensivelmente a cinética de cristalização. Com 18 mols de H₂O, cristalizado a 90 °C por 10 h, não foram obtidos produtos cristalinos. Nessa composição, só foram observados produtos cristalinos quando a temperatura foi alterada para 120 °C. Mudando a quantidade de mols de água para 31,5, a cristalização torna-se mais favorável, sendo preciso um tempo menor e uma temperatura de cristalização mais amena para a formação da estrutura.

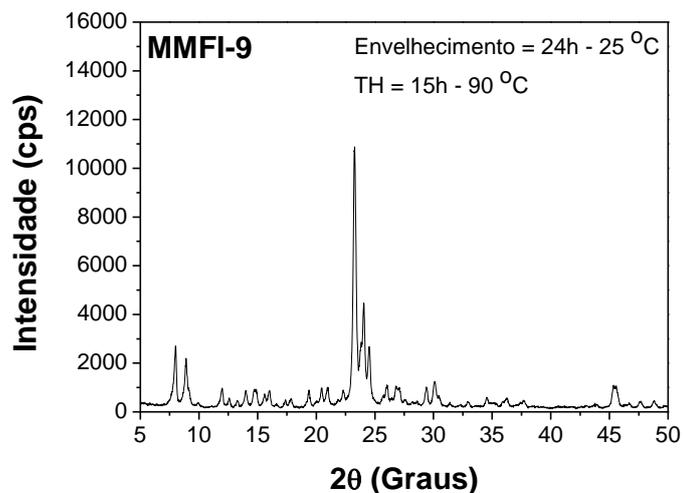


Figura 63 – Difratoograma de raios X para a amostra MMFI-9.

Diante disso, a quantidade de H₂O na mistura reacional foi mantida em 31,5 mols, passou-se a realizar envelhecimento com tempos superiores a 48 h e a temperatura de cristalização foi inferior a 120 °C. Foram realizadas duas sínteses variando o tempo de envelhecimento, o teor de H₂O foi de 31,5 mols e a temperatura de cristalização foi de 90 °C. Os difratogramas dessas amostras estão apresentados na Figura 64. Os resultados mostram que foram obtidos padrões de difração característicos da estrutura MFI, evidenciando a formação da fase cristalina sem a presença de contaminantes.

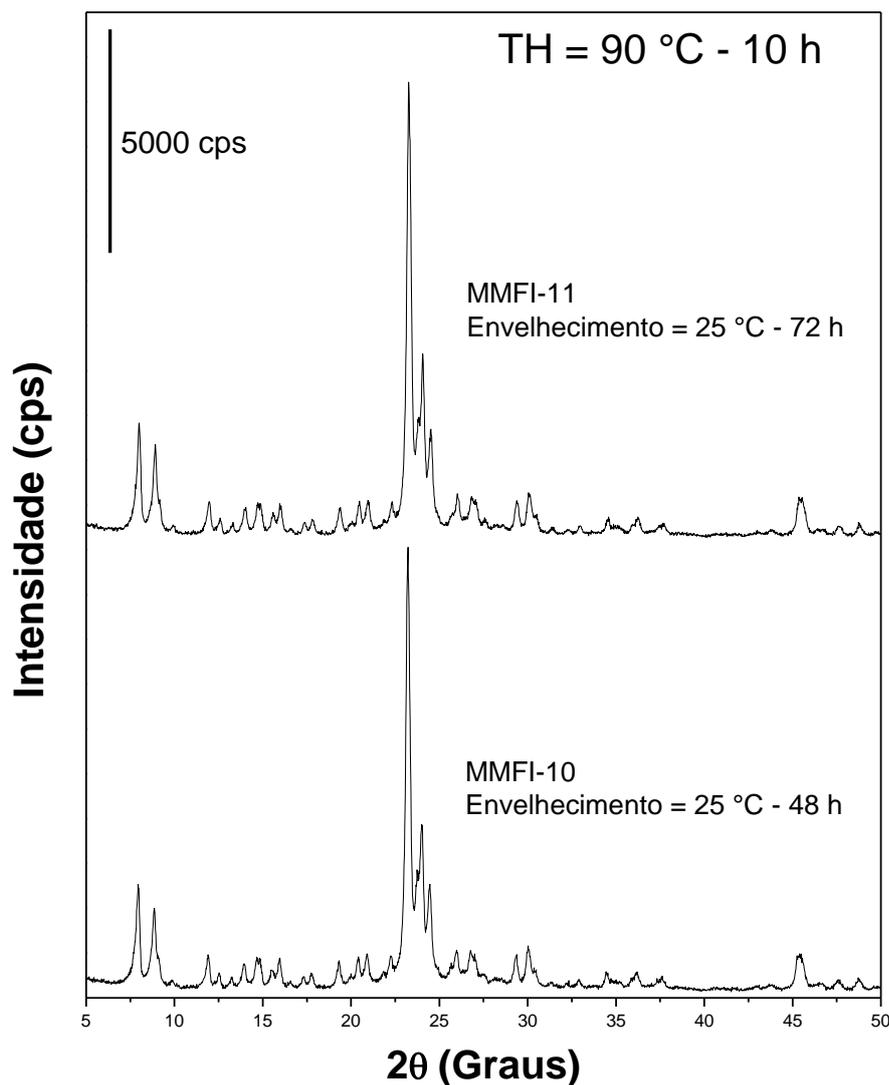


Figura 64 – Difratogramas de Raios X para as amostras MMFI-10 e MMFI-11 sintetizadas com 31,5 mols de H₂O, variando o tempo de envelhecimento e cristalizadas a 90 °C por 10 h.

As intensidades dos picos de difração são menores dos que os das amostras obtidas a 120 °C, isso pode ser observado na Figura 65 onde estão comparados os valores de cristalinidade relativa. Diferente do que foi observado para as amostra sintetizadas a 120 °C (MMFI-7 e 8) o envelhecimento não teve um ação tão pronunciada para as amostras obtidas a 90 °C.

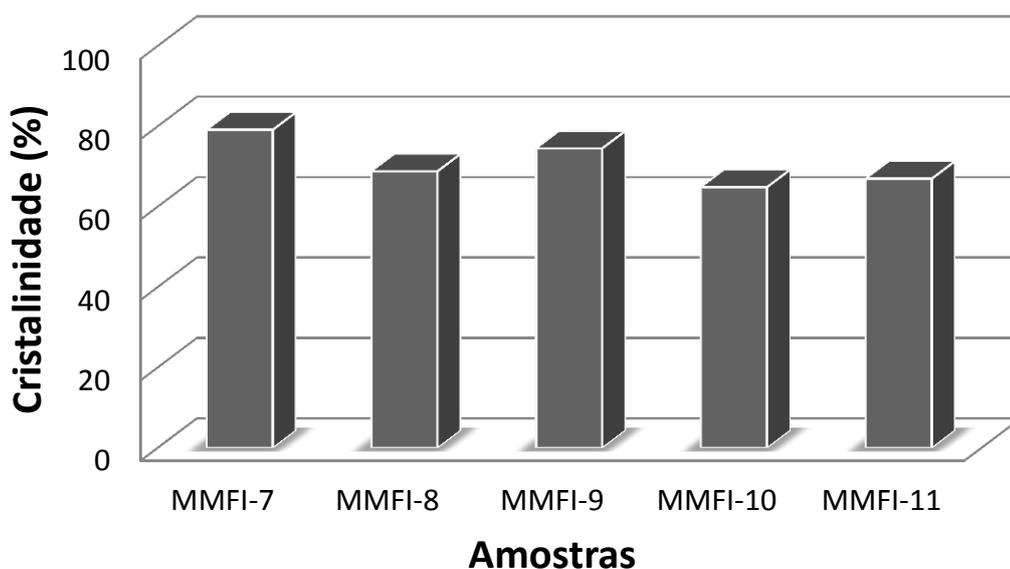


Figura 65 – Cristalinidade Relativa (%) para as amostras MMFI-7, MMFI-8, MMFI-9, MMFI-10 e MMFI-11.

Podemos observar no primeiro caso uma diminuição da cristalinidade com o aumento do tempo de envelhecimento, o mesmo efeito não ocorre para as amostras MMFI-10 e MMFI-11. Analisando os resultados de fisissorção de N_2 (Figura 66) observamos que a capacidade de adsorção para as duas amostras é praticamente igual e apresentaram o mesmo valor de área externa ($65 \text{ m}^2/\text{g}$).

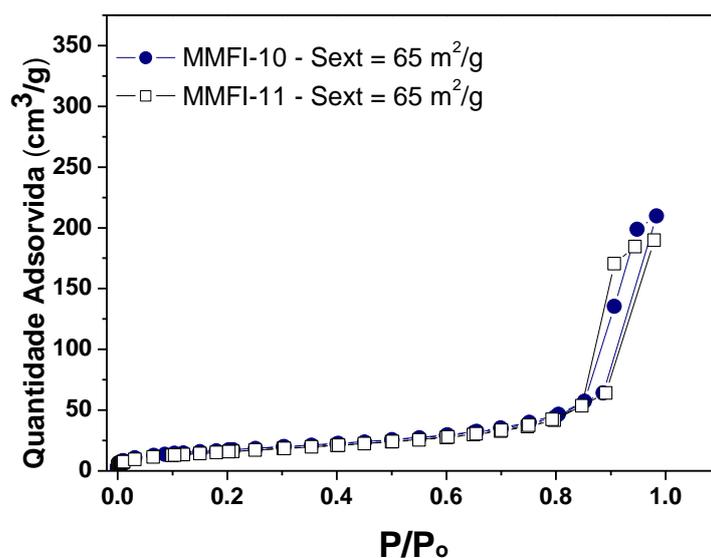


Figura 66 – Isotermas de fisissorção de N_2 para as amostras MMFI-10 e MMFI-11 sintetizadas com 31,5 mols de H_2O , variando o tempo de envelhecimento e cristalizadas a 90°C por 10 h.

Os resultados obtidos por MEV (Figura 67) mostram que as amostras MMFI-10 e 11 possuem características morfológicas muito parecidas, assim como o tamanho das suas partículas. Esses resultados corroboram com os obtidos por DRX e fisissorção de N₂.

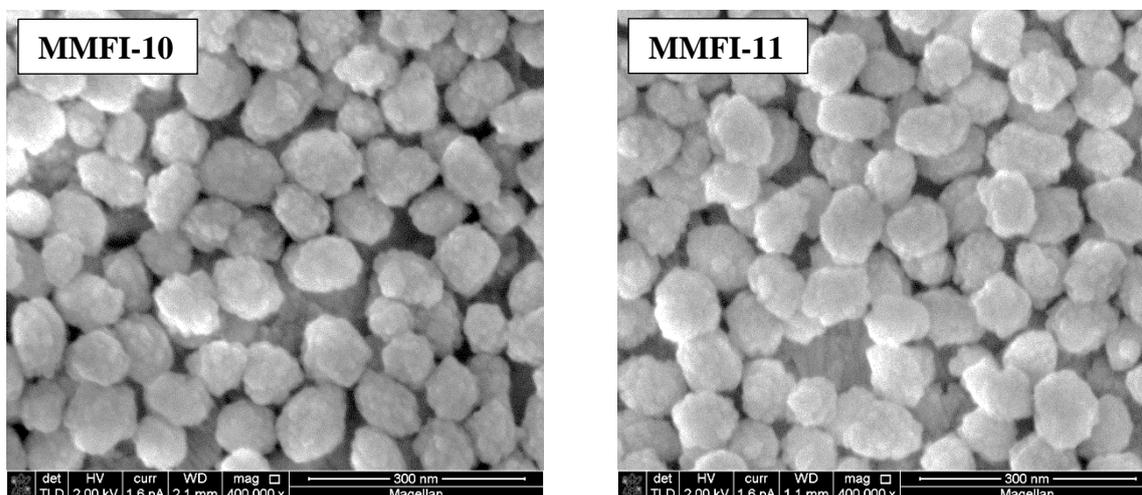
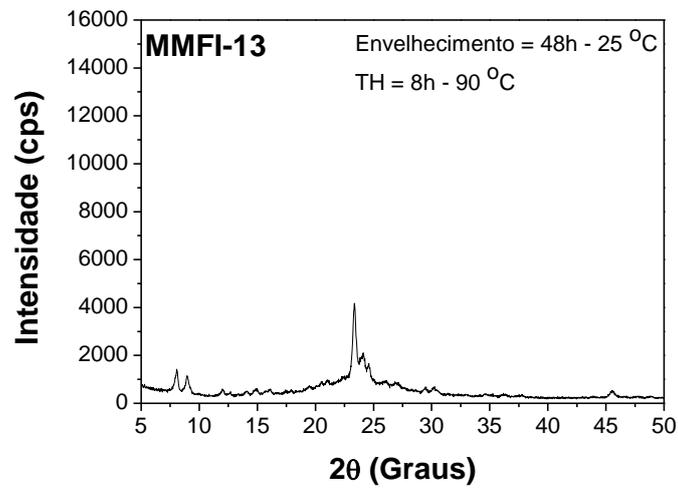
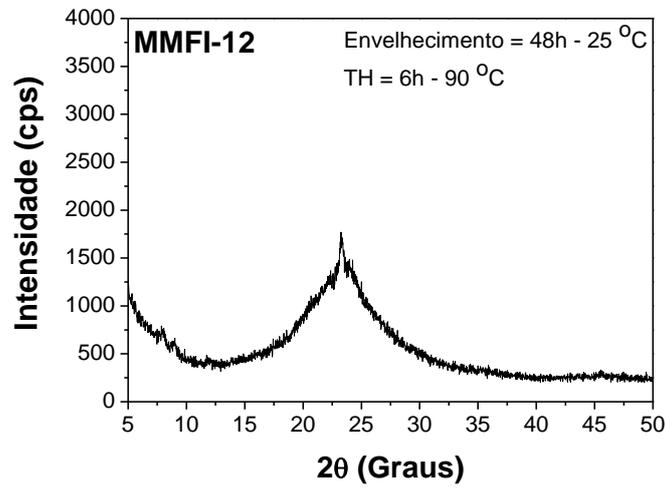
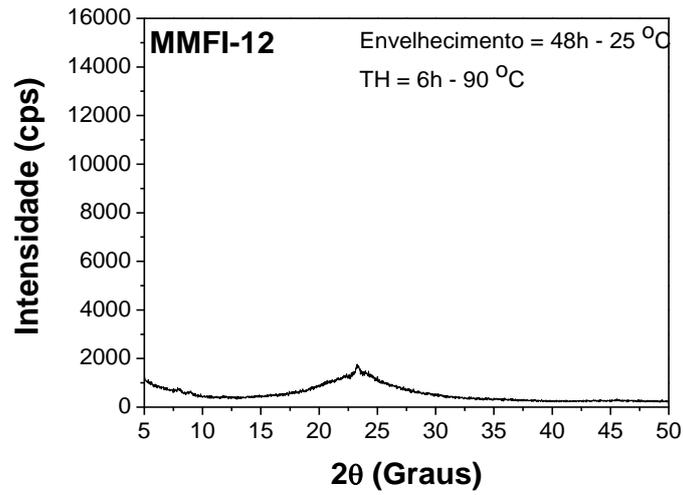


Figura 67 – MEV das amostras MMFI-10 e MMFI-11 sintetizadas com 31,5 mols de H₂O, variando o tempo de envelhecimento e cristalizadas a 90 °C por 10 h.

Por fisissorção de N₂ o tamanho médio obtido para as amostras MMFI-10 e MMFI-11 foram de 49,4 nm, enquanto que as microscopias mostram que o tamanho é em torno de 80 nm. Observando em detalhes as imagens pode-se perceber que as partículas parecem agregados de cristais menores e a superfície entre esses cristais pode estar disponível para a adsorção do nitrogênio, levando ao menor tamanho determinado pela área externa.

Com o intuito de melhorar os resultados de área externa obtidos com a amostra MMFI-1, realizou-se outras sínteses mantendo o tempo de envelhecimento em 48 h e variando o tempo de cristalização a 90 °C em 6, 8 e 10 h. Os DRX estão apresentados na Figura 68.



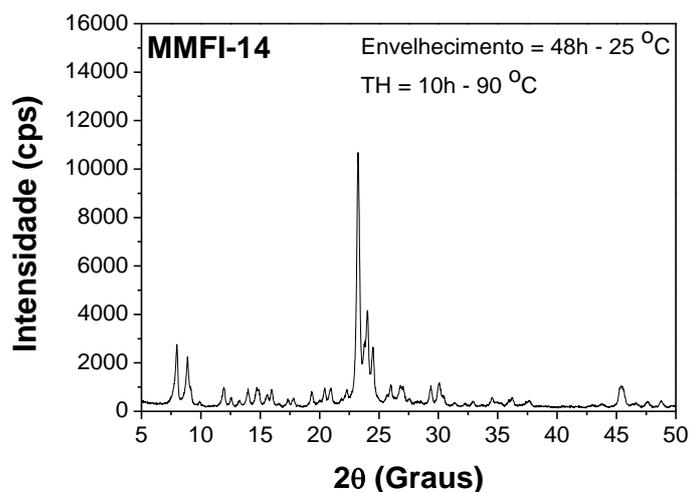


Figura 68 – Difratomogramas das amostras MMFI-12, MMFI-13 e MMFI-14 sintetizadas com 31,5 mols de H₂O, variando o tempo de cristalização a 90 °C.

Pode-se observar que, mesmo com baixa cristalinidade, é possível identificar alguns picos característicos da fase MFI na amostra MMFI-12, o gráfico com a escala ampliada facilita essa visualização. Com 8 h de cristalização a estrutura MFI é obtida, com 10 h de tratamento hidrotérmico os picos de difração se intensificam e amostra torna-se mais cristalina. Isso pode ser observado na Figura 69 onde estão apresentados os resultados de cristalinidade relativa para essas três amostras. O aumento do tempo de tratamento hidrotérmico favorece a maior cristalização do material e, ao lado, disso favorece ao crescimento dos cristais, situação que não é interessante para esse trabalho.

As amostras foram caracterizadas por fisissorção de N₂ e os resultados estão mostrados na Figura 70. A amostra MMFI-12 apresentou uma isoterma do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC, que é característica de materiais mesoporosos. É possível observar também que a baixas pressões o volume adsorvido cresce de maneira acentuada, essa característica é típica de materiais que possuem microporos em sua estrutura.

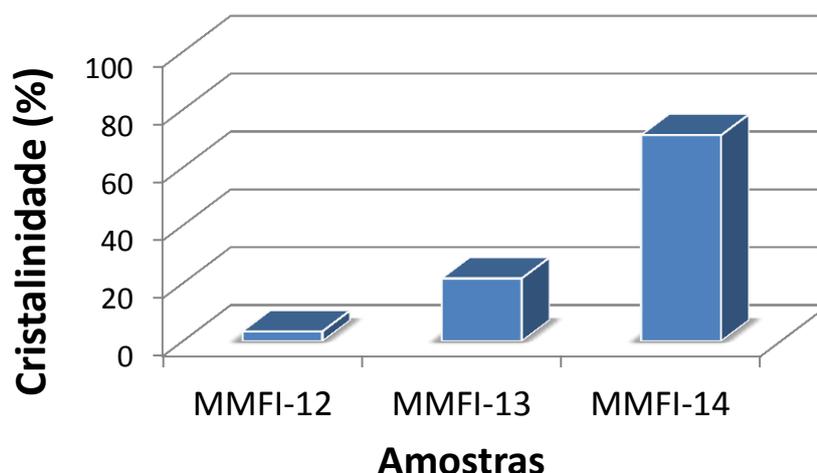


Figura 69 – Cristalinidade Relativa (%) para as amostras MMFI-12, MMFI-13 e MMFI-14.

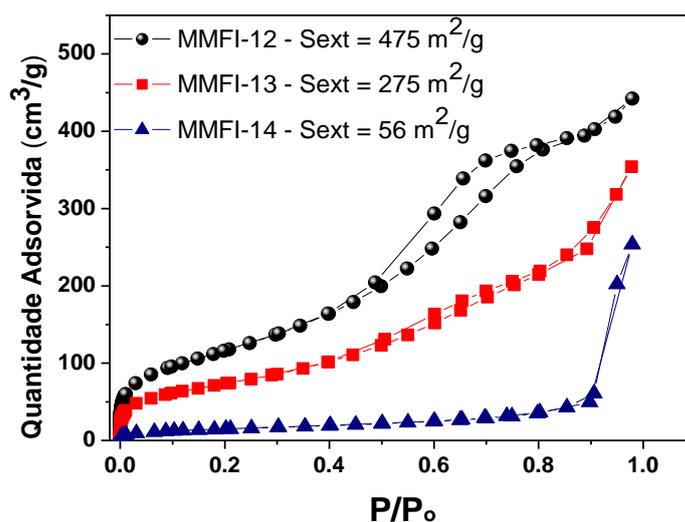


Figura 70 – Isothermas de fisissorção de N₂ das amostras MMFI-12, MMFI-13 e MMFI-14 sintetizadas com 31,5 mols de H₂O, variando o tempo de cristalização a 90 °C.

A isoterma desse material apresentou uma histerese do tipo H1 que é característica de poros uniformes. Para a amostra MMFI-13 a isoterma obtida é também do tipo IV, entretanto, sem ser observada uma histerese muito pronunciada, enquanto que a amostra MMFI-14 apresenta uma isoterma do tipo III. Os resultados de área externa foram muito expressivos, principalmente, quando comparados as amostras sintetizadas anteriormente. As amostras MMFI-12, MMFI-13 e MMFI-14 tiveram valores de área externa de 475, 275 e 56 m²/g, respectivamente. A medida que o tempo de cristalização aumenta as curvas vão se aproximando do eixo x do gráfico, isso mostra uma diminuição na capacidade de adsorção de

N_2 com o aumento do tempo de cristalização. Essas amostras foram caracterizadas também por MEV e os resultados estão apresentados na Figura 71.

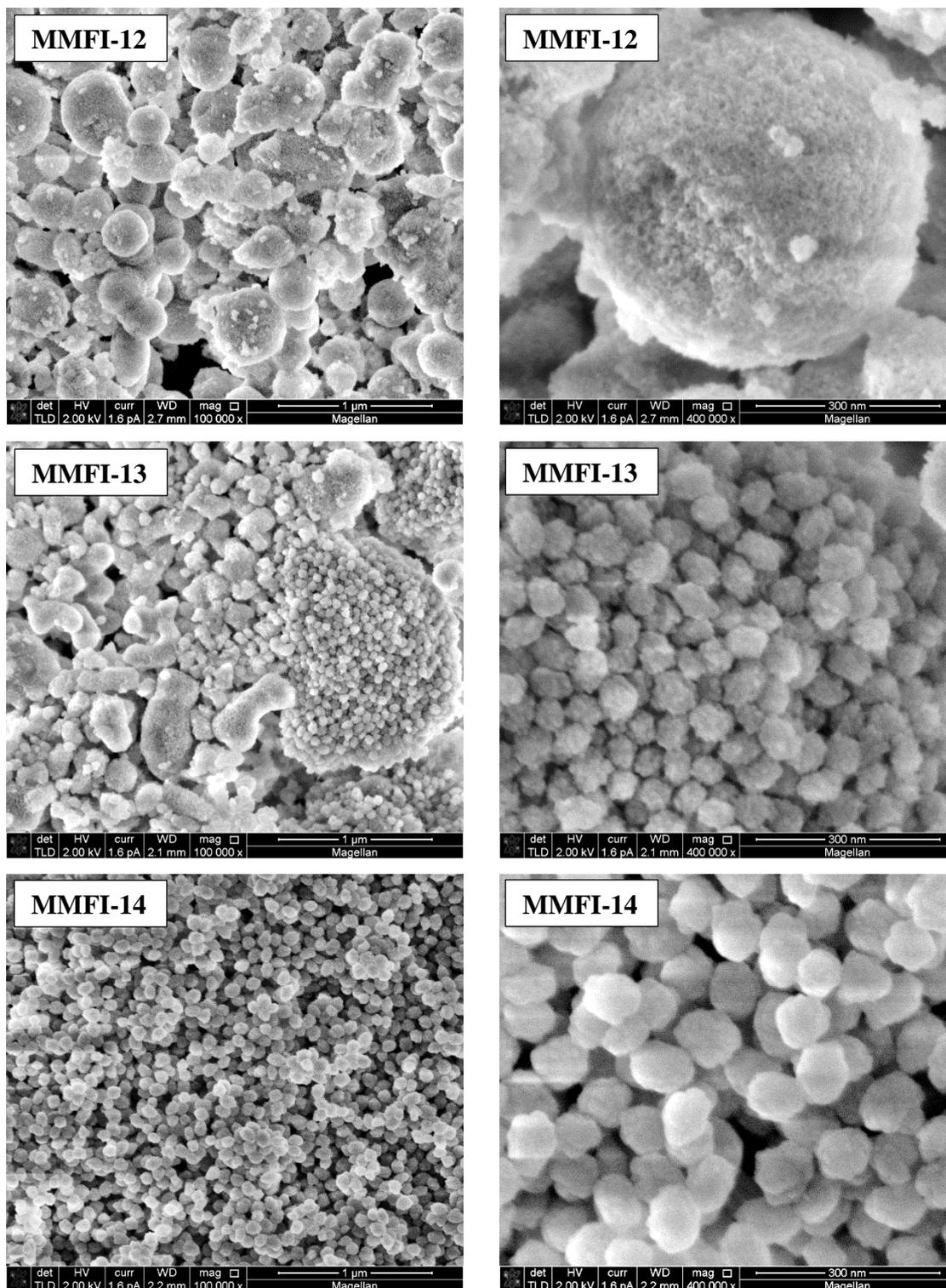


Figura 71 – MEV das amostras MMFI-12, MMFI-13 e MMFI-14 sintetizadas com 31,5 mols de H_2O , variando o tempo de cristalização a 90 °C.

A amostra MMFI-12 apresenta morfologia na forma de partículas esféricas da ordem de 500 nm, essas estruturas parecem apresentar uma elevada porosidade, sendo confirmado

pelos resultados de fisissorção de N₂ e pela imagem com maior ampliação. O aumento do tempo de cristalização para 8 h provocou mudanças na morfologia das partículas, é possível observar que a amostra MMFI-13 possui regiões semelhantes a amostra MMFI-12 e também regiões com pequenos aglomerados já observados em amostras sintetizadas anteriormente. Após 10 h de tratamento hidrotérmico não são encontradas morfologias semelhantes as observadas na amostra MMFI-12, tem-se apenas partículas uniformes com tamanho médio de cerca de 81 nm. Esses resultados mostram que inicialmente é formado um sólido mesoporoso com elevada área externa (Figura 70). Esse produto parece formar pequenos aglomerados de cerca de 50 nm e após 10 h de cristalização não são observados produtos mesoporosos, os aglomerados iniciais cresceram para tamanhos da ordem de 80 nm.

Com a diminuição do tempo de cristalização foi obtido um sólido com elevada área externa e mesoporosidade, apesar do difratograma apresentar uma baixa intensidade dos picos de difração é possível observar que o direcionador orgânico de estrutura (TPA⁺) favoreceu a formação de microporos (Figura 70). Contudo, se o nitrogênio conseguiu entrar nos microporos é provável que o TPA⁺ tenha sido removido durante a etapa de lavagem.

Foi obtido um sólido com elevada superfície, entretanto, é preciso que a estrutura microporosa esteja muito bem formada para que o direcionador permaneça no interior dos poros. Diante disso, resolveu-se realizar síntese a uma temperatura mais amena (70 °C) para que a estrutura microporosa da MFI fosse formada, sem a perda significativa da área externa. Os DRX estão apresentados na Figura 72. Pode-se observar que não foram formados produtos cristalinos em nenhuma das amostras, isso pode estar relacionado a temperatura de cristalização, logo, será necessário um tempo mais longo para que se possa obter a fase MFI. Em uma temperatura mais baixa espera-se formar a estrutura MFI, mas sem fornecer energia suficiente para que a área externa seja sensivelmente diminuída, para isso serão realizadas futuramente sínteses na mesma condição e com tempos de cristalização mais longos.

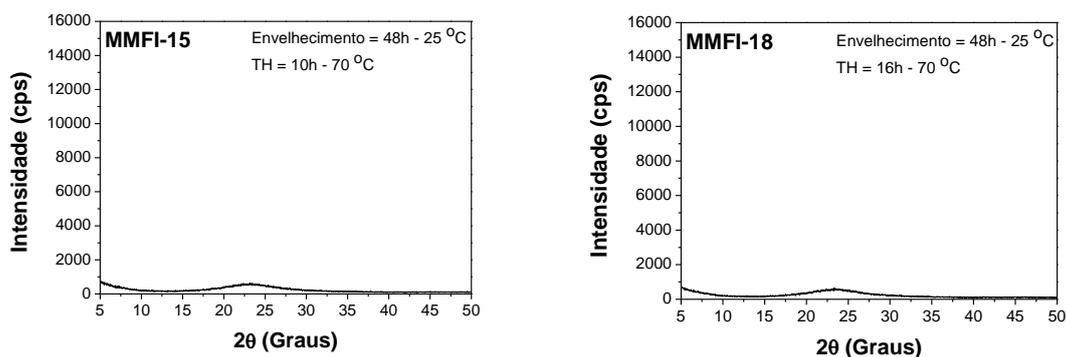


Figura 72 – Difratogramas das amostras MMFI-15, e MMFI-18 sintetizadas com 31,5 mols de H₂O, variando o tempo de cristalização a 70 °C.

É possível observar que para se obtenha a fase MFI será necessário um tempo de tratamento hidrotérmico superior a 16 h na temperatura de 70 °C. As amostras MMFI-16 e MMFI-17 (não mostradas), sintetizadas com 12 e 14 h de TH, respectivamente, também não apresentaram picos de difração. Aguado et al. (2004) observaram que a 90 °C a cristalização é mais rápida do que a 70 °C, para as condições estudadas pelos autores era preciso o dobro de tempo da síntese feita a 90 °C para iniciar a cristalização na temperatura menor. Assim, pode ser que em tempos superiores a 20 h de cristalização se obtenha produtos cristalinos.

Foram realizadas sínteses mantendo o tempo e a temperatura de envelhecimento em 48 h e 25 °C, respectivamente, variando apenas o tempo de tratamento hidrotérmico em 24, 48 e 72 h a 70 °C. Os resultados de DRX dessas três amostras estão apresentados na Figura 73. Pode-se observar que a cristalização só se inicia após 24 h de tratamento hidrotérmico e que em 48 h é possível identificar a fase MFI, após 72 h o material já está completamente cristalizado e apresenta um difratograma com picos intensos e finos. Podemos acompanhar a cristalização no gráfico de cristalinidade relativa em função do tempo de síntese, a cristalização parece se iniciar entre 24 e 48 h, após 72 h a cristalinidade atinge valores da ordem de 70 % (Figura 74).

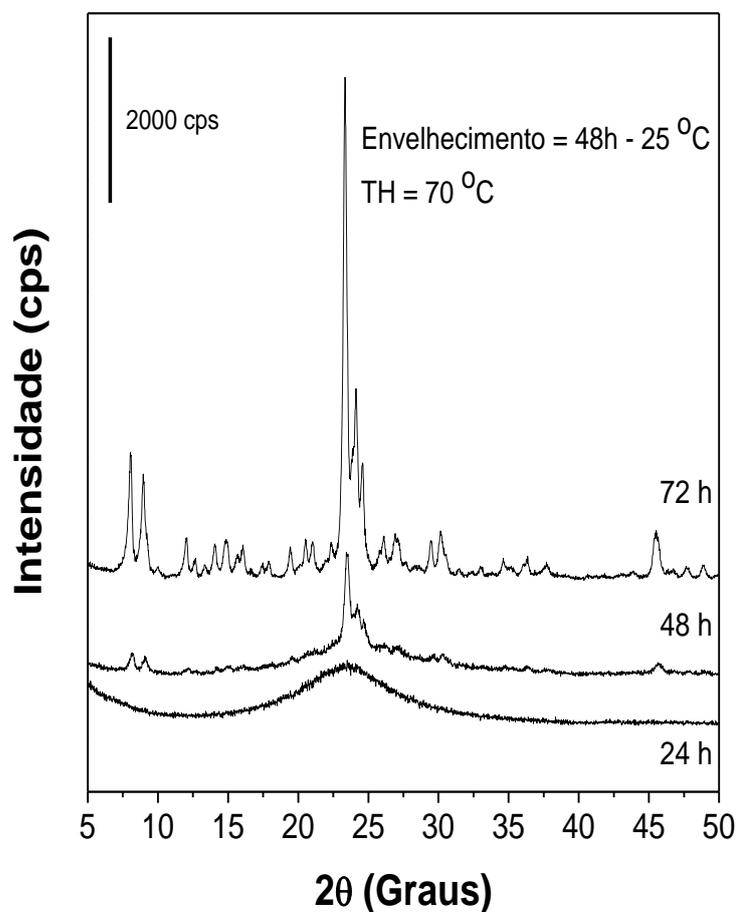


Figura 73 – DRX das amostras sintetizadas com 48 h de envelhecimento a 25 °C e submetidas a diferentes tempos de tratamento hidrotérmico (24, 48 e 72 h).

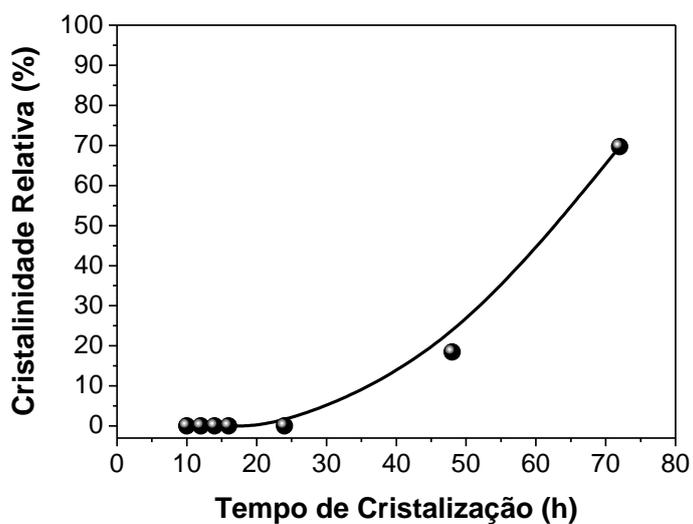


Figura 74 – Curva de cristalinidade Relativa para as amostras MMFI-15, -16, -17, -18, -19, -20 e -21.

As amostras MMFI-20 e MMFI-21 foram caracterizadas por fisissorção de N₂, as isotermas estão apresentadas na Figura 75.

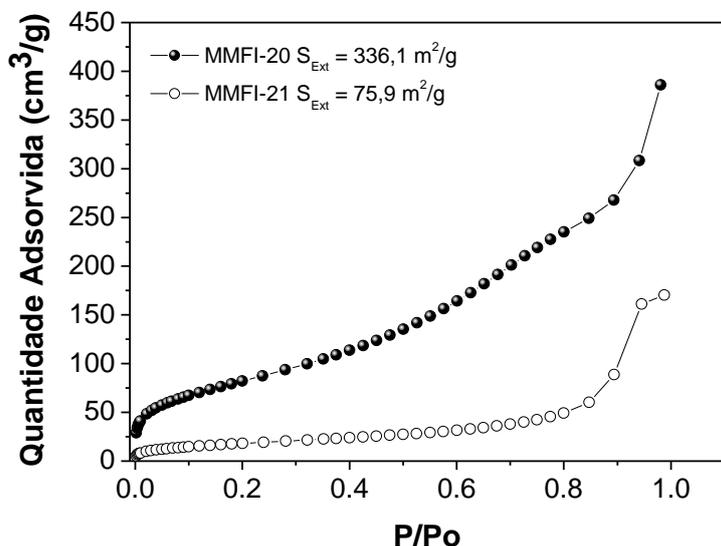


Figura 75 – Isoterma de fisissorção de N₂ das amostras MMFI-20 e MMFI-21.

Dentre as amostras sintetizadas, a amostra MMFI-20 apresentou o maior valor de área externa (336,1 m²/g) e possuía um padrão de difração da fase MFI bem definido. O DRX é muito parecido com a amostra MMFI-13 (Figura 68), mas o valor da área é menor em comparação com a amostra MMFI-20 (Figura 70 e 75). Diante disso, adotamos essa metodologia de síntese como padrão para as sínteses onde será variada a razão Si/Al nas amostras com estrutura MFI.

Na Figura 76 estão apresentados os difratogramas das amostras que foram sintetizadas com Al na mistura reacional. Essas amostras foram obtidas deixando a mistura reacional envelhecer por 48 h a 25 °C, seguido de cristalização por 48 h a 70 °C.

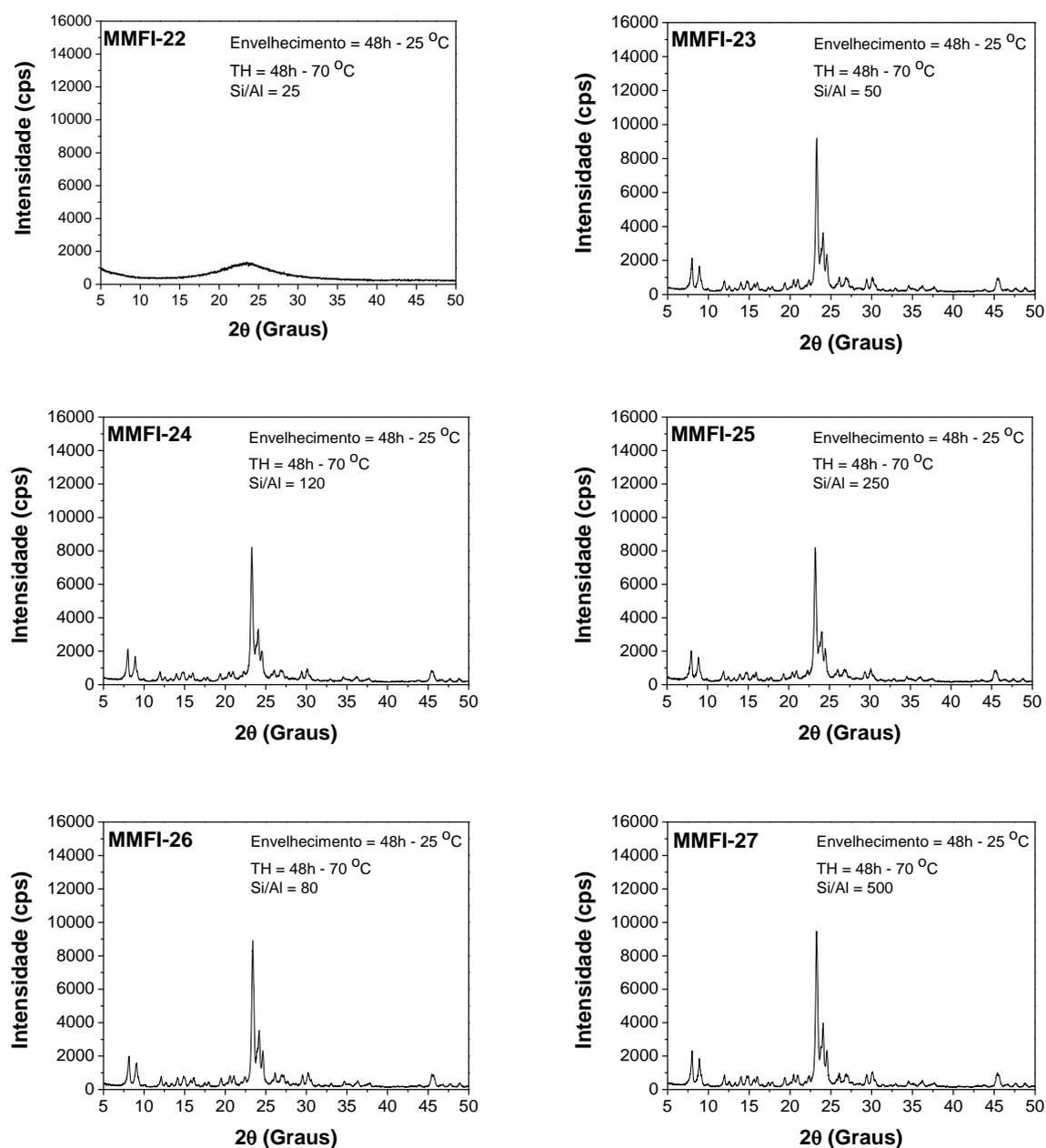


Figura 76 – DRX para as amostras sintetizadas com diferentes razões Si/Al.

A amostra MMFI-22 (razão Si/Al = 25) não apresentou padrão de difração de material cristalino, isso nos causou estranheza e a síntese foi repetida, mas sem sucesso na obtenção da amostra MFI com razão Si/Al = 25. Acreditamos que uma pequena mudança na temperatura de cristalização pode ser suficiente para a obtenção de material cristalino, entretanto já havíamos obtidos amostras com diferentes razões Si/Al e não resolvemos investir nessa linha. Em todas as demais razões Si/Al (50, 80, 120, 250 e 500) foram obtidos materiais cristalinos, em todos os casos o padrão típico da estrutura MFI foi observado e sem a presença de contaminações. Outro fato a ser destacado é a cristalinidade desses materiais, observando o

resultado da amostra MMFI-20 (mesma metodologia, sem a adição de Al), os materiais que possuem Al são mais cristalinos. Os efeitos do teor de Al na síntese de zeólitas são bastante conhecidos e relatados por diversos autores (ERNST et al., 1987; CAMBLOR et al., 1998) aumentando a quantidade de Al na síntese os tamanhos dos cristais diminuem. O que pode ter ocorrido nesse caso foi que o Al pode ter ajudado na etapa de nucleação, mas o tempo de cristalização pode não estar adequado, ou seja, longo demais para as amostra que possuem Al na mistura reacional.

Essa série de amostra foi analisada por fisissorção de N_2 e os resultados mostram que os valores de área externa permaneceram dentro de uma mesma faixa. Os valores de área externa estão apresentados na Figura 77.

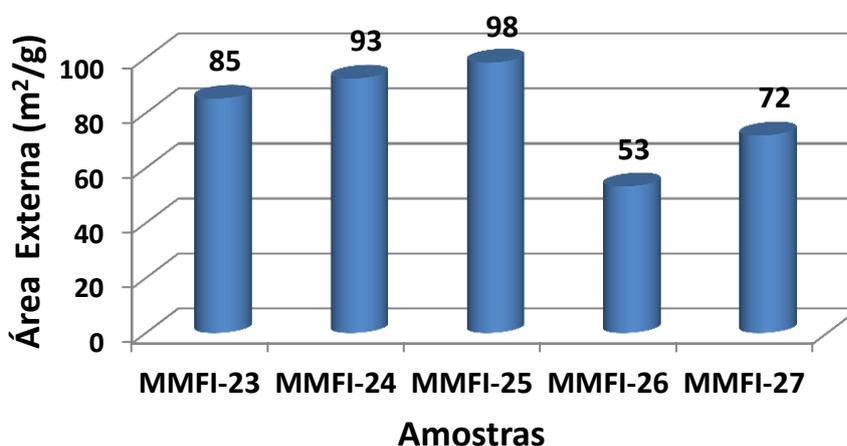


Figura 77 – Valores de área externa para amostras MFI com diferentes razões Si/Al.

Mesmo variando bastante a razão Si/Al os valores de área externa ficaram dentro de uma faixa, apenas a amostra MMFI-26 (Si/Al = 80) que apresentou o menor valor (53,3 m²/g). Esses resultados de área externa reforçam a ideia de que o tempo de síntese para as amostras que possuem Al na mistura reacional pode ser menor do que da amostra que têm apenas Si. Toda essa série de amostras foi caracterizada por MEV e os resultados estão apresentados na Figura 78.

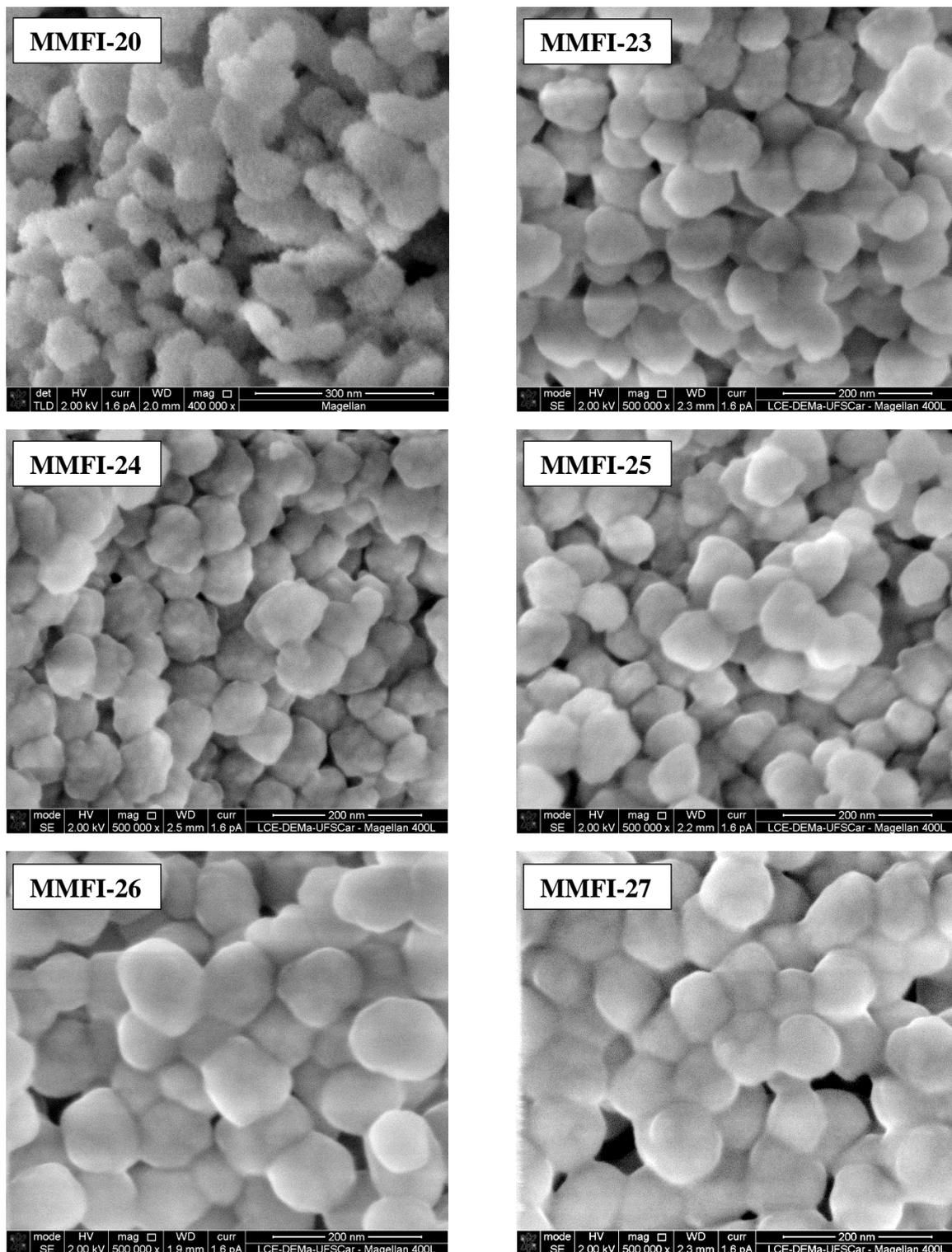


Figura 78 – MEV das amostras MFI sintetizadas com diferentes razões Si/Al.

Na Figura 78, as imagens de MEV mostram que as amostras apresentam uma morfologia bastante semelhante, apenas a MMFI-20 destoa um pouco das demais. Essa amostra parece possuir uma porosidade maior e as partículas parecem menos compactas do que as outras amostras. Observando as amostras MMFI-23, -24 e -25 percebe-se uma

semelhança quanto a morfologia e tamanho das partículas, essas amostras possuem razão Si/Al = 50, 120 e 250, respectivamente. As amostras MMFI-26 e MMFI-27 são as que apresentaram os maiores tamanhos de partículas, esse resultado está de acordo com os valores de área externa, onde essas amostras foram as que tiveram menores valores dentre essa série de amostras. Para as amostras MMFI-23, -24 e -25 os tamanhos observados por MEV foram 76, 70 e 69 nm, por fisissorção os tamanhos foram 38, 35 e 33 nm, respectivamente. Essa diferença entre os valores mostra que apesar do maior tamanho visto no MEV existe uma região entre os cristais que parece estar disponível para absorção. Para as amostras MMFI-26 e -27 não foi diferente, os tamanhos observados por MEV foram 91 e 92 nm, enquanto que por fisissorção os valores foram 60 e 45 nm, seguindo o mesmo comportamento que foi obtido para as amostras anteriores.

A análise química por EDS das amostras sintetizadas com diferentes teores de Al na mistura reacional está apresentada na Figura 79.

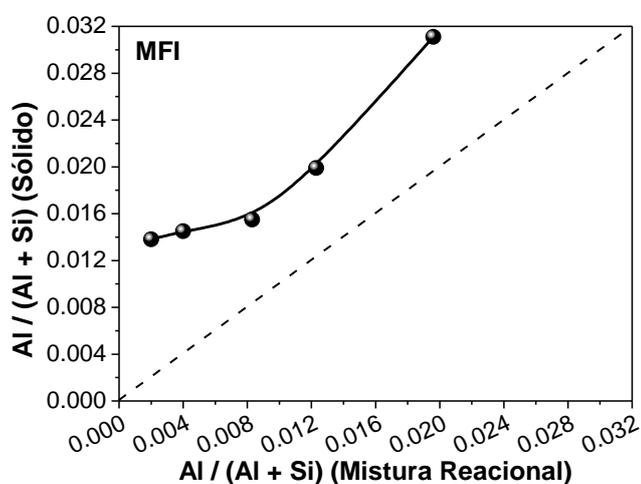
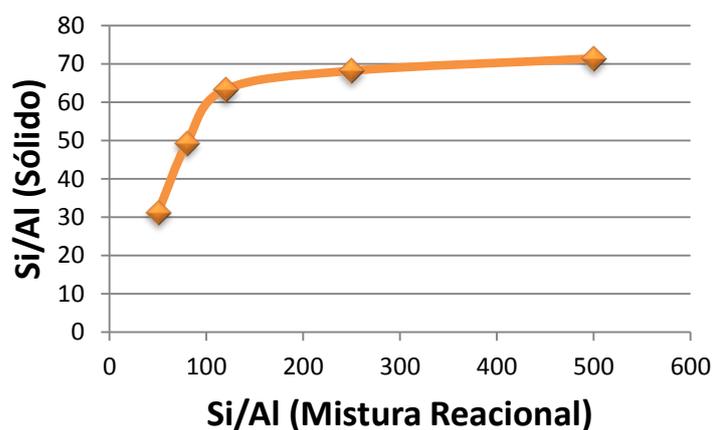


Figura 79 – Análise química realizada por EDS as amostras com diferentes razões Si/Al. Esquerda estão os valores da razão Si/Al e a Direita os valores de fração molar de Al.

As amostras MMFI-23, -24, -25, -26 e 27 tiveram valores de razão Si/Al de 31, 63, 68, 49 e 71, respectivamente. Pode-se observar que a razão Si/Al no sólido é inferior a da inicialmente colocada na mistura reacional. Essas diferenças entre os valores nominais e os obtidos no sólido estão relacionadas a maior solubilidade dos silicatos em meio básico, isso acaba dificultado a incorporação completa das espécies de sílica (ILER, 1979; CAMBLOR et al., 1998).

Os resultados da análise térmica dessa série de amostras estão apresentados na Figura 80. A TG mostra a perda de massa para as amostras sintetizadas com diferentes razões Si/Al, pode-se observar que para todas as amostras a perda total ficou entre 17 e 18 %. Essa perda é relativa a água adsorvida e ao direcionador orgânico TPAOH presentes no interior dos poros do material. A partir desses resultados foram calculados os valores de TPAOH por cela unitária para cada amostra os resultados estão apresentados na Figura 80.

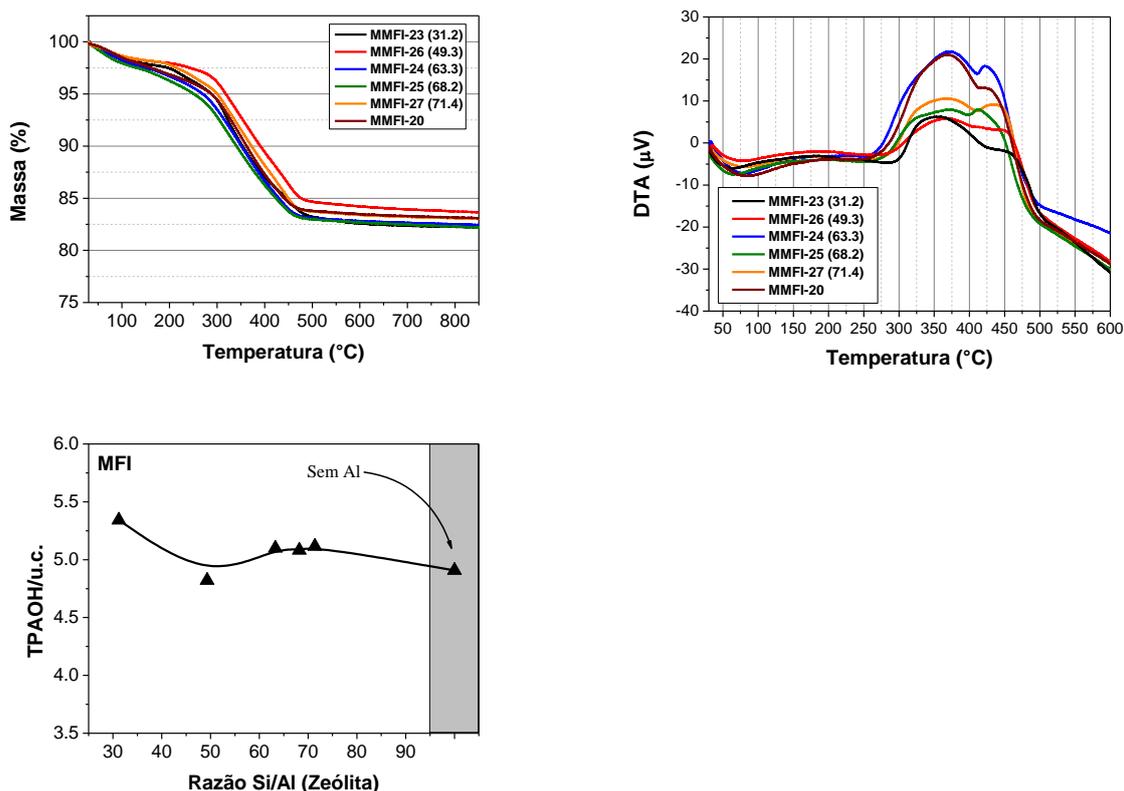


Figura 80 – Análise térmica para série de amostras com diferentes razões Si/Al, a esquerda da figura estão os resultados de TG e a direita a DTA. A esquerda e abaixo estão os valores de TPAOH por cela unitária para cada amostra.

O valor máximo estipulado de TPAOH que pode acomodar a cela unitária da MFI é em torno de 4, os valores calculados variaram entre 4,9 e 5,34 TPAOH/u.c. Devido ao tamanho nanométrico das partículas as irregularidades da superfície talvez estejam

acomodando essa quantidade maior de moléculas do direcionador orgânico. Esse teor maior do que o esperado de composto orgânico pode ser interessante para a nossa aplicação, visto que o sítio catalítico depende desse cátion para se manter ativo.

A obtenção de amostras com estrutura MFI e diferentes razões Si/Al foi bem sucedida. Apesar de área externa não ser comparada ao valor da amostra sem Al na síntese, as amostras apresentaram uma mesma morfologia e tamanho. Isso será importante para poder avaliar o real efeito do Al na atividade catalítica sem que esse efeito possa estar relacionado majoritariamente ao tamanho dos cristais.

4.1.2 Síntese da MFI com organossilano (Choi)

Foram sintetizadas amostras com estrutura MFI usando o método de Choi et al. (2006). Nesse trabalho os autores usam o TPHAC para promover a formação de mesoporos, mas nosso enfoque será um pouco diferente e usando um organossilano ligeiramente diferente. Abaixo, na Figura 81 está uma representação do organossilano usado nessa tese, a diferença está no comprimento da cadeia hidrofílica que possui 18 carbonos enquanto o TPHAC têm 16 carbonos.

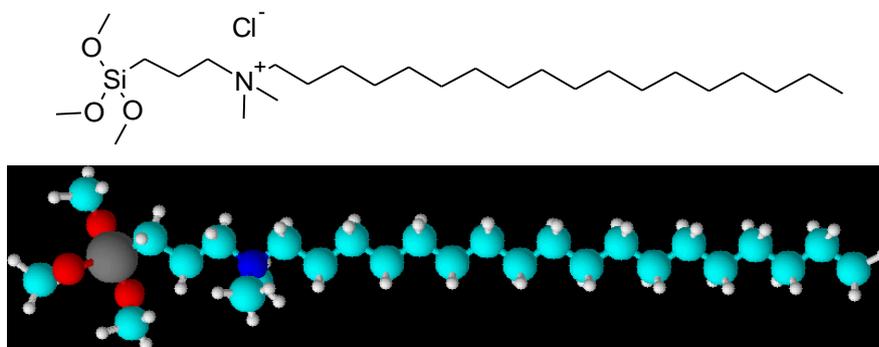


Figura 81 – Organossilano usado na síntese das zeólitas TPOAC (3-(trimethoxysilyl)propyl-octadecyl dimethylammonium chloride).

A presença do grupo trimetoxissilil nesse surfactante favorece uma interação direta entre essa parte inorgânica e a zeólita, por isso a síntese usando esse composto favoreceu a formação dos mesoporos. O que se espera é que esse composto orgânico não seja lixiviado tão facilmente como acontece quando a interação é puramente eletrostática.

Na Figura 82 estão apresentados os resultados de DRX para as sínteses realizadas com organossilano TPOAC em três diferentes razões Si/Al. As razões Si/Al escolhidas foram 50, 250 e ∞ (sem Al) que são razões que também foram sintetizadas sem organossilano. Pode-se

observar nos difratogramas que a síntese foi bem sucedida e que a estrutura MFI foi obtida sem a presença de impurezas. O aumento da razão Si/Al de 50 para 250 refletiu em um aumento na intensidade dos picos de difração e na amostra sem Al a intensidade ficou praticamente idêntica a amostra MFI-ORG-250. Essas amostras foram caracterizadas por MEV e os resultados também estão apresentados na Figura 82.

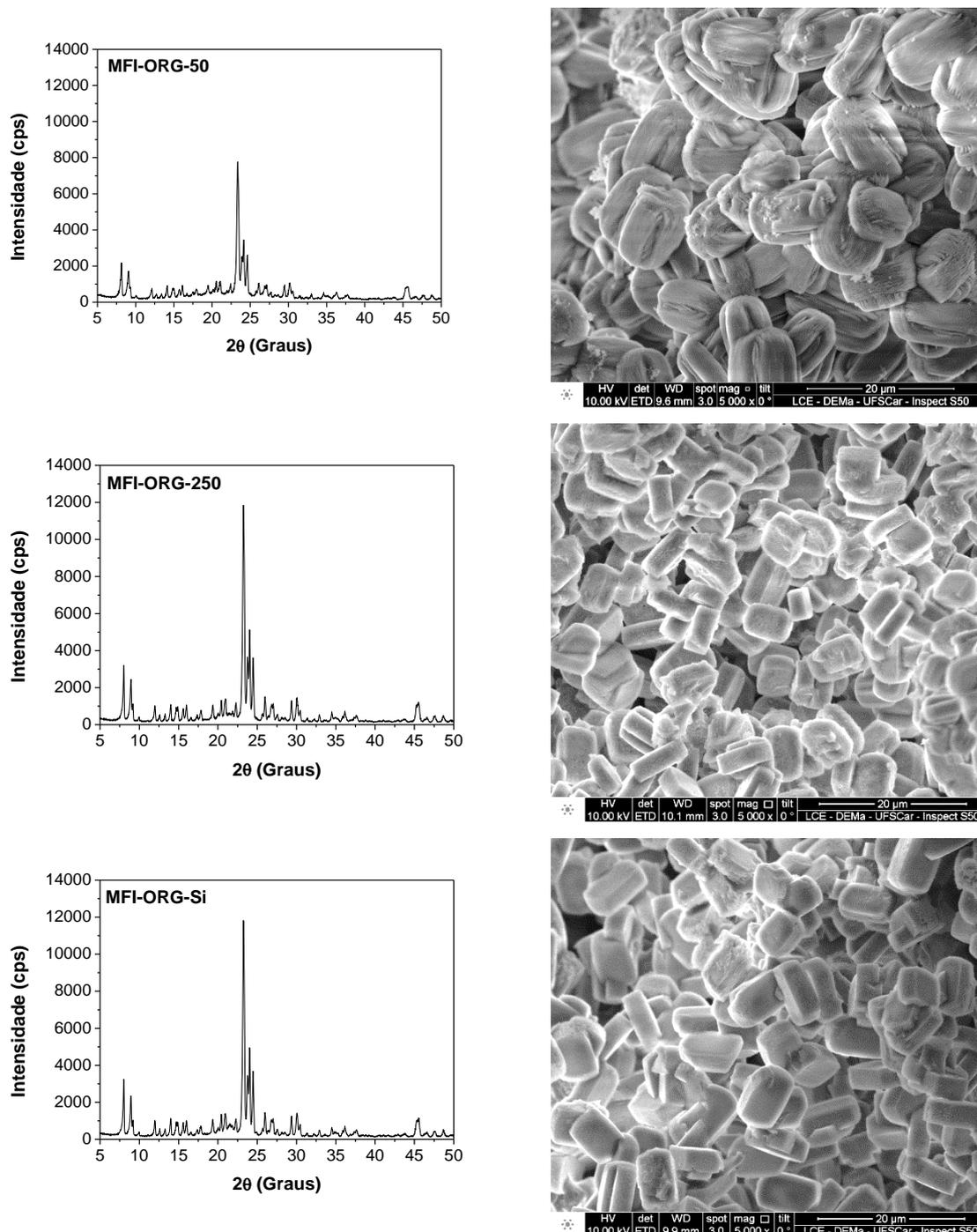


Figura 82 – A esquerda DRX das amostras sintetizadas com organossilano nas razões Si/Al = 50, 250 e ∞, a direita MEV das respectivas amostras.

Apenas a amostra MFI-ORG-50 apresentou uma morfologia ligeiramente diferente do conhecido hábito cristalino da zeólita ZSM-5. Esses resultados também destoaram das imagens de MEV da publicação de Choi et al. (2006), que mostram um sólido aparentemente muito mais poroso. Essa diferença pode estar relacionada ao tempo de síntese utilizado, enquanto Choi et al. (2006) mostrou resultados de 30 h de síntese as nossas amostras são de 5 d de tratamento hidrotérmico. Esse tempo foi escolhido por ser a condição adotada pelo autor para realizar outras variações na síntese, como por exemplo, mudança do tamanho da cadeia do organossilano, e assim comparar os resultados.

As duas amostras que foram sintetizadas contendo Al foram analisadas por EDS e a razão Si/Al foi determinada usando essa técnica. A MFI-ORG-50 e MFI-ORG-250 tiveram razão Si/Al = 23 e 46, respectivamente. Essa diferença em relação a mistura reacional pode estar relacionada a maior solubilidade das espécies de silicato, que em um meio de elevada basicidade, como é o caso da síntese de zeólitas, parte fica solúvel e não há a completa incorporação no sólido.

Assim como as amostras MFI com diferentes razões Si/Al, essas amostras contendo organossilano foram avaliadas cataliticamente, os resultados de conversão e demais caracterizações serão apresentados mais adiante.

4.2 Síntese da estrutura BEA

4.2.1 Método de Mintova – SiBEA

Diversas variações foram realizadas nas sínteses obtidas utilizando esse método, utilizaremos as identificações apresentadas no Quadro 3.2 e sugerimos ao leitor em caso de dúvida consultar esse quadro para esclarecimentos quanto as condições utilizadas.

Quatro amostras foram sintetizadas inicialmente com a seguinte composição: 1 SiO₂ : 0,2 (TEA)₂O : 23,1 H₂O : 4 EtOH, utilizando sílica coloidal como fonte de Si. Os difratogramas dos sólidos obtidos estão apresentados na Figura 83.

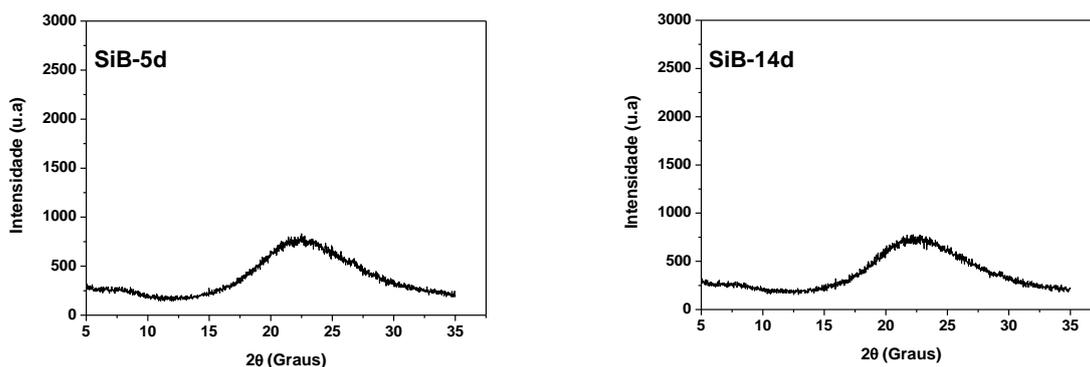


Figura 83 – Difratogramas das amostras SiB-5d e SiB-14d sintetizadas a 100 °C com diferentes tempos de cristalização e usando LUDOX HS 30 como fonte de Si.

Em todos os casos, apenas um padrão de difração de um material desorganizado foi obtido, não sendo observada nenhuma reflexão relativa a estrutura BEA. As amostras SiB-8d e SiB-11d (não mostradas) apresentaram difratogramas semelhantes aos das outras amostras mostradas na Figura 83. O procedimento original publicado afirma que em 11 dias de síntese o material é obtido, nem mesmo o aumento do tempo de cristalização para 14 dias foi eficaz para a obtenção da BEA. Com esse resultado buscamos investir em uma fonte de Si mais reativa, usando assim, TEOS nas próximas sínteses. Devido a baixa temperatura (baixa considerando as sínteses usuais da estrutura BEA), acreditamos que com TEOS facilitaríamos a formação da fase desejada.

Na Figura 84 estão apresentados os difratogramas dos sólidos obtidos usando TEOS como fonte de Si, a composição e a temperatura de tratamento hidrotérmico foram mantidas idênticas as do experimento anterior.

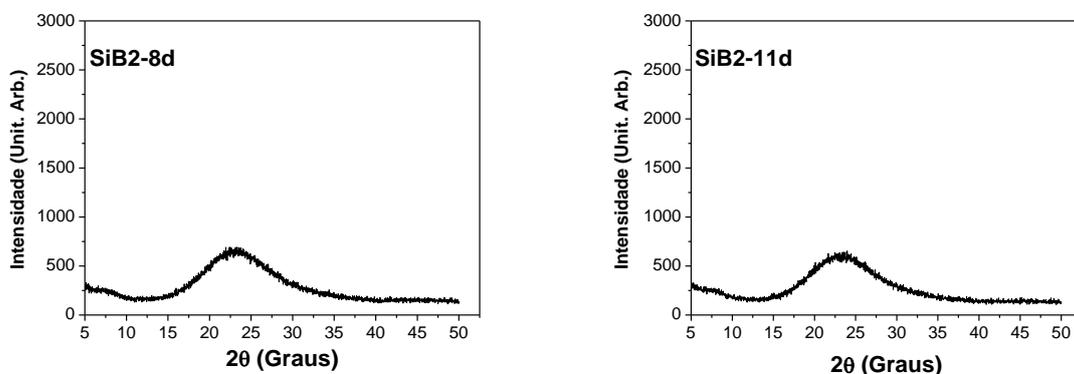


Figura 84 – Difratogramas das amostras SiB2-8d e SiB2-11d sintetizadas a 100 °C por diferentes tempo de cristalização e usando TEOS como fonte de Si.

Os padrões de difração das duas amostras (SiB2-8d e SiB2-11d) foram semelhantes aos do experimento anterior, não sendo identificados picos referentes a estrutura BEA,

apresentando um padrão típico de materiais com baixa organização. Baseado nos diversos trabalhos de síntese da estrutura BEA presentes na literatura observamos que a temperatura mais utilizada para a etapa de cristalização foi 140 °C, valores ligeiramente maiores também são encontrados, mas devido ao nosso objetivo inicial de obter nanocristais preferimos utilizar a temperatura de 140 °C nos próximos experimentos.

Os resultados de DRX das amostras da série SiB3 estão apresentados na Figura 85. As amostras SiB3-1, SiB3-2 (não mostrados) e SiB3-3, sintetizadas com 3, 5 e 11 dias, respectivamente, apresentaram o mesmo perfil de difração das amostras anteriores, não sendo possível obter a estrutura BEA como desejado. É possível observar em alguns trabalhos que a cristalização, principalmente da estrutura BEA contendo apenas Si, podem levar tempos muito longos (KUECHL et al., 2010). Assim, já tínhamos superado o tempo previsto de 11 dias pela publicação que estamos seguindo, resolvemos ir um pouco mais além desse tempo.

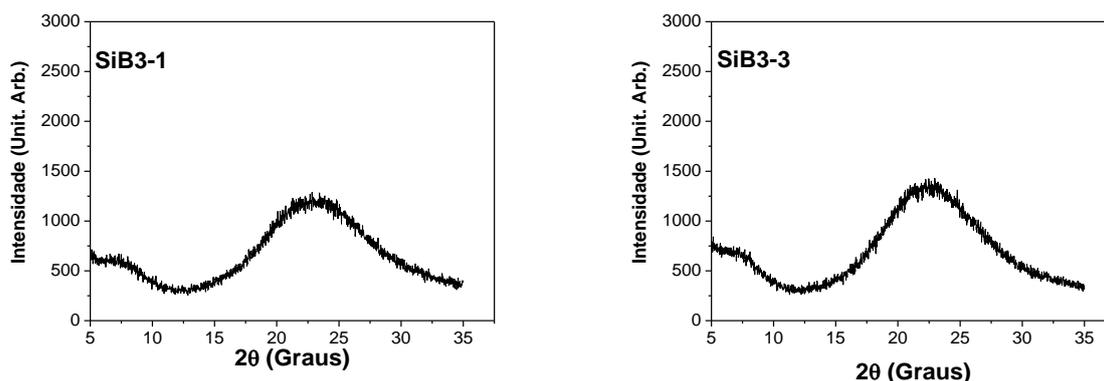


Figura 85 – Difratomogramas das amostras SiB3-1, SiB3-2 e SiB3-3 sintetizadas a 140 °C por diferentes tempos de cristalização (3 e 11d) e usando TEOS como fonte de Si.

Tínhamos sintetizado uma amostra com 14 dias de síntese a 100 °C usando LUDOX como fonte de sílica (SiB-14d). Na Figura 86 estão apresentados os difratogramas das amostras SiB4-1, SiB4-2 (não mostrado) e SiB4-3, sintetizadas com 11, 14 e 17 dias de tratamento hidrotérmico a 140 °C, respectivamente. Os padrões de difração obtidos são semelhantes aos vistos anteriormente, não sendo possível observar qualquer reflexão da estrutura BEA, nem mesmo em longos tempos de síntese (17 dias).

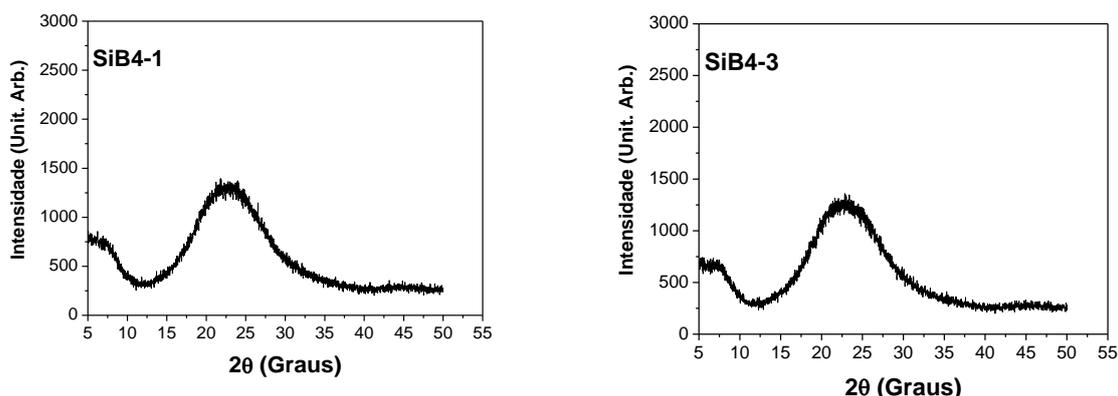


Figura 86 – Difratogramas das amostras SiB4-1e SiB4-3 sintetizadas a 140 °C por diferentes tempos de cristalização (11 e 17 d) e usando TEOS como fonte de Si.

Observando o trabalho de Ding e Zheng (2007), que investigaram o efeito diluição do gel de síntese na cristalização da zeólita Beta, vemos que o aumento da quantidade de água aumenta o tempo de indução necessário para que possa iniciar a cristalização. Diante disso, a quantidade de mols de água na mistura reacional foi diminuída ao mínimo possível, para síntese utilizando a solução TEAOH 20 %. A composição foi 1 SiO₂ : 0,2 (TEA)₂O : 13,08 H₂O : 4 EtOH, usando TEOS como fonte de Si e a temperatura de cristalização foi de 140 °C. Na Figura 87 estão apresentados os difratogramas das amostras SiB5-2, SiB5-3 (não mostrado) e SiB5-4, sintetizadas com 8, 11 e 14 dias de tratamento hidrotérmico, respectivamente.

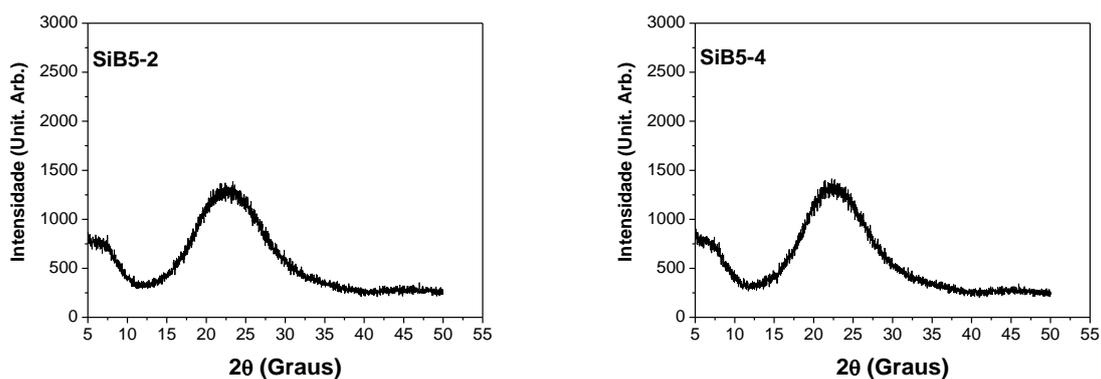


Figura 87 – Difratogramas das amostras SiB5-2, SiB5-3 e SiB5-4 sintetizadas com teor de H₂O de 13,08 mols e por diferentes tempos de cristalização (8 e 14 d) a 140 °C.

Pode-se observar que a diminuição do teor de água na mistura reacional não conseguiu acelerar o processo de cristalização, nem após 14 dias de tratamento hidrotérmico foi possível observar picos de difração referentes a fase BEA (Figura 87). Acreditando nos resultados de obtidos por Mintova et al. (2003) e Ding e Zheng (2007), diminuimos ainda mais o teor de água na mistura reacional. Para que isso fosse possível a solução de TEAOH usada como

direcionador de estrutura passou a ser 40 % m/m. A composição foi 1 SiO₂ : 0,2 (TEA)₂O : 11,8 H₂O : 4 EtOH, usando TEOS como fonte de Si e a temperatura de cristalização foi de 140 °C. As amostras SiB6-1 e SiB6-2, sintetizadas por 11 e 14 dias, respectivamente, foram caracterizadas por difração de raios X e os resultados estão apresentados na Figura 88.

Pode-se observar que não foi possível obter a estrutura BEA como desejado, o padrão de difração mostra um perfil típico de material com pouca organização. A variação do teor de água para menores valores não foi suficiente para a formação da fase. Os experimentos utilizando o método de Mintova-SiBEA e suas variações não foram eficientes para a obtenção da estrutura desejada. A síntese de materiais com estrutura BEA com elevadas razões Si/Al em meio básico não parece estar completamente dominada e até mesmo protocolos de síntese já publicados não são facilmente reprodutíveis. A grande problemática está no fato do objetivo científico estar indo em caminho contrário ao da natureza da cristalização da zeólita BEA. Ou seja, síntese em meio básico a formação de nanocristais é simples e tranquila, mas a formação de estruturas contendo apenas Si nessas condições parece complicada. Em pH próximo do neutro e usando fluoreto como agente mineralizante a BEA contendo apenas Si é facilmente obtida, entretanto, os cristais estão na faixa de dezenas de microns. Apesar de uma contramão extremamente empolgante e que facilmente nos motivaria em continuar a desbravar esse caminho na busca por uma metodologia eficaz para obtenção da BEA “all-silica”, tivemos que abandonar essa metodologia e modificar um pouco a ideia inicial. No tópico seguinte passaremos a sintetizar estrutura BEA com diferentes razões Si/Al e essa variável será importante para verificar o seu efeito na avaliação catalítica.

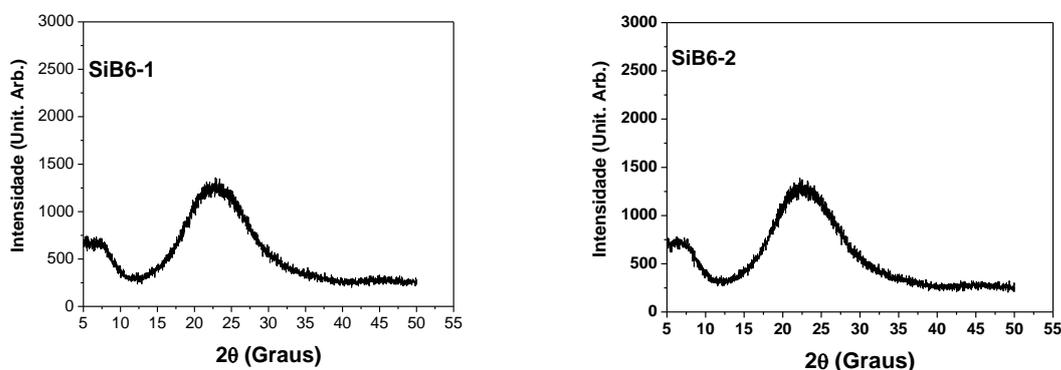


Figura 88 – Difratoformas das amostras SiB6-1 e SiB6-2 sintetizadas com teor de H₂O de 11,8 mols e por diferentes tempos de cristalização (11 e 14 d) a 140 °C.

4.2.2 Método de Mintova-BEA

No trabalho utilizado como referência para esse estudo os autores realizam uma variação sistemática da razão Si/Al. As amostras obtidas com diferentes composições químicas e submetidas a 5 dias de tratamento hidrotérmico foram caracterizadas por difração de raios X, os resultados estão apresentados na Figura 89.

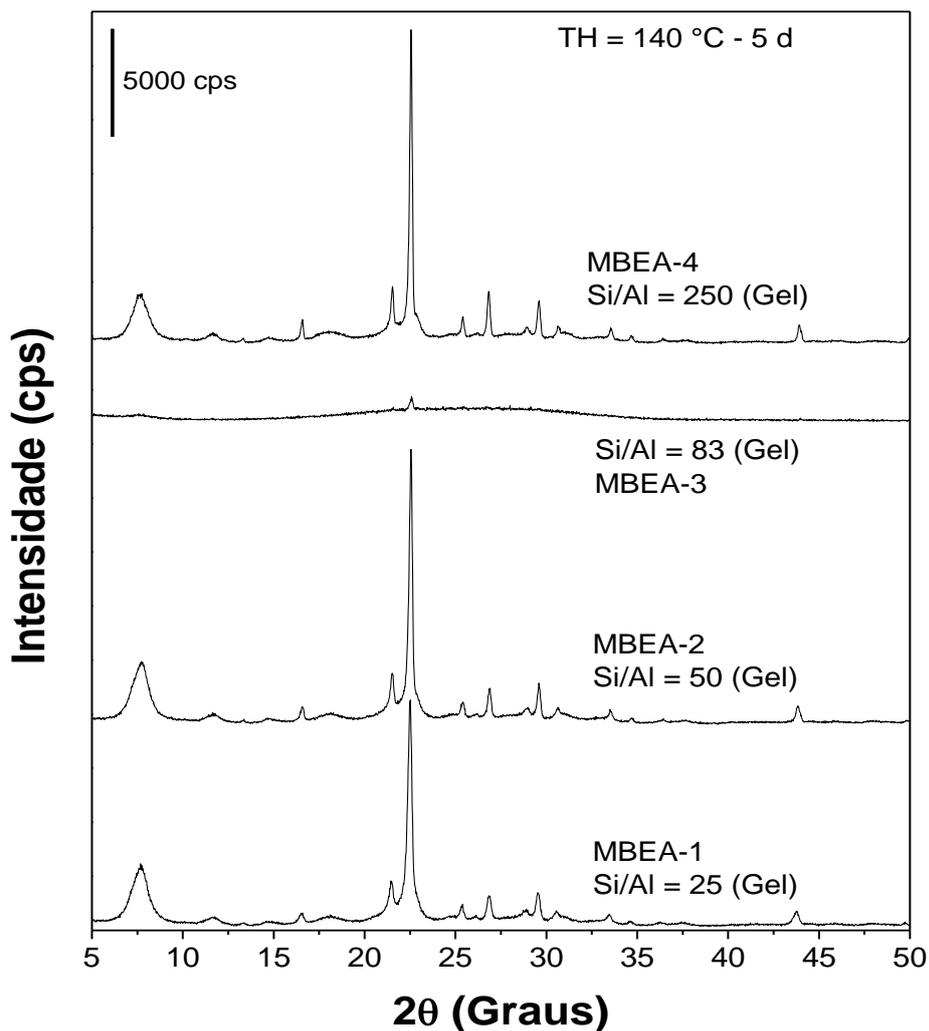


Figura 89 – Difratomogramas das amostras MBEA-1 (25), MBEA-2 (50), MBEA-3 (83) e MBEA-4 (250) sintetizadas com diferentes razões Si/Al na mistura reacional. TH = Tratamento Hidrotérmico.

A composição química utilizada foi $25 \text{ SiO}_2 : x \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0,35 \text{ Na}_2\text{O} : 4,5 (\text{TEA})_2\text{O} : 295 \text{ H}_2\text{O}$, onde $x = 0,5, 0,25, 0,15$ e $0,05$ para as amostras MBEA-1, MBEA-2, MBEA-3 e MBEA-4, respectivamente. Todos os difratogramas apresentaram picos referentes a estrutura

BEA, apenas a amostra MBEA-3 apresentou picos com baixa intensidade. As demais amostras apresentaram padrão de difração bastante definido, característico da estrutura BEA e diferindo entre si apenas na intensidade. Pode-se observar que o aumento da razão Si/Al na mistura reacional favoreceu o aumento da cristalinidade dos sólidos formados, como pode ser visto na Figura 90.

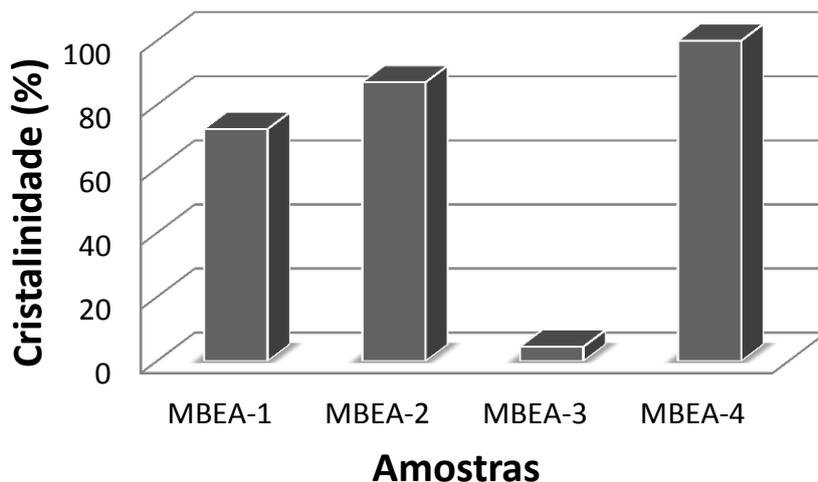


Figura 90 – Cristalinidade Relativa (%) das amostras MBEA-1, MBEA-2, MBEA-3 e MBEA-4 sintetizadas com diferentes razões Si/Al na mistura reacional.

Assim como a cristalinidade, o tamanho de cristalito estimado usando a equação de Scherrer aumenta com o aumento da razão Si/Al, isso pode ser observado na Figura 91. Devido a baixa intensidade, a determinação não foi realizada para a amostra MBEA-3.

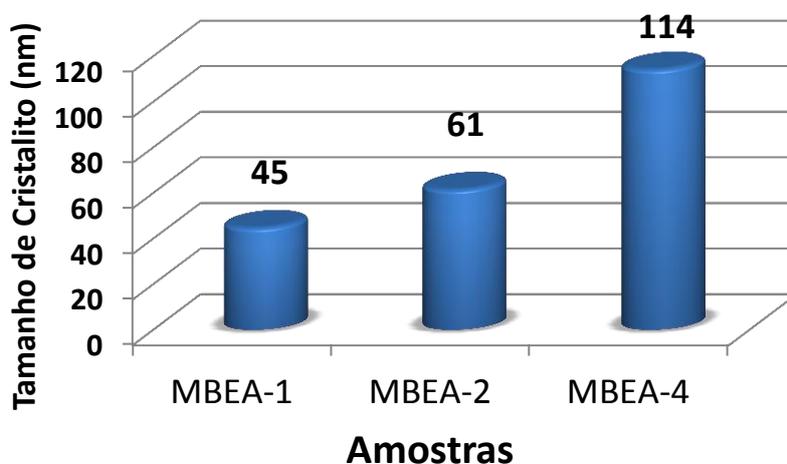


Figura 91 – Tamanho de cristalito para as amostras MBEA-1, MBEA-2 e MBEA-4 sintetizadas com diferentes razões Si/Al na mistura reacional.

Esses resultados da variação do tamanho com a razão Si/Al estão de acordo com o trabalho de Cambor et al. (1998), onde os autores observaram a mesma tendência. Segundo os autores o alumínio favorece a formação de núcleos ajudando assim na obtenção de cristais menores.

O procedimento descrito por Mintova et al. (2006) foi eficaz para a síntese da estrutura BEA contendo Al em diferentes teores. A partir desses resultados resolveu-se modificar a composição química da mistura reacional, diminuindo a quantidade de Al até uma condição onde se tivesse apenas Si. A composição utilizada nesse segundo experimento foi $25 \text{ SiO}_2 : x \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0,35 \text{ Na}_2\text{O} : 4,5 (\text{TEA})_2\text{O} : 295 \text{ H}_2\text{O}$, onde $x = 0,025$ para a amostra MBEA-6 e $x = 0$ para as amostras MBEA-7 e MBEA-8. As amostras MBEA-6 e MBEA-7 foram sintetizadas por 5 dias, enquanto a amostra MBEA-8 foi sintetizada por 11 dias, e todas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$. Os difratogramas de raios X estão apresentados na Figura 92.

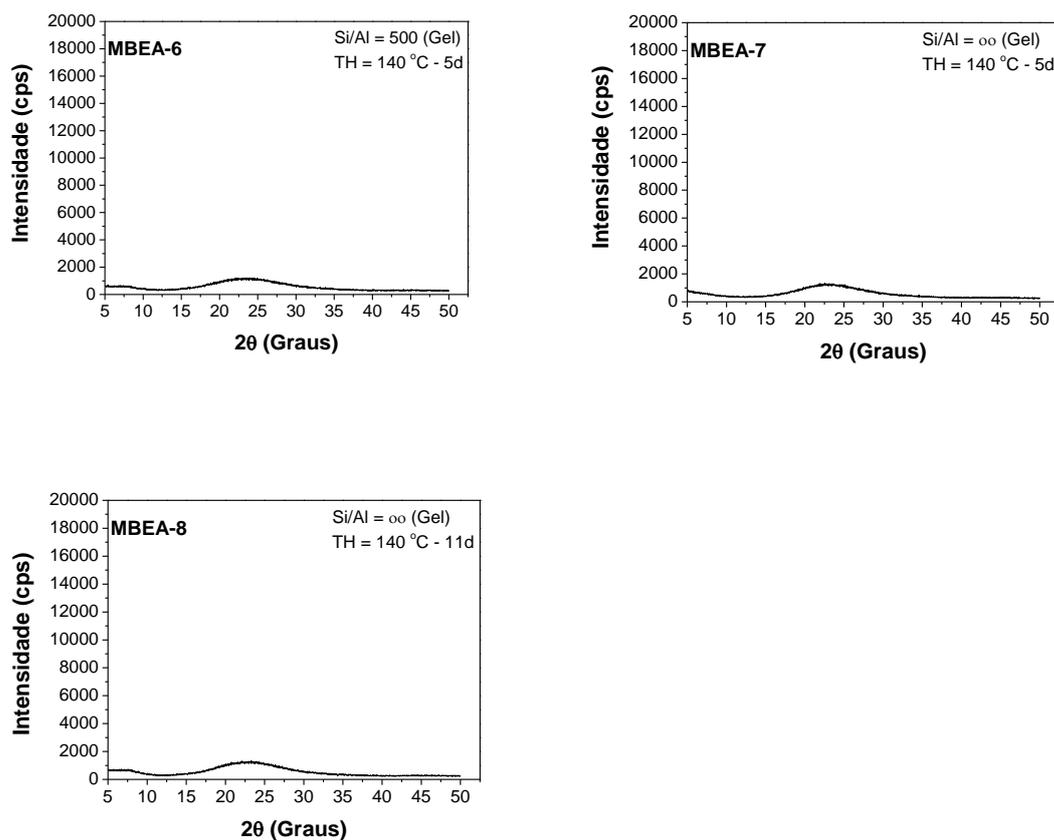


Figura 92 – Difratogramas das amostras MBEA-6 sintetizada com razão Si/Al = 500, MBEA-7 e MBEA-8 sintetizadas sem Al na mistura reacional e com diferentes tempos de cristalização.

Os difratogramas não apresentaram picos de difração, tendo um perfil típico de materiais com baixa cristalinidade. Fica claro que a quantidade de Al na mistura reacional afeta a formação da estrutura BEA, até para a razão Si/Al = 250 a síntese foi obtida com sucesso. Para razões maiores (Si/Al = 500 e ∞) não foi possível obter material cristalino, nem mesmo submetendo a mistura reacional livre de Al a 11 dias de tratamento hidrotérmico (MBEA-8). As amostras SiB6-1 e MBEA-8 diferem apenas pela adição de 0,35 mols de Na₂O na mistura reacional. Apesar do conhecido efeito “acelerador” de cristalização que o Na⁺ apresenta, este não teve influência na formação da estrutura BEA ausente de Al, para o teor estudado (KOSANOVIĆ et al., 2011; BOSNAR et al., 2011; CHAVES et al., 2012). Para que possamos tirar conclusões mais aprofundadas, uma variação sistemática do teor de Na₂O deveria ser realizada, entretanto, neste momento este não é o objetivo principal desse trabalho.

Como a quantidade de Al influencia de forma bastante pronunciada a formação da estrutura BEA, foram realizadas sínteses com outras razões Si/Al mantendo a temperatura e o tempo de cristalização fixos em 140 °C e 5 d, respectivamente. Os resultados de difração de raios X para essas amostras estão apresentados na Figura 93.

Quando se têm bastante Al na mistura reacional é possível obter com facilidade a estrutura BEA, com razão Si/Al = 12,5 a fase foi obtida sem a presença de contaminações. A amostra MBEA-10 (Si/Al = 83) é uma repetição da síntese da amostra MBEA-3 (Si/Al = 83), pode-se observar que a formação da estrutura melhorou em relação a síntese passada, entretanto, para essa composição o resultado foge a tendência apresentada pelas outras amostras e agora sem nenhuma explicação coerente. A amostra MBEA-11 também é uma repetição da amostra MBEA-4, nesse caso o resultado é inverso do que aconteceu para a razão Si/Al = 83. Na primeira síntese a formação da estrutura BEA havia sido bem sucedida, com o produto sólido de elevada cristalinidade, enquanto que na repetição da síntese a estrutura BEA é obtida, mas com uma cristalinidade muito menor do que a observada anteriormente. A amostra MBEA-12 apresentou um padrão de difração típico da zeólita BEA e com elevada cristalinidade, essa amostra possui razão Si/Al de gel igual a 500.

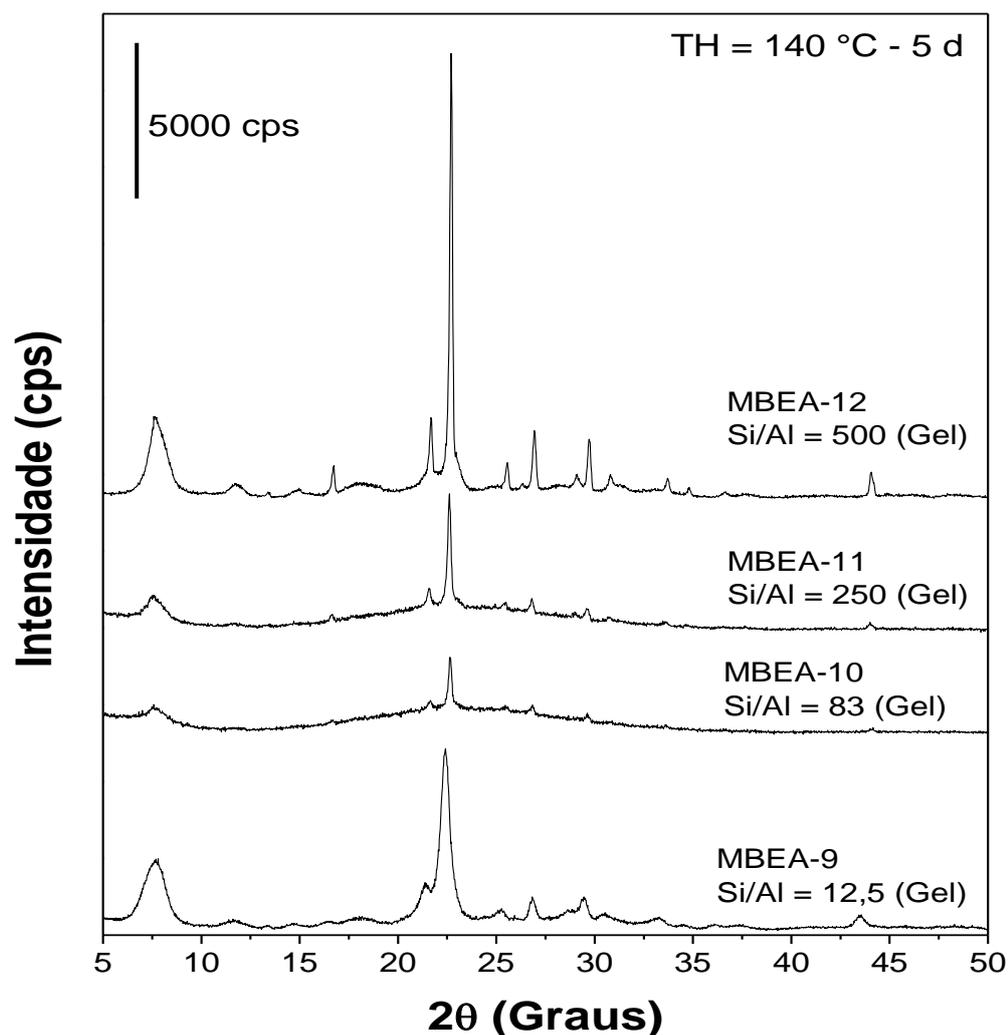


Figura 93 – Difratomogramas das amostras MBEA-9 (12,5), MBEA-10 (83), MBEA-11 (250) e MBEA-12 (500) sintetizadas com diferentes razões Si/Al na mistura reacional. TH = Tratamento Hidrotérmico.

A amostra MBEA-12 apresentou uma elevada cristalinidade e uma largura a meia altura do pico de difração principal que sugerem que esse material possua cristais de alguns micrometros. Buscando encontrar o tempo de cristalização mínimo para a formação da estrutura BEA nessa composição, foi realizada uma curva de cristalização variando o tempo de tratamento hidrotérmico. Os resultados de difração de raios X estão apresentados na Figura 94.

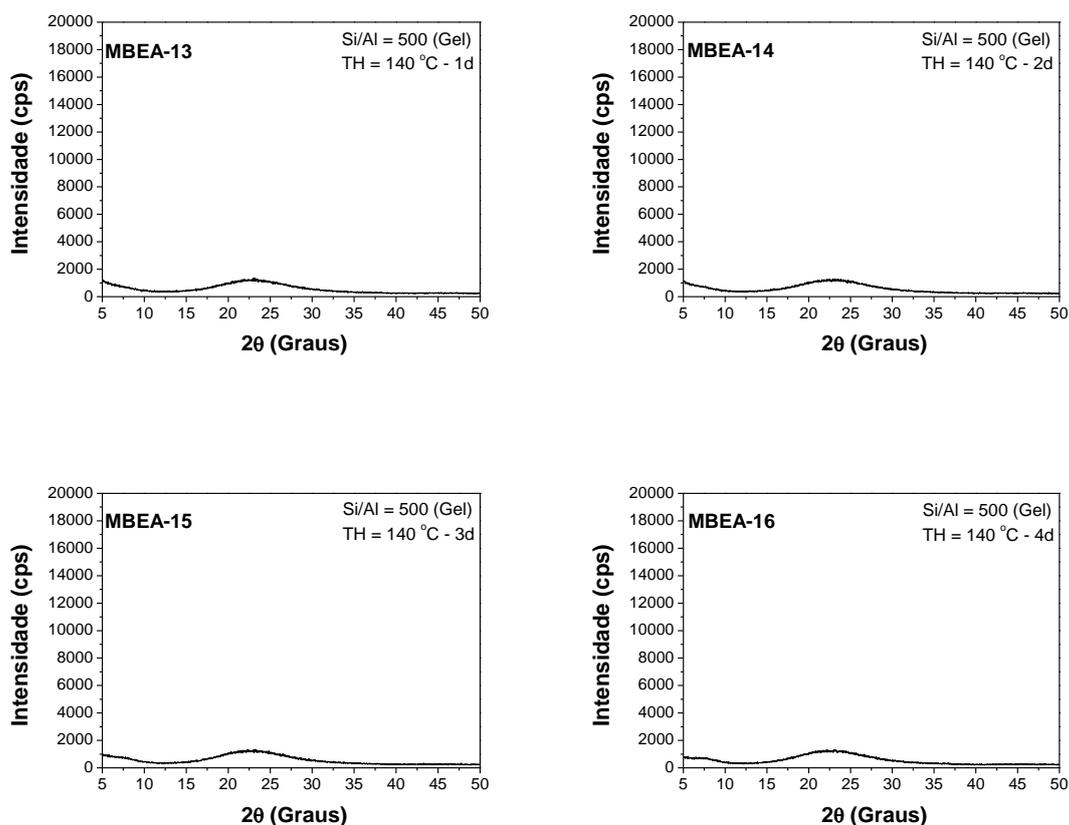


Figura 94 – Difratomogramas das amostras MBEA-13, MBEA-14, MBEA-15 e MBEA-16 sintetizadas com razão Si/Al = 500 e diferentes tempos de cristalização (1-4 dias).

Pode-se observar que não foram obtidos produtos cristalinos para essa série de amostras, mesmo após quatro dias de cristalização não foi possível observar o início da formação da estrutura BEA. Diante disso foram realizadas repetições das sínteses com razão Si/Al = 500 e 1000, para razão igual a 1000 o tempo de cristalização foi de 5 dias e para razão 500 os tempos foram de 4,4 e 5 dias. Os resultados estão apresentados na Figura 95. A repetição da amostra com razão 1000 apresentou padrão de difração da estrutura BEA mostrando que a síntese foi bem sucedida, enquanto que a repetição da amostra com razão 500 e 4,4 dias apresentou um difratograma da estrutura MFI com baixa cristalinidade. Larlus e Valtchev (2006) também observaram que em algumas condições de síntese a estrutura MFI aparecia como fase concorrente da zeólita BEA, no caso estudado pelos autores para a síntese da BEA “all-silica”. Após 5 dias de síntese a amostra com razão 500 apresentou um difratograma típico de material de baixa organização sem a presença de picos de difração. Esse resultado é ao mesmo tempo intrigante e preocupante, principalmente porque a reprodutibilidade do método de síntese, a essa altura, fica comprometida quanto a sua confiança.

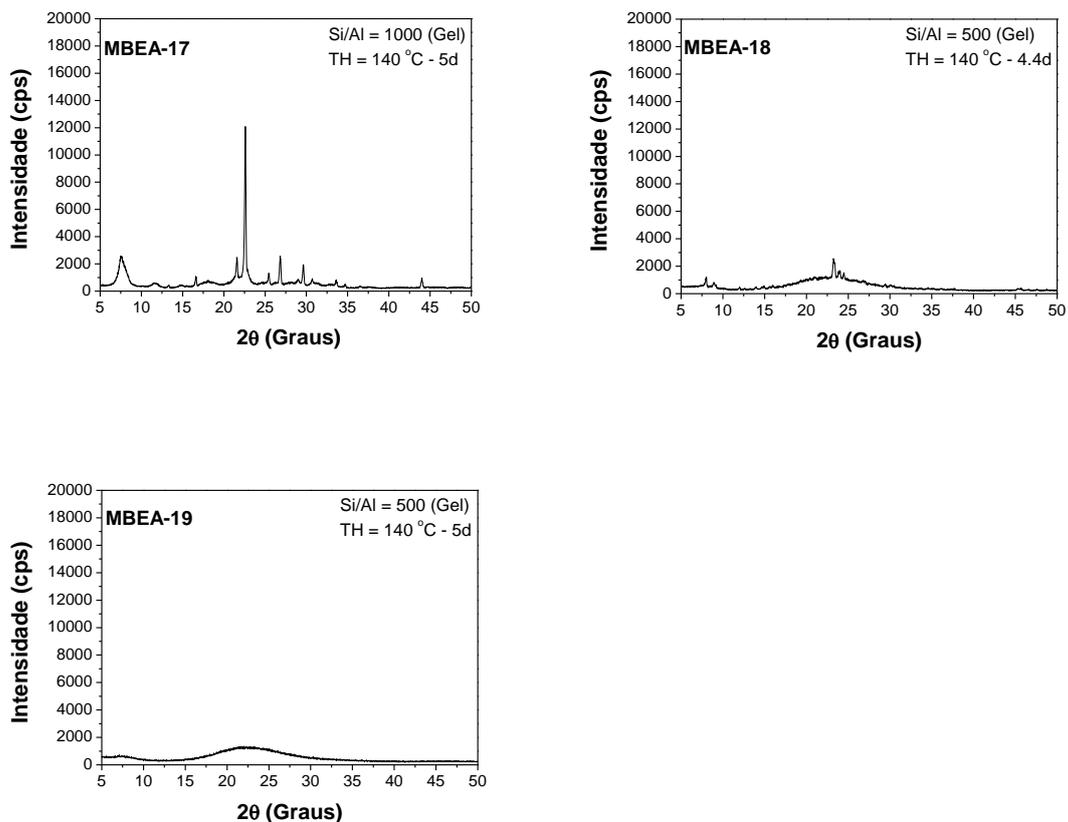
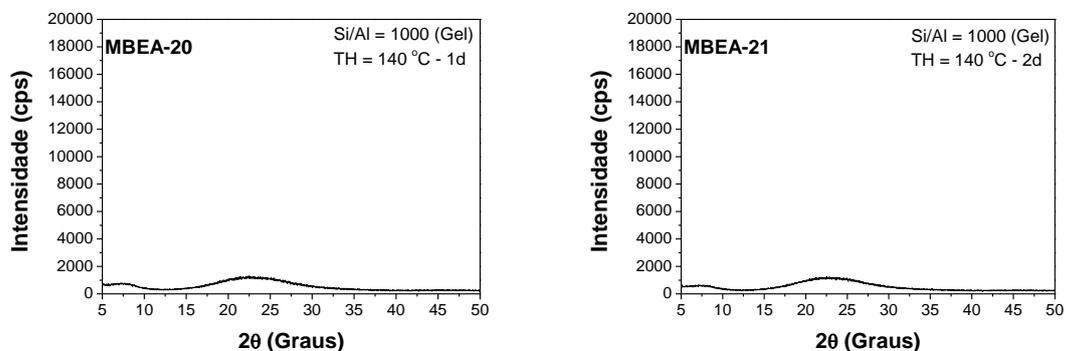


Figura 95 – Difratogramas das amostras MBEA-17, MBEA-18 e MBEA-19 sintetizadas com razão Si/Al = 500 e 1000.

Devido ao sucesso da síntese da amostra MBEA-17 (Si/Al = 1000), realizamos um curva de cristalização com essa composição, variando tempo de tratamento hidrotérmico de 1 a 4 dias. Os difratogramas podem ser vistos na Figura 96.



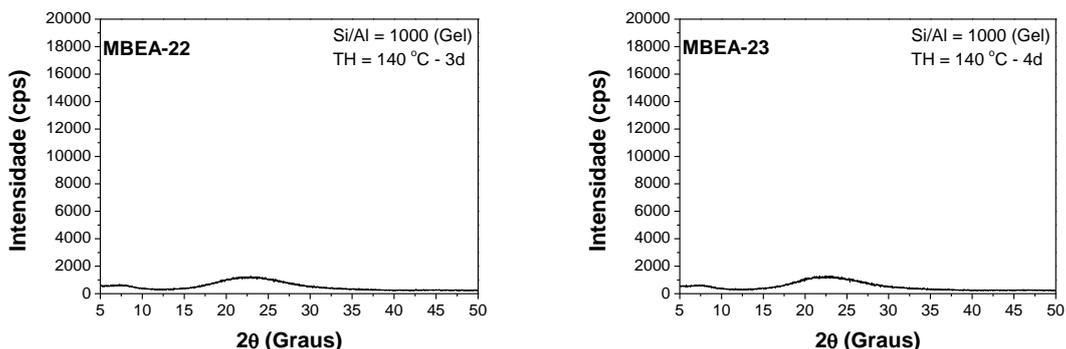


Figura 96 – Difratomogramas das amostras MBEA-20, MBEA-21, MBEA-22 e MBEA-23 sintetizadas com razão Si/Al = 1000 e com diferentes tempos de cristalização.

Os resultados são semelhantes aos observados para as amostras sintetizadas com razão Si/Al = 500, nenhuma das amostras sintetizadas apresentou padrão de difração da estrutura BEA. Mesmo após quatro dias de síntese não foi possível observar o início da cristalização. Esse resultado mostra que em alguma etapa do método de síntese existe uma falha ou precisa ser melhor controlada para que a reprodutibilidade seja mantida. Inicialmente as sínteses foram realizadas sem o controle de temperatura durante o envelhecimento, e posteriormente passaram a ser rigorosamente controladas em banho termostático. Assim, foram realizadas duas sínteses, com razão Si/Al = 1000, uma com o envelhecimento sem controle de temperatura (temperatura do Laboratório de Preparação, não mensurada) e outra com a temperatura do envelhecimento controlada a 25 °C. Os difratogramas estão apresentados na Figura 97.

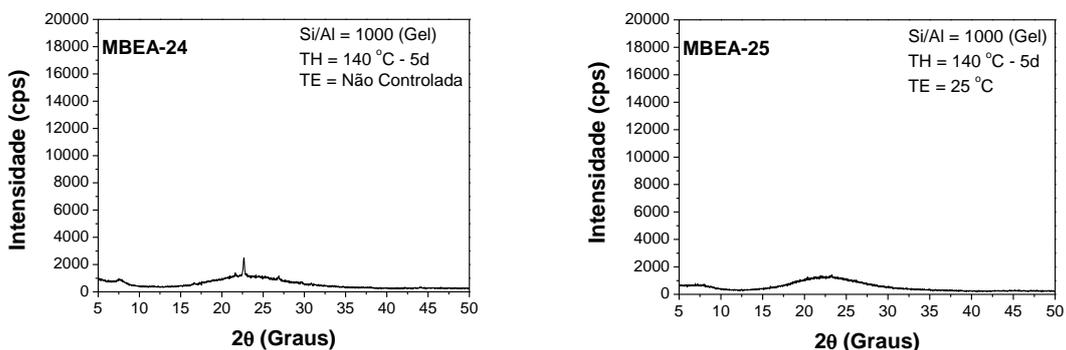


Figura 97 – Difratomogramas das amostras MBEA-24 e MBEA-25 sintetizadas com razão Si/Al = 1000, sem controle da temperatura de envelhecimento e mantendo a temperatura em 25 °C.

Curiosamente é possível observar que a amostra sintetizada sem o controle de temperatura apresenta, ainda que em baixa intensidade, os picos de difração característicos da estrutura BEA. A amostra que teve a temperatura de envelhecimento controlada não é possível observar picos de difração da fase zeolítica. Esse resultado nos mostra, não que devemos abandonar o controle da temperatura, mas sim encontrar uma condição onde a formação da estrutura seja favorecida. Parece-nos, que nesse momento, modificar a temperatura de envelhecimento pode ser uma alternativa para garantir a formação da estrutura BEA. Outro fator que nos chamou a atenção foi o direcionador TEOAH, observamos que sempre que o direcionador era recém aberto as sínteses tinham um percentual maior de sucesso do que usando um frasco de direcionador aberto a alguns dias. Então, abrimos um frasco e realizamos diversas sínteses no mesmo dia. A primeira delas foi a de uma amostras com razão Si/Al = 25 com envelhecimento a 25 °C por 24 h e cristalização a 140 °C por 5 d (MBEA-26). O difratograma da amostra MBEA-26 está apresentado na Figura 98.

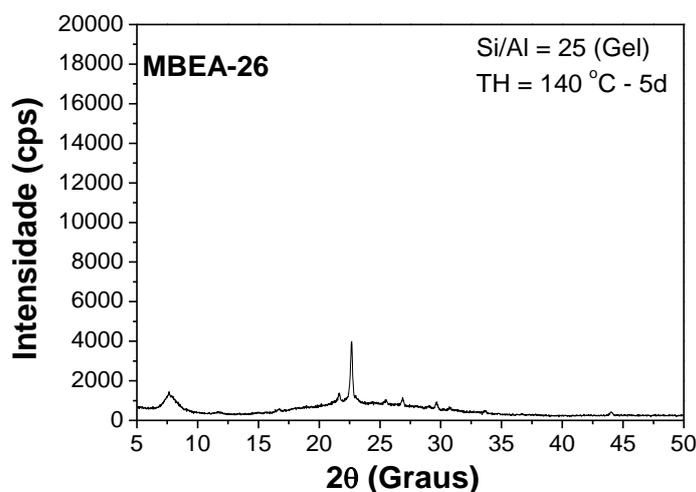


Figura 98 – DRX da amostra MBEA-26, envelhecida a 25 °C por 24 h e tratada hidrotermicamente a 140 °C por 5 dias.

Em seguida, realizamos uma curva de cristalização para amostra com razão Si/Al = 500, com envelhecimento a 45 °C por 24 h e cristalização a 140 °C por 1, 2, 3, 4 e 5 dias, essas amostras são MBEA-27, MBEA-28, MBEA-29, MBEA-30, MBEA-31, respectivamente. Os difratogramas apresentados na Figura 99 mostram padrões típicos da estrutura BEA e sem a presença de contaminações para todas as amostras. A amostra envelhecida a 25 °C mostrou uma cristalinidade menor do que as amostras envelhecidas a 45

°C, isso pode estar relacionado ao teor de Al na mistura reacional, refletindo em diferentes tamanhos de cristal. Podemos observar que envelhecendo a 45 °C e com uma razão Si/Al elevada, a cristalização se iniciou antes de 24 h de síntese, resultado que não havia sido observado antes. Isso mostra o efeito positivo do aumento da temperatura de envelhecimento na cristalização.

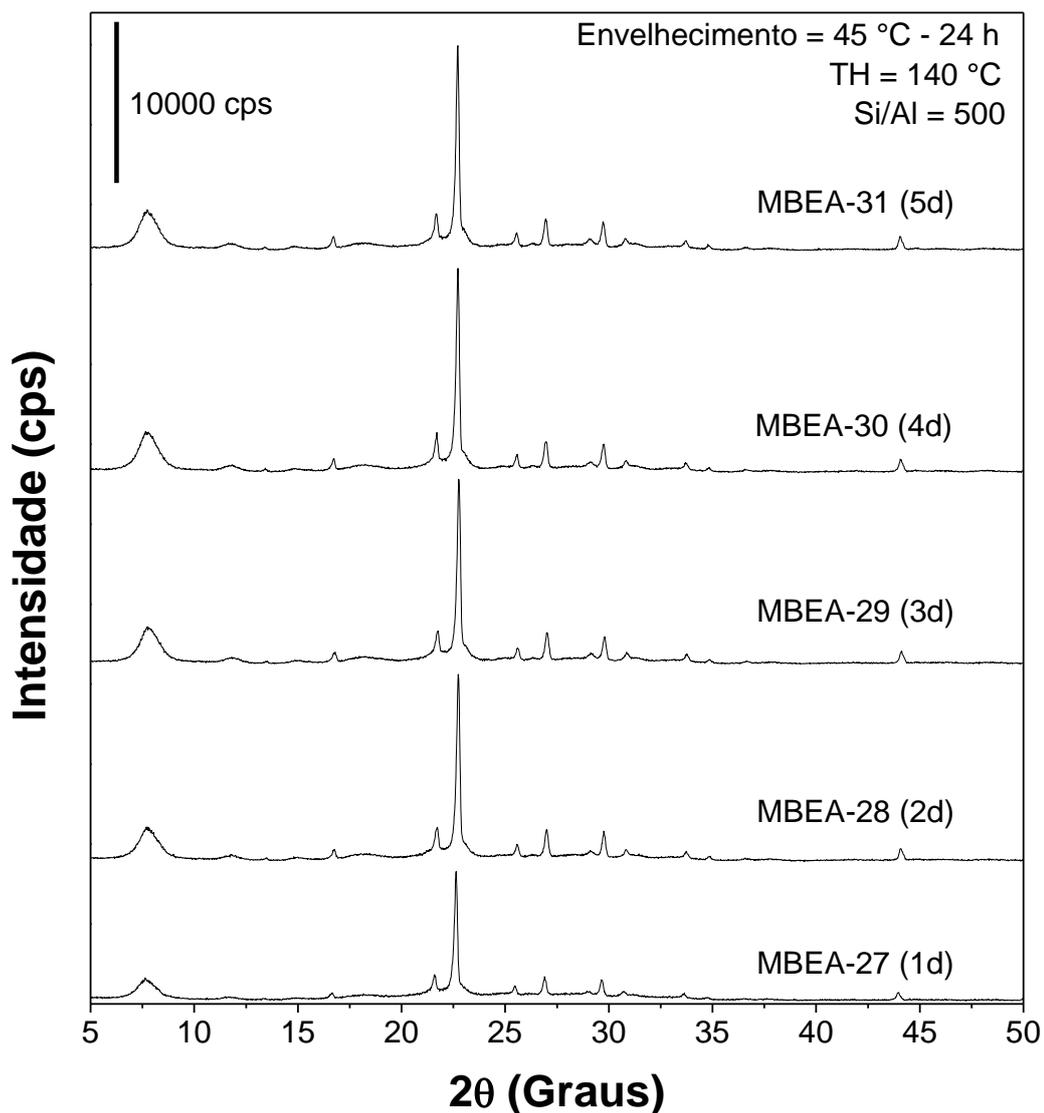


Figura 99 – DRX das amostras MBEA-27, MBEA-28, MBEA-29, MBEA-30 e MBEA-31 (envelhecimento a 45 °C e diferentes tempos de cristalização).

O mesmo frasco do direcionador TEOH, usado na síntese das amostras apresentadas na Figura 99, foi utilizado 15 dias depois para a síntese das amostras MBEA-32 e MBEA-33, os resultados estão apresentados na Figura 100.

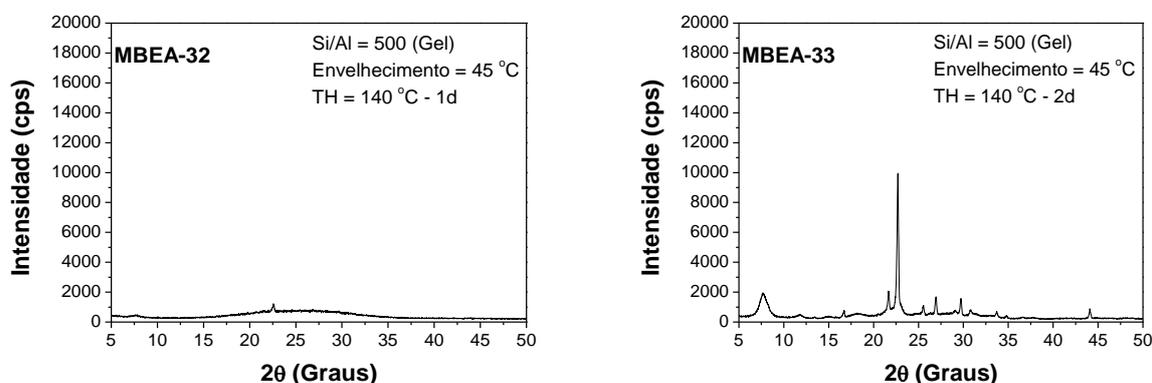


Figura 100 – DRX para as amostras sintetizadas com razão Si/Al = 500, envelhecidas a 45 °C e cristalizadas a 140 °C por 1 e 2 dias.

Pode-se perceber que para o tempo de 1 dia de síntese existe uma diferença muito grande de cristalinidade entre a amostra sintetizada com o frasco de direcionador recém aberto e após 15 dias do primeiro uso. Na síntese realizada com 2 dias de cristalização a cristalinidade já é comparada a do experimento anterior e isso mostra mesmo o direcionador não tendo a mesma atividade inicial, conseguimos obter um sólido com ótima cristalinidade. Apesar da falta de dados experimentais que possam explicar com plena certeza o que acontece com o direcionador ao longo do tempo, acreditamos que esse efeito esteja relacionado a carbonatação do direcionador. É bastante conhecido o efeito do CO₂ atmosférico em substâncias básicas e essa possível carbonatação pode estar alterando o pH da solução de TEOH. A mudança no pH pode acarretar em alterações na etapa de hidrólise e solubilização das espécies, o que demandaria um tempo maior para se iniciar a cristalização. Acreditamos que parte desse problema é resolvido com o aumento da temperatura de envelhecimento e foi observado o efeito positivo dessa mudança na obtenção da estrutura BEA. Assim, com envelhecimento realizado a 45 °C, mesmo em razões Si/Al maiores, onde é preciso um maior tempo de síntese, e como é o caso da razão 500, apenas 2 dias são necessários para a cristalização. Outra opção adotada foi o uso do direcionador o mais rápido possível, para isso as sínteses eram planejadas e realizadas em um período de no máximo 5 dias após ter sido aberto o frasco.

Foram realizadas sínteses de 1 e 2 dias (MBEA-34 e MBEA-35) para amostra com razão Si/Al = 25, envelhecendo a mistura reacional a 45 °C e cristalizando a 140 °C, os resultados estão apresentados na Figura 101.

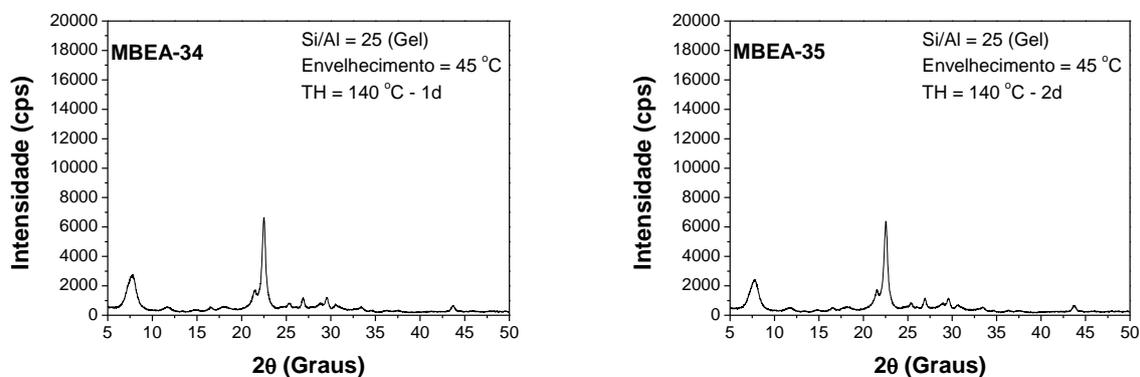


Figura 101 – DRX das amostras MBEA-34 e MBEA-35, sintetizadas com envelhecimento a 45 °C por 24 h e cristalização a 140 °C por diferentes tempos.

As duas amostras, sintetizadas com 1 e 2 dias, apresentaram um padrão de difração típico da zeólita BEA e sem a presença de contaminações. A cristalinidade não sofreu mudanças com o aumento do tempo de cristalização de 1 para 2 dias. A menor intensidade dos picos de difração quando comparados com as amostras das Figuras 99 e 100, são relacionadas ao teor de Al na mistura reacional e ao tamanho dos cristais.

Para verificar a reprodutibilidade das sínteses com a razão Si/Al = 25 foi realizada uma curva de cristalização com tempos de 1 a 5 dias de síntese. Os resultados de DRX estão apresentados na Figura 102. Podemos observar que todas as sínteses foram bem sucedidas e em todos os tempos de síntese foi obtida a estrutura BEA. Entre 1 e 2 dias de síntese se observa um leve aumento na intensidade do pico principal, para os demais tempos de síntese não são observadas mudanças significativas na intensidade. Tanto para baixos como para elevados valores de razões Si/Al foi obtida com sucesso a zeólita BEA. Usando uma temperatura de 45 °C na etapa de envelhecimento e 2 dias de cristalização a 140 °C foram suficientes para obter e ter reprodutibilidade nessa síntese, e essas serão condições usadas para sintetizar outras amostras com diferentes teores de Al.

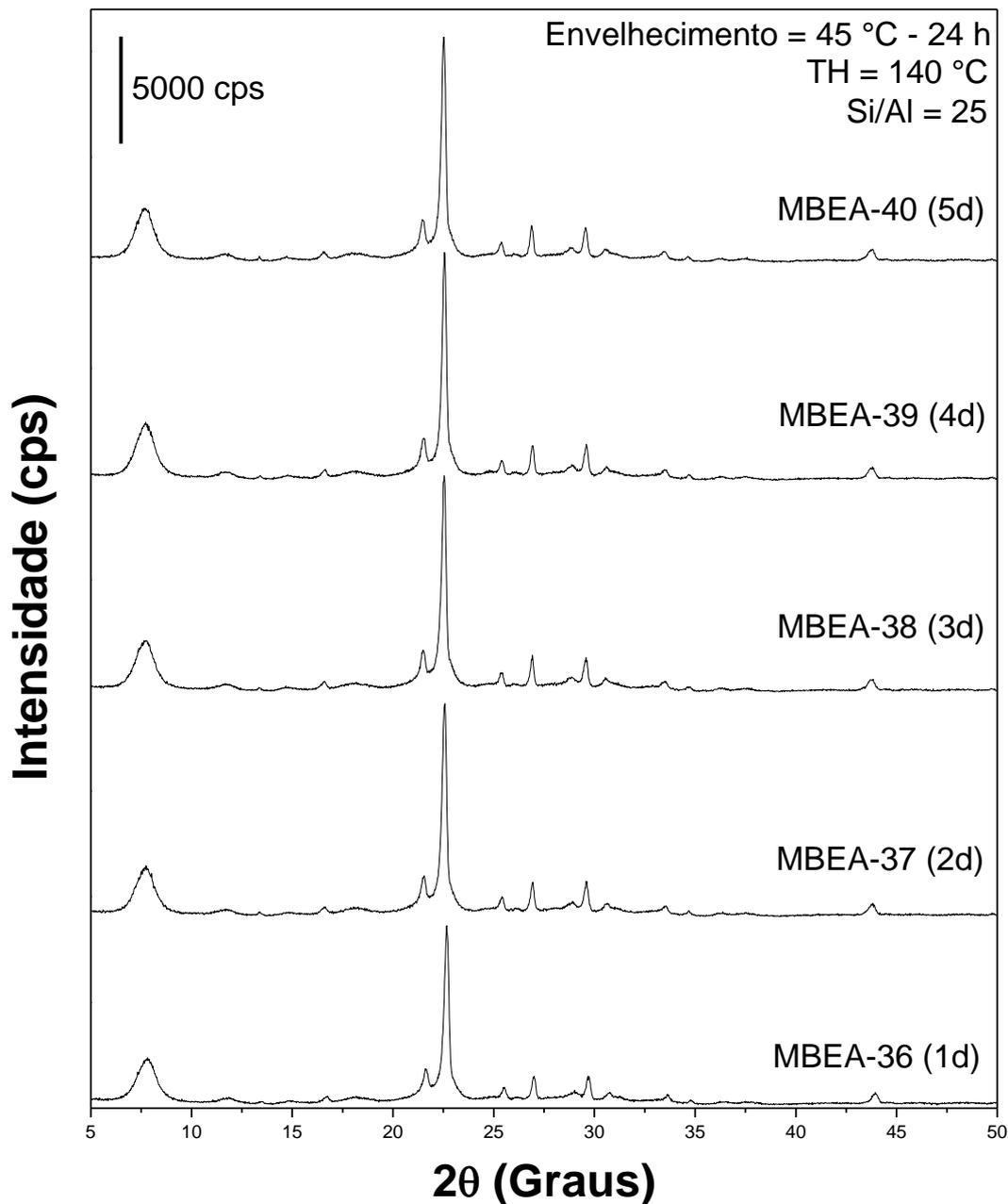


Figura 102 – DRX para amostras sintetizadas com razão Si/Al = 25 e diferentes tempos de cristalização.

Acreditando na eficiência da maior temperatura de envelhecimento, foram sintetizadas duas amostras sem a presença de Al na mistura reacional (MBEA-41 e MBEA-42). Essas amostras foram obtidas envelhecendo a mistura reacional a 45 °C por 24 h e cristalizando a 140 °C por 5 e 11 d, os DRX estão apresentados na Figura 103. Após 5 dias de síntese não foi obtido nenhum produto cristalino, depois de 11 dias é possível observar alguns picos de difração, mais detalhes podem ser vistos no gráfico com a escala ampliada.

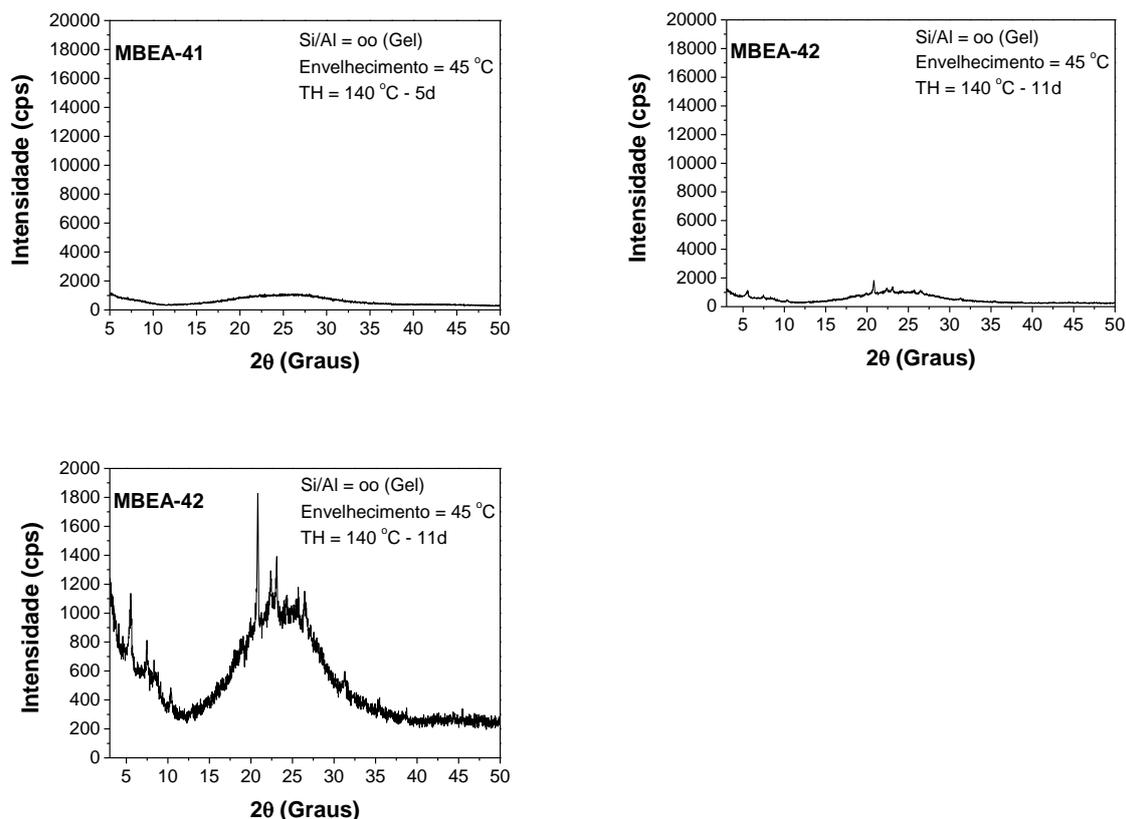


Figura 103 – DRX para amostras sintetizadas sem Al na mistura reacional por 5 e 11 dias de cristalização.

Os picos de difração que a amostra MBEA-42 apresentou foram comparados com diversos padrões usando o Software Philips X'Pert High Score e a base de dados PDF2, entretanto, não foi obtido êxito na identificação dessa fase que parece estar iniciando a cristalização.

Enquanto a síntese de 11 dias e sem Al na mistura reacional estava na estufa foram realizadas sínteses com diferentes razões Si/Al (25, 50 e 250), os resultados da primeira síntese e das suas réplicas estão apresentados na Figura 104.

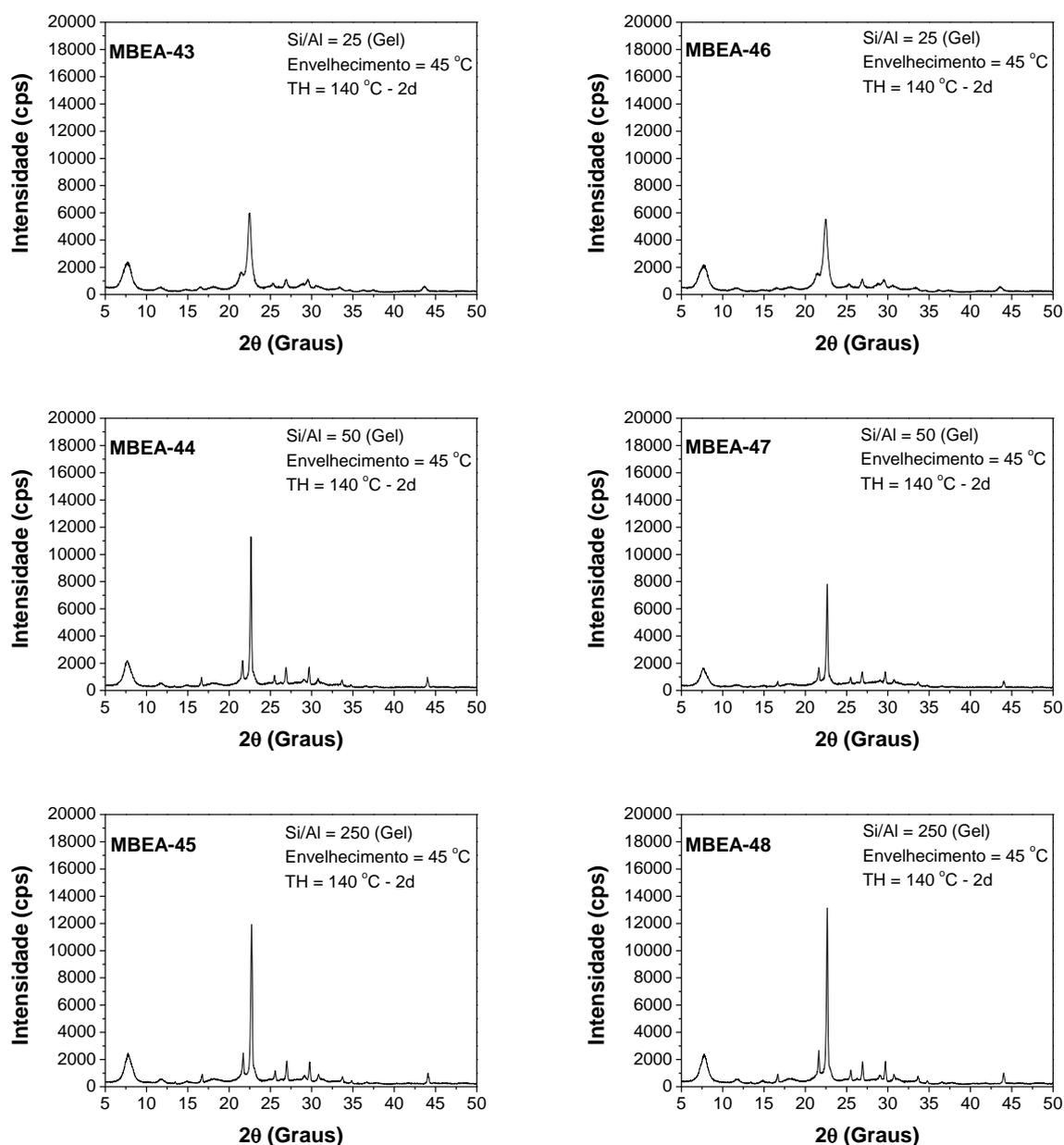


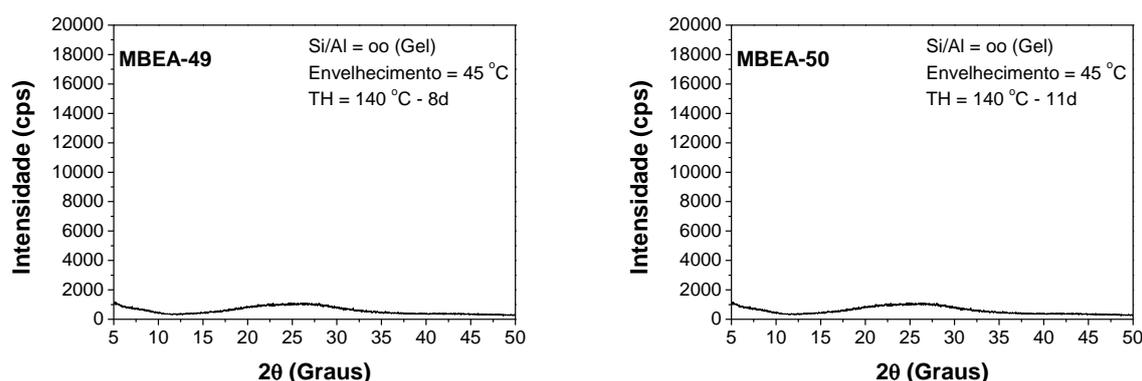
Figura 104 – DRX das amostras MBEA-43, MBEA-44 e MBEA-45 sintetizadas com razão Si/Al = 25, 50 e 250, respectivamente, e suas réplicas (MBEA-46, MBEA-47 e MBEA-48).

Todas as amostras, incluindo as réplicas, apresentaram um padrão de difração da estrutura BEA. Além da obtenção da fase, a cristalinidade das réplicas também foi satisfatória, onde apenas a amostras MBEA-47 teve uma intensidade inferior a amostra da primeira síntese. Com isso, o aumento da temperatura de envelhecimento para 45 °C foi eficiente para garantir não somente a obtenção da fase BEA, mas também garantir a reprodutibilidade dos experimentos em diferentes razões Si/Al.

Perez-Pariente et al. (1988) já haviam mostrado os efeitos de diversos parâmetros na cristalização da zeólita BEA. Dentre os vários estudados nesse trabalho está o efeito de etanol

na síntese, os autores observaram que o etanol dificultava a cristalização, sendo necessário um tempo de síntese muito maior para se obter produtos cristalinos. No nosso caso, o envelhecimento a 25 °C deixava uma quantidade de etanol na mistura reacional que era prejudicial a cristalização. Assim, qualquer pequena alteração, como por exemplo a diminuição do pH da solução de TEOH por carbonatação, alterava significativamente a cinética de cristalização. Realizando o envelhecimento a 45 °C, foram medidas as perdas de massa entre a mistura reacional inicial e depois do envelhecimento, e os resultados mostram que nos casos onde foram perdidos mais de 50 % da massa inicial, foram obtidos produtos cristalinos. Resultados semelhantes foram obtidos por Franco (2013), em sua dissertação de mestrado, sintetizando a zeólita BEA com TEOS e F⁻ como agente mineralizante. Esses 50 % de massa perdida, correspondem a todo etanol proveniente da hidrólise do TEOS e parte da água da mistura reacional. Ou seja, com o envelhecimento a 45 °C a evaporação do etanol e até mesmo de parte da água, garantiu que 2 dias de cristalização a 140 °C fossem suficientes para obter a estrutura BEA nas diferentes razões Si/Al.

Na última síntese realizada sem a adição de Al na mistura reacional o experimento com o tempo de 11 dias de síntese apresentou picos de difração de um produto cristalino desconhecido. Em uma última tentativa, realizamos a síntese novamente variando o tempo de cristalização em 8, 11 e 14 dias. O objetivo era verificar se a fase obtida era reprodutível e se um maior tempo de síntese levaria a um produto com maior cristalinidade. Os DRX das amostras MBEA-49, MBEA-50 e MBEA-51 estão apresentados na Figura 105.



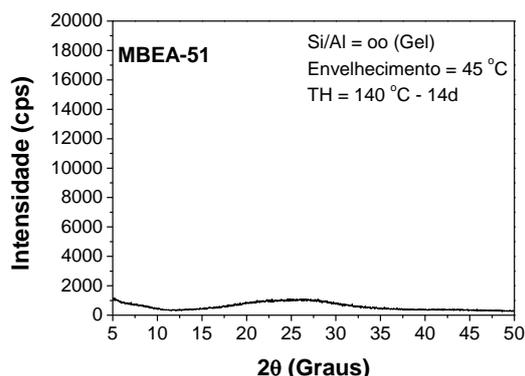


Figura 105 – DRX das amostras sintetizadas sem Al na mistura reacional com diferentes tempos de síntese.

Mesmo em longos tempos de síntese (14 dias) não foi possível obter a fase BEA sem Al e nem reproduzir a fase não identificada obtida no experimento anterior. Assim, a síntese sem a presença de Al foi completamente descartada.

Foi sintetizada uma última amostra com a razão Si/Al = 12,5 para compor um contexto de amostras com diferentes composições para as aplicações em catálise. Essa amostra foi obtida envelhecendo a mistura reacional por 24 h a 45 °C e cristalizando a 140 °C por 2 dias, o DRX dessa amostras está apresentado na Figura 106.

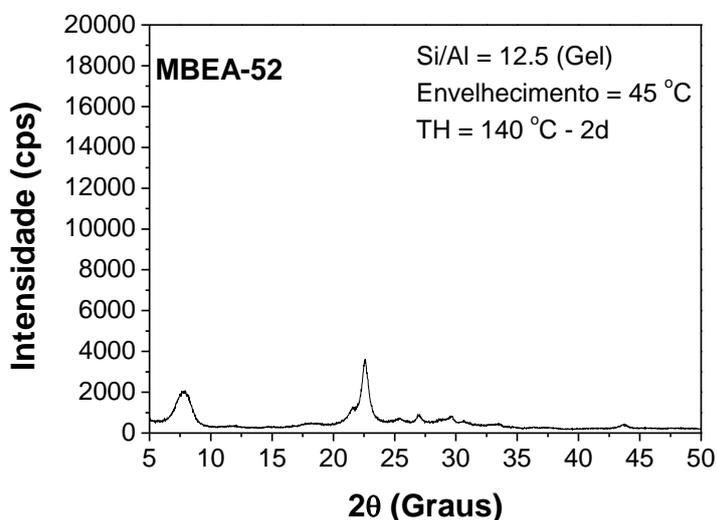


Figura 106 – DRX da amostra MBEA-52 obtida com razão Si/Al = 12,5.

A síntese da amostra com razão Si/Al = 12,5 foi bem sucedida, a fase BEA foi obtida sem a presença de contaminações. Dentre as diferentes composições usadas, essa foi a que apresentou menor intensidade, esse efeito deve estar relacionado ao maior teor de Al e consequentemente ao menor tamanho dos cristais.

Dentre todas as amostras obtidas, algumas foram escolhidas, por apresentarem uma variação sistemática na composição e foram caracterizadas por fisissorção de N₂, microscopia de varredura e transmissão, análise química por EDS, XPS, análise térmica e usadas como catalisadores básicos frente a reação de condensação de Knoevenagel. Foi montada uma série com as amostras MBEA-52, MBEA-43, MBEA-44, MBEA-45 e MBEA-28, estão ordenadas desta forma pela ordem crescente de razão Si/Al na mistura reacional (12,5, 25, 50, 250 e 500). Essas amostras serão chamadas, a partir de agora, de BEA-1, BEA-2, BEA-3, BEA-4 e BEA-5, visando facilitar a compreensão do leitor. Chamamos a atenção para o fato de as amostras foram ordenadas seguindo o aumento da razão Si/Al na mistura reacional.

A Figura 107 mostra a análise química dos sólidos por EDS, plotados o valor da fração molar de Al inicial na mistura reacional e a fração molar de Al final no sólido obtido. Os resultados mostram que os valores estão acima da reta que corresponde a um valor equivalente na mistura reacional e no sólido, isso mostra que as amostras tem um teor de Al maior. Em geral, a maior parte do Al que é adicionado na mistura inicial fica incorporada na rede zeolítica, por outro lado nem todo Si é incorporado a rede, isso se deve a maior solubilidade dos silicatos em meio básico. Essa diferença entre a razão Si/Al inicial e do sólido também foi observada por outros autores, principalmente em elevados valores de razão Si/Al (PEREZ-PARIENTE et al., 1988; CAMBLOR et al., 1998; MINTOVA et al., 2006).

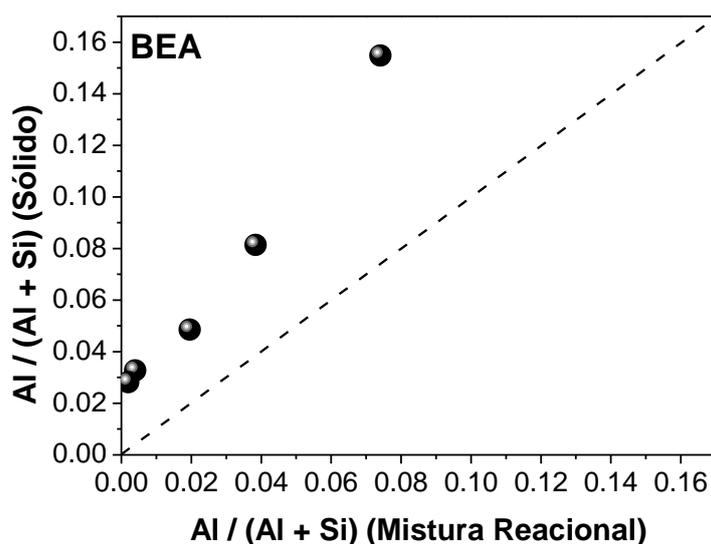


Figura 107 - Fração Molar de Al para amostras com estrutura BEA sintetizadas com diferentes razões Si/Al.

Na Figura 108 observa-se que após a razão Si/Al em torno de 20 os valores de cristalinidade não sofrem alterações. Apesar da razão Si/Al no sólido ser menor do que a inicial, foi possível obter amostras com diferentes frações molares de Al.

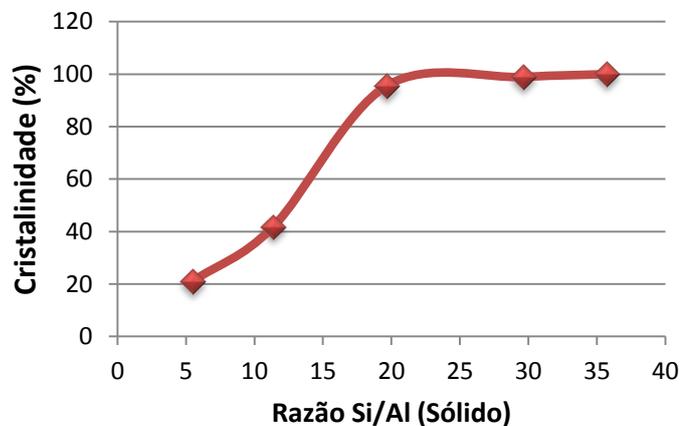
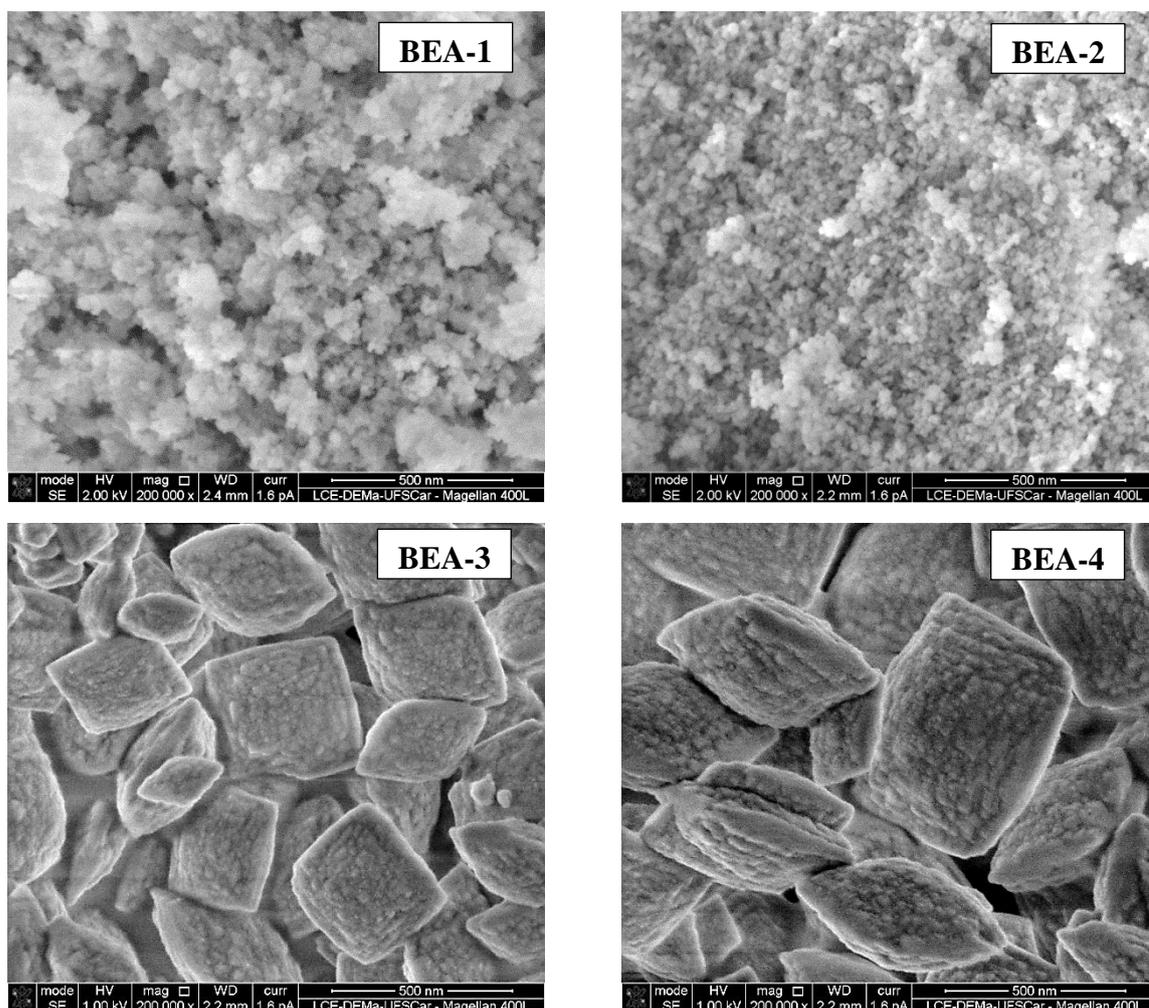


Figura 108 – Cristalinidade Relativa para amostras com diferentes razões Si/Al.

As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os resultados podem ser vistos na Figura 109.



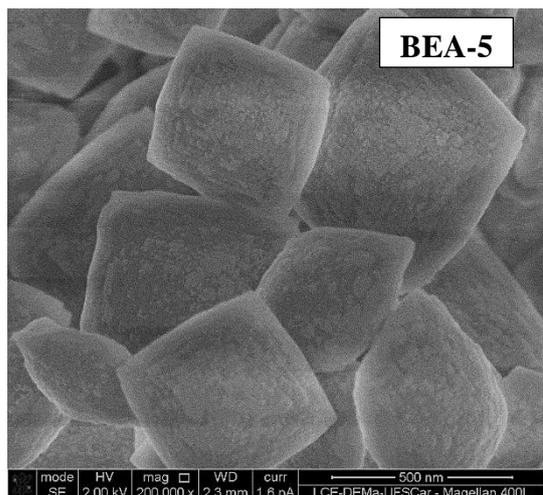


Figura 109 – MEV para amostras BEA-1 (12,5), BEA-2 (25), BEA-3 (50), BEA-4 (250) e BEA-5 (500) com diferentes razões Si/Al e tal como sintetizadas.

Pode-se observar que a medida que o teor de Al diminui os tamanhos das partículas aumentam. A amostra BEA-1 (Si/Al = 5.5) possui o menor tamanho dentre as amostras e por MEV é complicado determinar com precisão o tamanho dos cristais. Com o aumento da razão Si/Al o tamanho das partículas crescem de forma muito pronunciada, chegando a tamanhos da ordem de 500 nm. Usando a equação de Scherrer o tamanho médio obtido para as amostras BEA-1 e BEA-2 foi de 15,8 e 18,8 nm, respectivamente. Por fisissorção de N₂ os resultados foram muito próximos aos obtidos por DRX, 14,6 e 18,2 nm para as amostras BEA-1 e BEA-2, respectivamente. Isso mostra que os cristalitos determinados por DRX estão com superfície disponível para a adsorção e que a formação de partículas compactas por agregação é muito pequena (Tabela 4.1). As amostras BEA-3, BEA-4 e BEA-5 possuem morfologia bastante semelhante, a principal diferença está no tamanho das partículas, que aumenta com o aumento da razão Si/Al, esse efeito do teor de Al no tamanho já havia sido relatado por Cambor et al. (1998). O crescimento dos cristais com o aumento do teor de Al na mistura reacional é devido ao “efeito nucleador” que as espécies de Al possuem. Quando em solução, as espécies de aluminato possuem carga negativa que acabam atraindo os cátions direcionadores de estrutura (SDA), esses pares favorecem a evolução da ordem iniciando a nucleação. Quando o teor de Al é elevado esse processo ocorre em grande quantidade, gerando um maior número de núcleos que darão origem a pequenos cristais. Com a diminuição do teor de Al a nucleação é menor, isso favorece o crescimento a partir da deposição de espécies solúveis em um cristal já existente, o que contribui para a formação de cristais maiores. Apesar de as amostras BEA-3, BEA-4 e BEA-5 possuírem tamanhos de partícula grande, quando comparado aos tamanhos das amostras BEA-1 e BEA-2, não são observados o hábito cristalino característico da

estrutura BEA (Bipirâmide Truncada). Larlus et al. (2005) investigaram o controle da morfologia dos cristais da all-silica BEA e observaram que o aumento da razão TEAOH/SiO₂ altera a morfologia de bipirâmide truncada. Para razão TEAOH/SiO₂ = 0,3 as faces piramidais dos cristais obtidos em meio básico são menores, ao lado disso as faces pinacoidais (faces perpendiculares ao eixo *c*) são muito mais desenvolvidas. Nesse trabalho, a razão TEAOH/SiO₂ foi mantida constante em 0,36, assim, com a variação da razão Si/Al para maiores valores, a taxa de nucleação pode ter sido alterada. Com isso, a cristalização pode ter ocorrido de forma semelhante ao reportado por Larlus et al. (2005), onde o crescimento das faces piramidais é menor e o crescimento das faces pinacoidais maior, visto que a razão TEAOH/SiO₂ está próxima ao relatado no artigo.

Tabela 4.1 – Composição química, área externa, rendimento e tamanho de cristal para as amostras BEA.

Amostra	Si/Al ^a	Si/Al ^b	Na/Al ^a	Na/Al ^b	C/N ^b	S _{Ext} (m ² /g) ^d	Rendimento (%) ^e	Tamanho de Cristal (nm) ^f	Tamanho de Partícula (nm) ^g
BEA-1	5,5	6,8	0,16	0,38	7,90	222	16,5	15,8	14,6
BEA-2	11,3	n.d.	0,21	n.d.	n.d.	178	16,9	18,8	18,2
BEA-3	19,6	15,6	0,45	0,68	8,10	24	19,4	49,8	133
BEA-4	29,6	n.d.	0,58	n.d.	n.d.	19	16,3	57,4	167
BEA-5	35,7	38,4	0,71	1,1	8,64	13	8,7	60,2	244

^aObtido por EDS; ^bObtido por XPS; ^cAnálise química CHNS; ^dMétodo t-plot; ^eRendimento por 100g de mistura reacional; ^fDeterminado usando a equação de Scherrer; ^gDeterminado usando a equação $D_{Ext} = 3252/S_{Ext}$; n.d. – Não Determinado

A composição química determinada por XPS mostram algumas diferenças em relação aos resultados de EDS (Tabela 4.1). A razão Si/Al parece ter um perfil variável de concentração ao longo do cristal, a medida que nos aproximamos da superfície a razão Si/Al aumenta e isso se torna mais evidente com o aumento da razão Si/Al entre as amostras. Para a amostra BEA-1 os valores da razão Si/Al foram de 5,5 e 6,8, na amostra BEA-3 os valores foram 19,6 e 15,6 e na amostras BEA-5 35,7 e 38,8 para EDS e XPS, respectivamente. A amostra BEA-3 fugiu da tendência de aumento da razão Si/Al por XPS, a princípio sem uma explicação aparente, mas manteve a sequencia de aumento entre as amostras, assim como no EDS. É provável que inicialmente, após a etapa de nucleação, os primeiros cristais possuam uma razão Si/Al inferior do que a do sólido obtido ao final da síntese. Essa ideia é aceitável, uma vez que a quantidade Al na fase líquida decresce de forma bastante pronunciada quando comparada a concentração de Si. Isso é devido a maior solubilidade das espécies de silicato, onde a incorporação no sólido deve ocorrer de forma mais lenta e após a precipitação dos primeiros cristais (PALIĆ et al., 2011; REN et al., 2011). Assim, os resultados de XPS estão

nos indicando que a composição da superfície é diferente da parte mais interna da amostra e essa diferença fica mais evidente com o aumento da razão Si/Al do gel de síntese.

Os resultados de ^{29}Si RMN para essa série de amostras são mostrados na Figura 110.

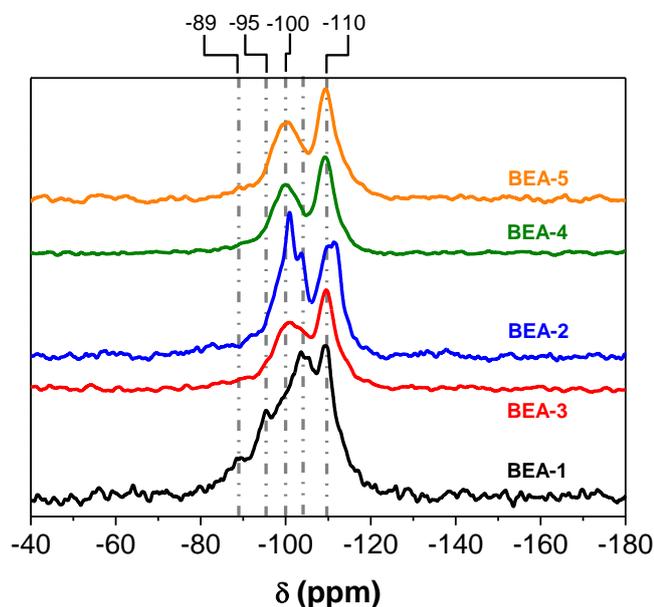


Figura 110 - ^{29}Si MAS-RMN para as amostras tal como sintetizadas com diferentes teores de Al.

Os espectros de RMN mostram a presença de dois picos principais em torno de -110 e -100 ppm para todas as amostras. Na amostra BEA-1 são observados outros deslocamentos, mostrando que essa amostra possui outros ambientes químicos. É possível observar picos centrados em -89, -95, -104 e -110 ppm, que são relativos às espécies $\text{Si}(\text{Si}, 3\text{Al})$, $\text{Si}(2\text{Si}, 2\text{Al})$, $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{Al})$ e $\text{Si}(4\text{Si}, 0\text{Al})$, respectivamente (ENGELHARDT, 2001; MAIER et al., 2011). A observação desses outros deslocamentos químicos se deve ao maior teor de Al presente nessa amostra levando a formação de outros ambientes ao redor do Si. É possível observar que com o aumento da razão Si/Al têm-se um deslocamento do pico em -104 para -100 ppm. Esse deslocamento pode estar relacionado a maior incorporação de Si na estrutura, sendo observado a mudança de espécies do tipo $\text{Q}^3\text{-Si}(3\text{Si}, \text{Al})$ para $\text{Si}(3\text{Si}, \text{OH})$ ou $\text{Si}(3\text{Si}, \text{O}^-)$ (HOULD et al., 2011). Nas amostras BEA-2 e BEA-3 é possível observar a presença das duas espécies Q^3 , mas nas amostras BEA-4 e BEA-5 isso se torna menos evidente. Como os cristais das amostras crescem com o aumento da razão Si/Al, a contribuição de grupos silanois externos é provavelmente muito pequena em relação aos silanois presentes nos defeitos da amostra, assim, acredita-se que o deslocamento químico Q^3 em torno de -100 ppm esteja mais associado aos pares iônicos $[\text{≡SiO}]^-\text{TEA}^+$.

Os resultados de TG/DTA, apresentados na Figura 111, foram usados para determinar a quantidade das espécies balanceadas pelos cátions TEA^+ . A partir da razão Si/Al foram obtidos os valores de Al e Si por cela unitária, a quantidade total de material orgânico em cada amostras foi obtida pela TG (Figura 111b) e foi considerado que todas moléculas de TEA^+ estavam compensando cargas da estrutura zeolítica. Os resultados de DTA mostram um primeiro pico endotérmico entre 25 e 150 °C que é referente a perda de massa por desidratação e remoção de água fisicamente adsorvida. Os outros dois picos exotérmicos entre 273-376 °C e 376-500 °C são referentes a decomposição dos cátions TEA^+ que estão balanceando defeitos da estrutura zeolítica $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-]$ e $[\equiv\text{Al}-\text{O}^-]$, respectivamente (HARI PRASAD RAO et al., 1998).

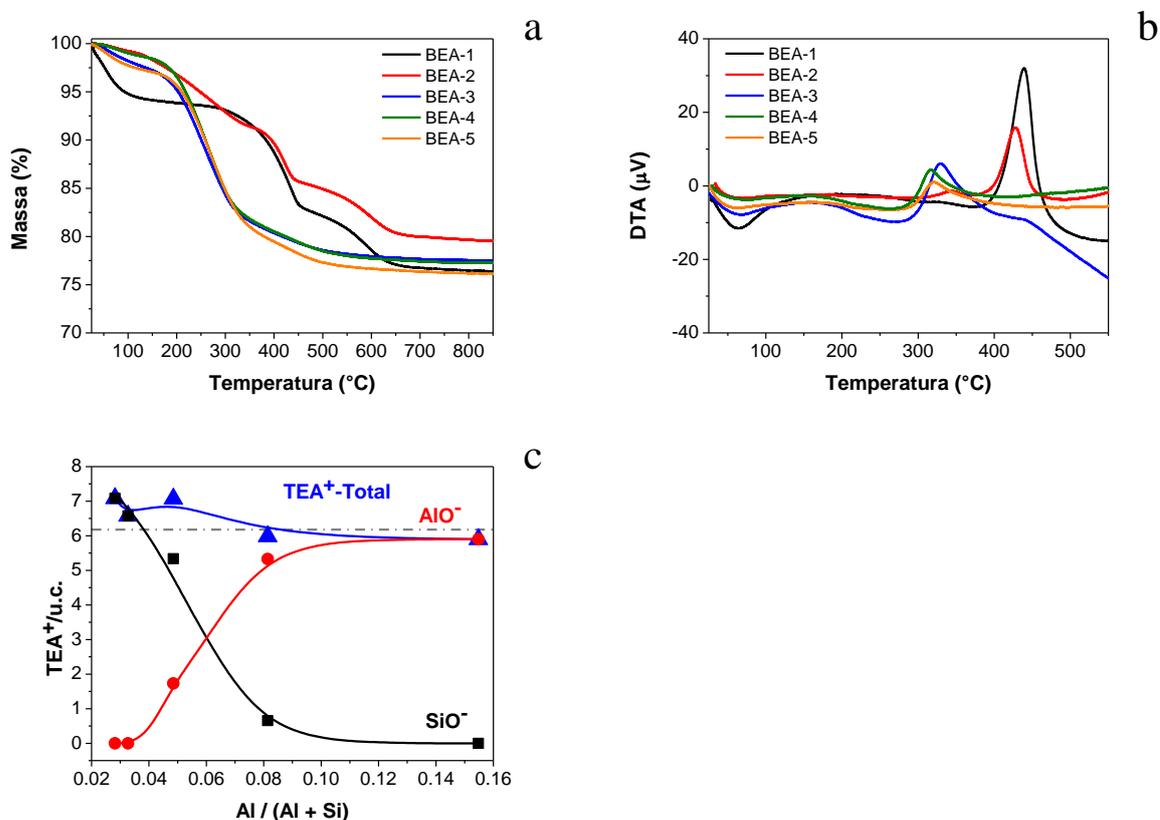


Figura 111 – (a) TG, (b) DTA e (c) quantidade TEA^+ por cela unitária associados a defeitos do tipo $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-]$ e $[\equiv\text{Al}-\text{O}^-]$.

Bourgeat-Lami et al. (1992) investigaram a decomposição de cátions TEA^+ em zeólita BEA acompanhando a decomposição por espectrometria de massas. A primeira região (até 150 °C) foi observada apenas água, e a quantidade desorvida diminui com o aumento da razão Si/Al, esse resultado está de acordo com o observado na Figura 111a, onde a amostra com menor razão Si/Al (BEA-1) teve maior perda de massa do que a amostra BEA-5 nessa região.

Parker et al. (1984) observaram que, entre 250-500 °C, os dois picos presentes na DTA são referentes a degradação parcial ou completa do material orgânico, sendo identificados em maior quantidade dióxido de carbono, etileno e trietilamina, indicando que o processo de degradação do cátion TEA⁺ ocorre através de uma reação de eliminação de Hofmann.

Baseados nesses resultados foram estimadas as quantidades totais de TEA⁺ por cela unitária e a distribuição desse cátion balanceando os defeitos presentes na estrutura zeolítica. Esse resultado está apresentado na Figura 111c e mostram a quantidade total de TEA⁺ e quais tipos de espécies estão presentes em cada composição. A quantidade total de TEA⁺ está próxima do valor teórico de 6,2 TEA⁺/u.c na zeólita BEA (CHAIKITTISILP et al., 2008). Com o aumento da razão Si/Al (diminuição da fração molar de Al) observa-se uma variação na distribuição das espécies $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-][\text{TEA}^+]$ e $[\equiv\text{Al}-\text{O}^-][\text{TEA}^+]$. Em menores teores de Al são observados maiores quantidades de defeitos do tipo $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-][\text{TEA}^+]$, esse resultado está de acordo com o que foi observado por ²⁹Si RMN, com a presença do deslocamento químico em -100 ppm e com trabalhos de outros autores que investigaram a interação entre TEA⁺ e a estrutura zeolítica (PARKER et al., 1984; HARI PRASAD RAO et al., 1998; CHAIKITTISILP et al., 2008; HOULD et al., 2011).

Na Figura 112 são apresentados espectros de XPS do O1s, Si2p e Al2p. Para o O1s pode-se observar uma mudança para maiores energias de ligação com o aumento da razão Si/Al. Observando a decomposição dos espectros é possível observar uma mudança na distribuição das espécies presentes no espectro do O1s. Com o aumento da razão Si/Al a fração de oxigênios ligados ao alumínio (Al–O) diminui enquanto a fração de oxigênios ligados ao silício (Si–O) aumenta, essa mudança provoca o deslocamento do pico para valores maiores de energia de ligação.

Os espectros de XPS do Al2p e Si2p mostram uma variação para maiores energias de ligação com o aumento da razão Si/Al, esse resultado está de acordo com diversos trabalhos da literatura (GRÜNERT et al., 1994; OKAMOTO et al., 1988; BARR et al., 1986; HUANG et al., 1992; WINIECKI et al., 1988; STOCH et al., 1992). Para a amostra BEA-1 o pico do Si2p está centrado em torno de 102,9 eV, com a diminuição da fração molar de Al o pico se desloca para 103,4 eV (amostra BEA-5). As explicações ainda não são muito claras devido a complexidade do sistema estudado, mas alguns trabalhos defendem uma mudança na polarizabilidade do oxigênio em relação ao átomo T(Si, Al). De acordo com Pellenq e Nicholson (1993; 1994), a troca dos cátions ligados ao oxigênio por próton (H⁺) leva a uma menor polarizabilidade do oxigênio, essa mudança foi observada em zeólitas na forma

protônica, onde existe uma densidade de carga distribuída ao redor da espécie $[Al-O^-]$ que será compensada por um H^+ (sítio ácido).

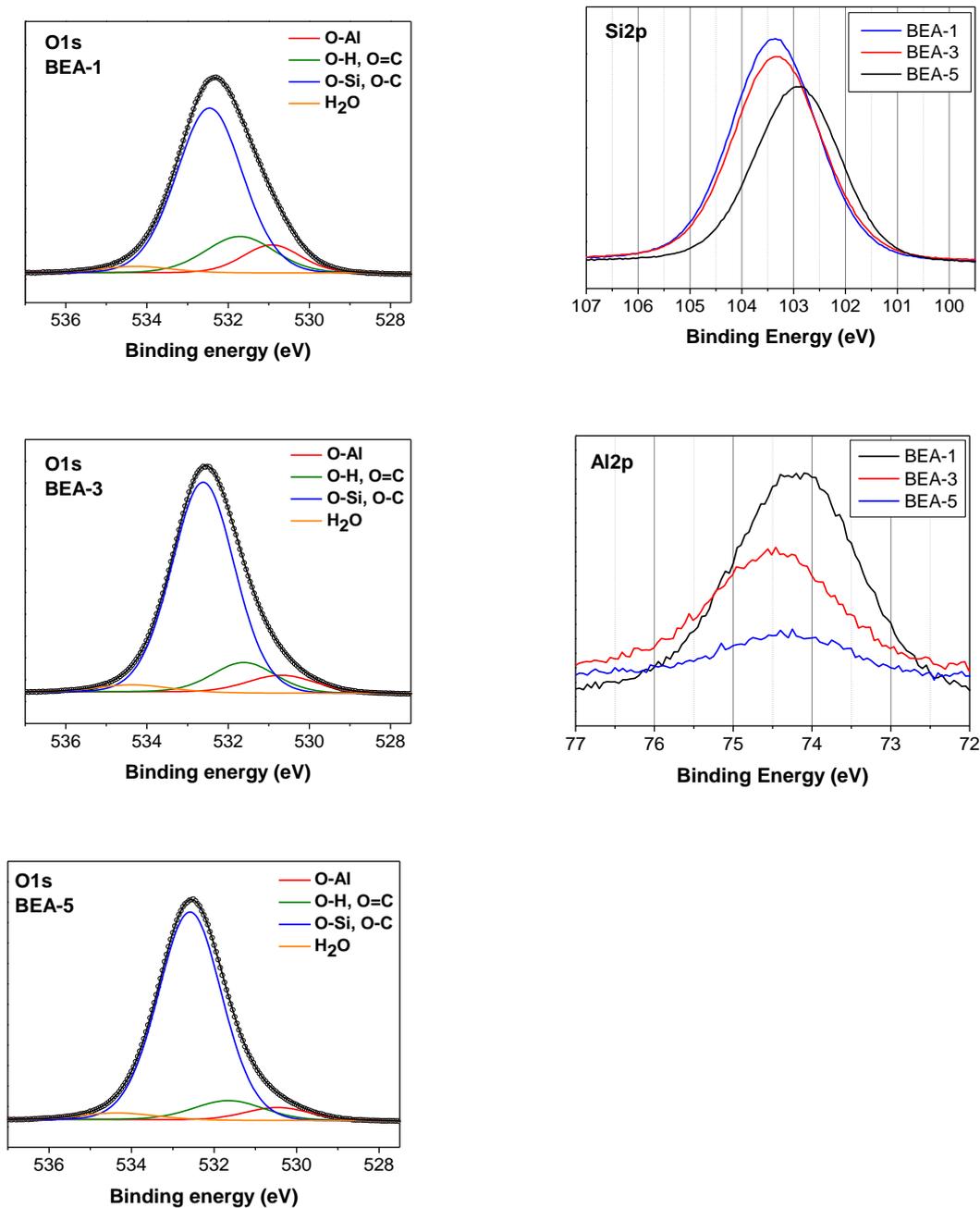


Figura 112 – XPS do O1s, Si2p e Al2p das amostras BEA-1, BEA-3 e BEA-5.

Como no nosso caso estamos diminuindo o teor de Al nas amostras e a mudança na energia de está sendo observada, essa tese fica mais coerente quando pensamos em uma situação onde o próton (H^+) está ligado mais diretamente ao oxigênio, como é o caso de um grupo silanol ($Si-OH$). De forma indireta, a observação dessa alteração nos espectros do Si2p,

mostrando uma menor polarizabilidade do oxigênio e refletindo na maior presença de grupos silanol, fortalece a ideia da presença de defeitos do tipo $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-][\text{TEA}^+]$ com o aumento da razão Si/Al, estando em acordo com os resultados de ^{29}Si MAS-RMN e DTA.

Poderia ser cogitada a possibilidade da contribuição de grupos silanois terminais da superfície, entretanto, o tamanho do cristal aumenta com o aumento da razão Si/Al, assim, acreditamos que esse resultado esteja provavelmente mais relacionado aos grupos silanois que estão ao redor dos defeitos $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-][\text{TEA}^+]$. As mudanças observadas nos espectros do Al2p seguem a mesma ideia da discussão realizada para os resultados do Si2p. Entretanto essa discussão não está relacionada diretamente à presença de prótons como compensadores de carga do Al, pois teríamos sítios ácidos e isso não é verdadeiro, devido às amostras terem sido analisadas tal como sintetizadas. Com a presença do Al na estrutura têm-se uma densidade de carga negativa na estrutura que precisa ser compensada por um cátion. Observando os resultados da composição química obtida por XPS (Tabela 4.1) na amostra BEA-1, cerca de 38% dos átomos de Al estão compensados por Na^+ , na amostra BEA-3 são 68% e na amostra BEA-5 são 100%. A quantidade residual de Al nas amostras BEA-1 e BEA-3 está sendo compensada por cátions TEA^+ , e a medida que a razão Si/Al aumenta o percentual de cátions TEA^+ compensando carga do Al diminui. Assim, a mudança na energia de ligação do Al2p está relacionada a uma menor polarizabilidade do oxigênio em relação ao Al com a mudança do grau de troca entre TEA^+ e Na^+ . Pelo conceito de ácidos e bases de Pearson (1963), o cátion TEA^+ é um ácido mole, bastante polarizável e interage pouco com seu par aniônico. Pensando nas regras de Fajans (1923) esse tipo de cátion deforma pouco a nuvem eletrônica do ânion, sendo o caráter covalente dessa ligação iônica muito baixa. A medida que ocorre a substituição dos cátions TEA^+ por Na^+ , o Al começa a sentir essa diferença de polarizabilidade do oxigênio. O Na^+ é um ácido mais duro (conceito de Pearson), sua carga é mais concentrada e pelas regras de Farjans cátions com menor tamanho conseguem deformar mais fortemente a nuvem eletrônica do ânion, aumentando o caráter covalente dessa ligação e diminuindo a polarizabilidade do oxigênio em relação ao Al.

A amostra BEA-3 foi caracterizada por TEM e os resultados estão apresentados na Figura 113. Foram realizadas análises de EDS em diferentes regiões do cristal, sendo determinada a composição química em cada ponto, os números indicam a região onde foi realizada a análise e os resultados da razão Si/Al obtida em cada ponto estão descritos na imagem. A medida que deslocamos o ponto da coleta do EDS do centro para as bordas do cristal a razão Si/Al aumenta de forma bastante pronunciada, os resultados são inclusive

maiores do que os obtidos por XPS. Esse resultado fortalece a ideia de que a superfície seja mais enriquecida com Si e que a incorporação das espécies de silicato ocorre de forma mais lenta do que a incorporação dos aluminatos.

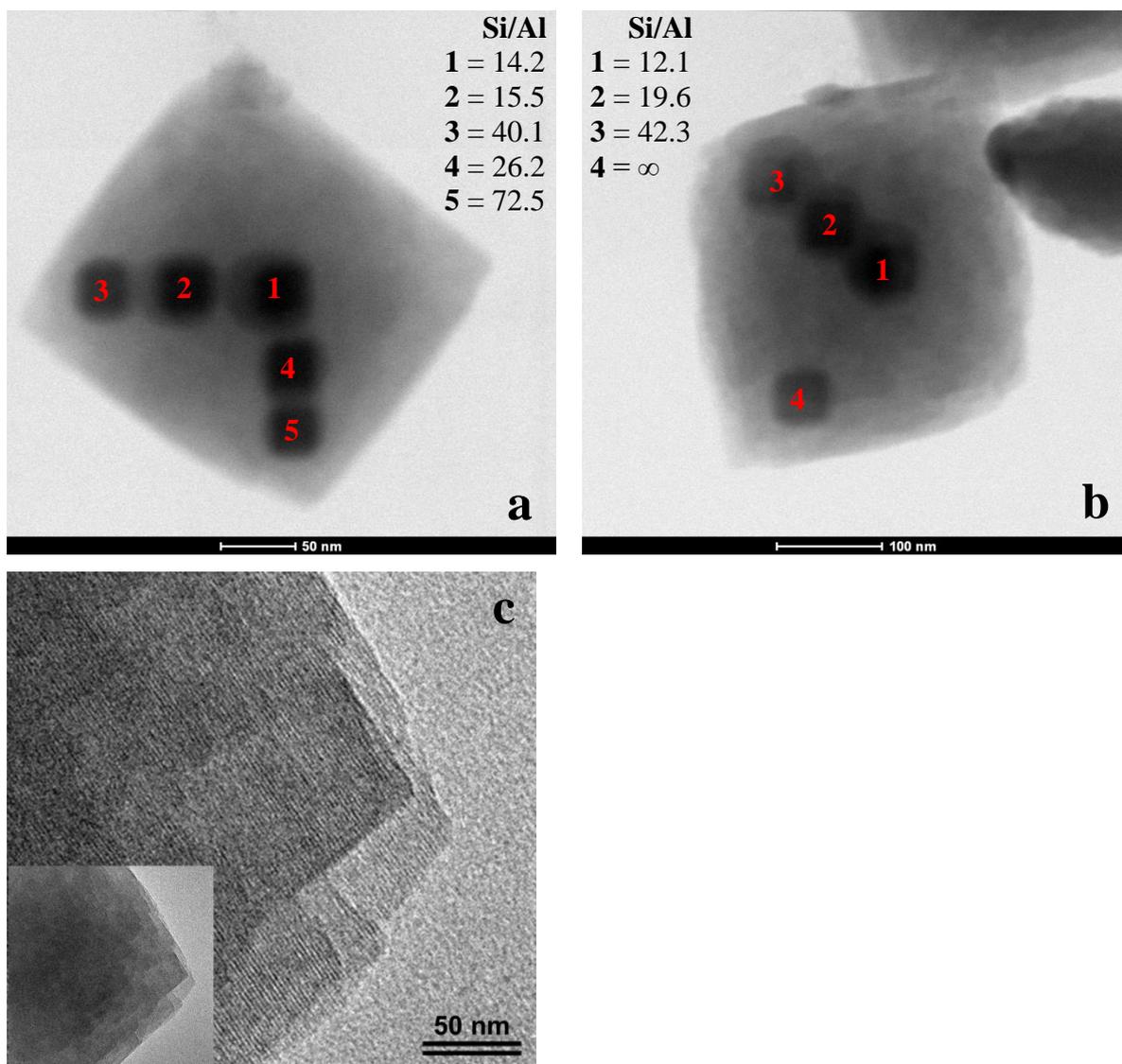


Figura 113 – (a) e (b) TEM das regiões onde foram realizadas as análise de EDS na amostra BEA-3. (c) HRTEM da amostra BEA-3.

Na Figura 113b, na área 4 não foi observado a presença de Al, ou a concentração presente naquela região da amostra está fora do limite de detecção da técnica. A imagem de HRTEM (Figura 113c) mostra a presença de planos cristalinos nas bordas do cristal, evidenciando que a amostra está bem cristalizada e sem a presença de material amorfo.

Os resultados da avaliação catalítica das amostras com estrutura BEA serão mostrados em um tópico vindouro, a seguir, serão apresentados os resultados obtidos com a síntese das amostras com estrutura MTW, com e sem organossilano no meio reacional.

4.3 Síntese da estrutura MTW

4.3.1 Síntese pelo método de Gopal

Serão apresentados os resultados das sínteses das amostras usando a metodologia descrita por Gopal et al. (2001). A Figura 114 mostra os difratogramas das sínteses realizadas com diferentes composições da mistura reacional.

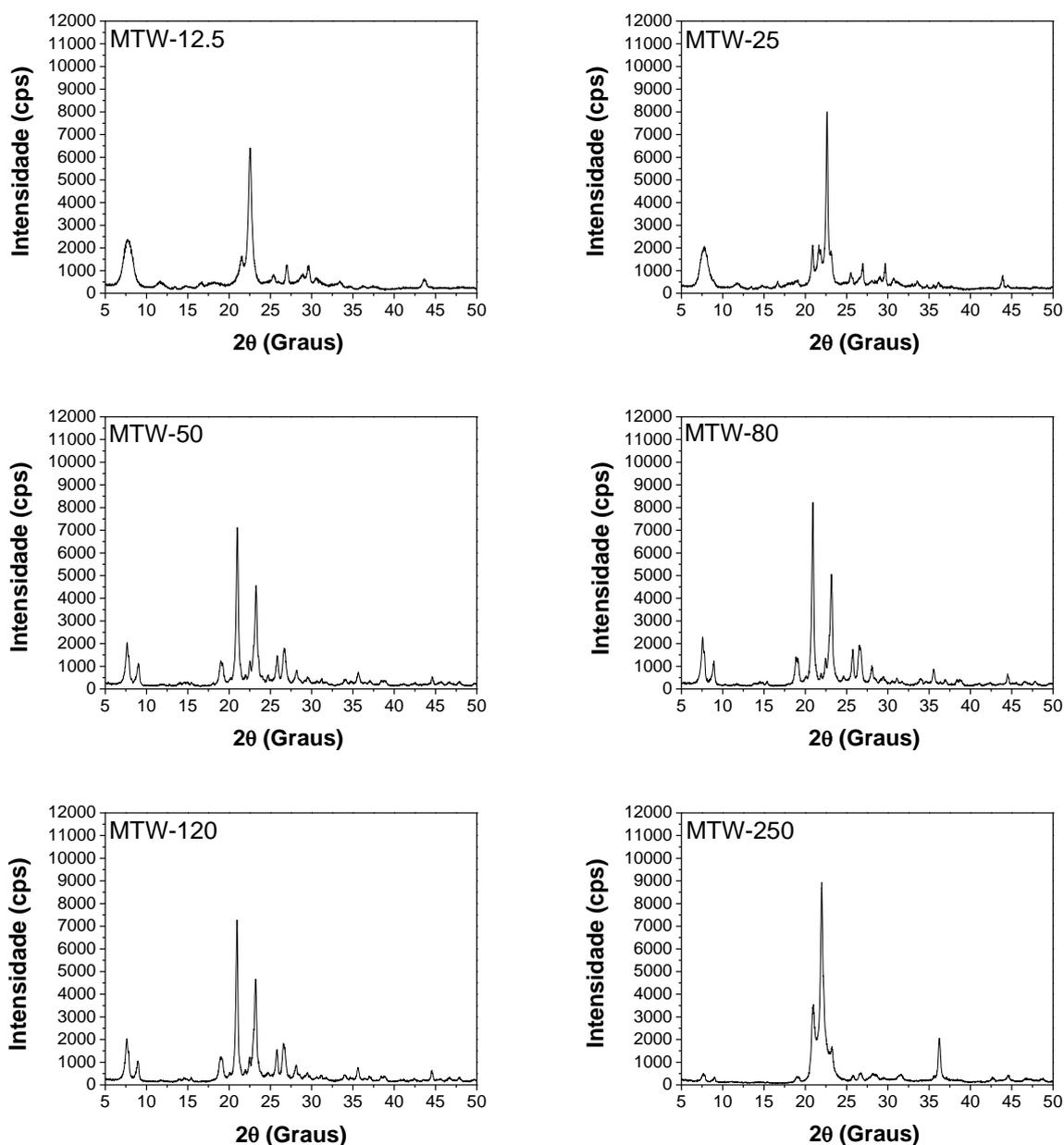


Figura 114 – DRX das amostras MTW sintetizadas com diferentes razões Si/Al na mistura reacional.

O número descrito na nomenclatura da amostra representa a razão Si/Al usada na mistura reacional (Figura 114). Para a razão Si/Al = 12,5 foi obtido um padrão de difração típico da estrutura BEA, sem a presença de contaminações. Esse resultado está relacionado ao alto teor de Al na mistura reacional que pode ter favorecido a cristalização da BEA em detrimento da fase MTW. A medida que a razão Si/Al aumenta para 25 podemos perceber o surgimento do pico principal da zeólita MTW em valor de $2\theta = 20,8^\circ$, mas a predominância ainda é da zeólita BEA. Nas razões Si/Al = 50, 80 e 120, a estrutura MTW foi obtida sem a presença de fases secundárias, isso mostra que a MTW é formada em maiores razões Si/Al. Aumentando ainda mais a razão Si/Al da mistura reacional para 250 é observada a formação de uma fase de sílica cristalina (cristobalita) e em menor quantidade, ainda se observa a presença da zeólita MTW. A formação de cristobalita como impureza na cristalização da MTW foi reportada por Yoo et al. (2003), os autores observaram que além do efeito do aumento da razão Si/Al, a formação da fase cristobalita também estava relacionada a razão OH/SiO₂.

Essas amostras foram caracterizadas por EDS para determinação da razão Si/Al no sólido, os resultados estão apresentados na Figura 115.

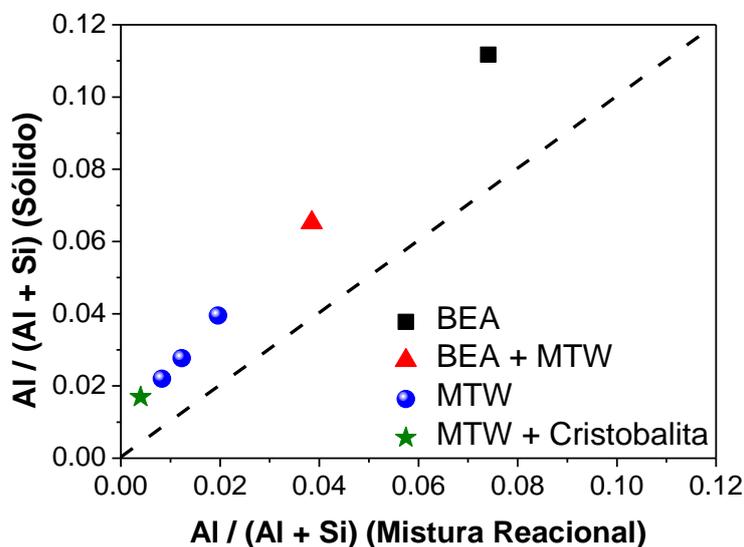
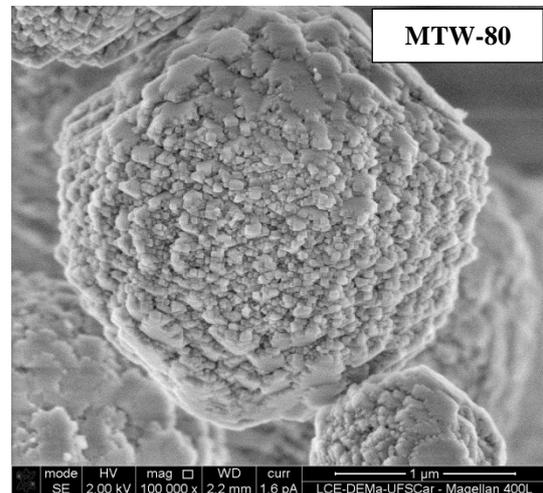
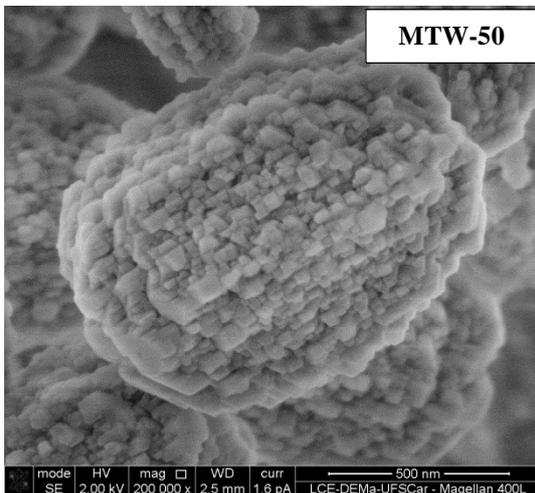
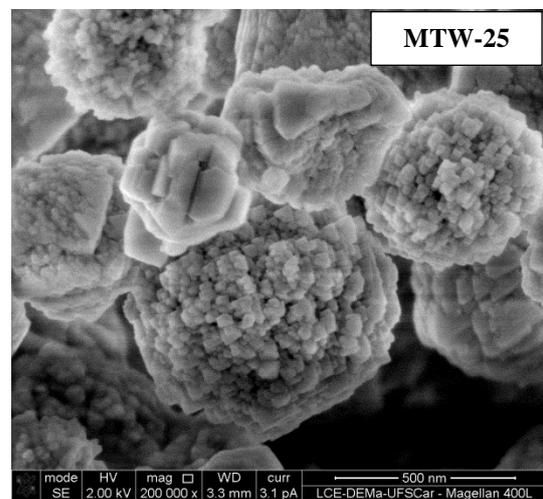
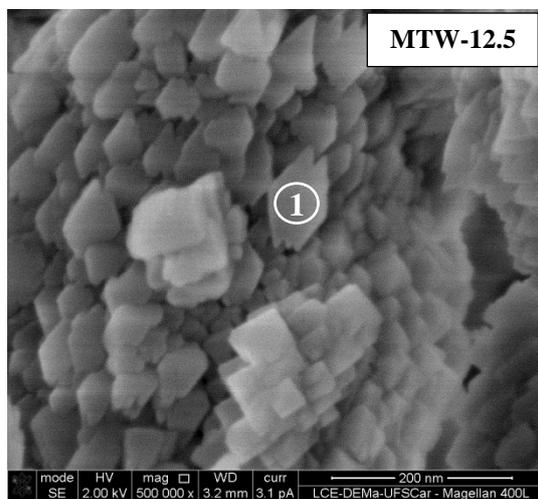


Figura 115 – Valores da fração molar de Al na mistura reacional inicial em função da fração molar de Al determinada no sólido por EDS.

Os valores de fração molar de Al são maiores no sólido do que foram inicialmente colocados na mistura reacional. Esse efeito é geralmente observado na maioria dos trabalhos com zeólitas, a maior incorporação das espécies de Si parece acontecer depois da precipitação do gel aluminossilicato amorfo inicial e deve continuar depois dos cristais já formados. Essas

diferenças entre a composição inicial e o sólido obtido também foram observadas por Gopal et al. (2001). Apesar das diferenças de composição entre sólido e mistura reacional, pode-se observar um aumento progressivo e linear na fração molar de Al no sólido com o aumento da fração molar de Al na mistura reacional. Lembramos que em apenas 3 amostras temos a fase MTW pura e que em uma delas a fase pura obtida tem a estrutura BEA, esta última é a que possui o maior teor de Al tanto no sólido como na mistura inicial (Figura 114).

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) estão apresentados na Figura 116.



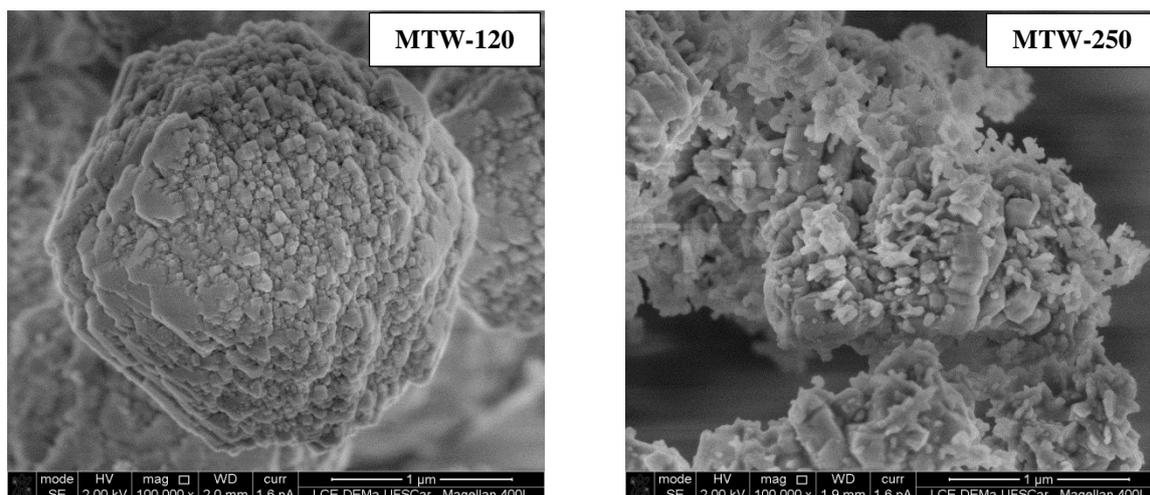


Figura 116 – MEV das amostras obtidas pelo método de Gopal et al. (2001) com diferentes razões Si/Al.

As imagens da Figura 116 mostram as morfologias das diferentes amostras obtidas usando o método de Gopal et al. (2001). A amostra com razão 12,5 apresentou uma morfologia bipiramidal, típica da estrutura BEA, com tamanhos da ordem de 70 nm (indicado com número 1 na Figura 116). Diferente do que foi observado na síntese da zeólita BEA (tópico 4.2), nessa razão Si/Al e no outro método não foram observados cristais com essa morfologia. Isso deve estar relacionado a maior temperatura de cristalização (160 °C) usada no método de Gopal et al. (2001) que favoreceu o crescimento dos cristais. Na amostra MTW-25 são observadas duas morfologias distintas, provavelmente relacionada a co-cristalização das fases BEA e MTW mostradas no DRX (Figura 114). As amostras MTW-50, 80 e 120 apresentam uma morfologia mais semelhante entre si, sob a forma de grandes agregados de formas arredondadas que crescem com o aumento da razão Si/Al. A razão Si/Al = 250 apresentou uma morfologia bastante heterogênea e pela contaminação com a fase cristobalita, a razão Si/Al = 120 foi definida como o limite superior para as próximas sínteses.

Essa série de amostras foi caracterizada por análise térmica e os resultados de TG e DTA estão apresentados na Figura 117.

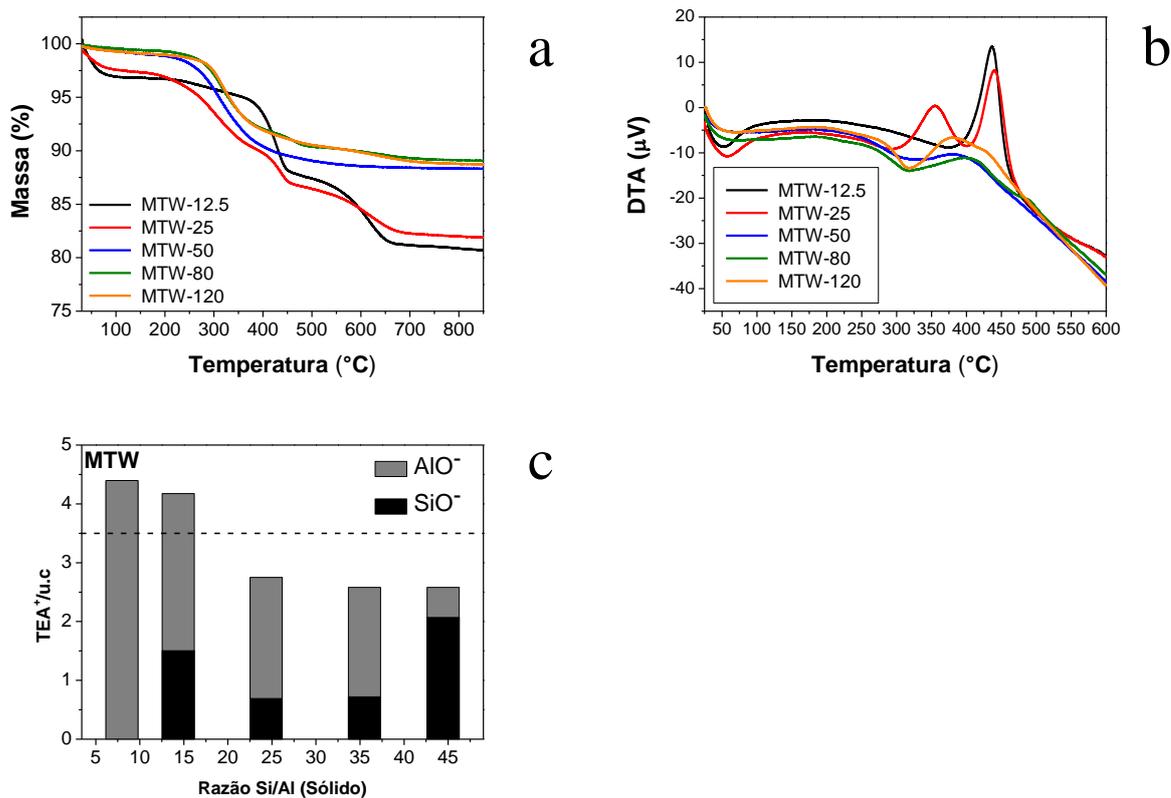


Figura 117 – (a) TG, (b) DTA e (c) quantidade TEA⁺ por célula unitária associados a defeitos do tipo [≡Si–O⁻] e [≡Al–O⁻] para as amostras MTW.

De forma semelhante ao que foi realizado para estrutura BEA, os resultados de TG/DTA, apresentados na Figura 117, foram utilizados para determinar a quantidade das espécies balanceadas pelos cátions TEA⁺. A amostra com menor razão Si/Al, que apresenta apenas a estrutura BEA como fase cristalina, foi a que teve maior perda de massa dentro essa série. Pode-se perceber que a medida que a razão Si/Al aumenta o percentual da fase BEA vai diminuindo em detrimento do aumento da fase MTW, isso levou a uma menor perda de massa por parte das amostras com estrutura MTW. Isso pode ser explicado pela quantidade teórica de direcionador orgânico (TEA) que a estrutura MTW pode acomodar em comparação a BEA. Na estrutura BEA podem ser acomodados cerca de 6 TEA⁺/u.c, enquanto que o número de moléculas de TEA⁺/u.c na estrutura MTW é algo como 3,5 (CHAIKITTISILP et al., 2008). Passando para a DTA, os resultados mostram um primeiro pico endotérmico entre 25 e 150 °C, que é referente a perda de massa por desidratação e remoção de água fisicamente adsorvida. Essa perda de água é mais pronunciada nas amostras com maior teor de Al (MTW-12,5 e MTW-25). Os outros dois picos exotérmicos entre 300-385 °C e 390-475 °C são referentes a decomposição dos cátions TEA⁺ que estão balanceando defeitos da estrutura zeolítica [≡Si–O⁻] e [≡Al–O⁻], respectivamente (HARI PRASAD RAO et al., 1998;

CHAIKITTISILP et al., 2008). Segundo Bourgeat-Lami et al. (1992) a primeira região (até 150 °C) foi observada apenas água, Parker et al. (1984) observaram que, entre 250-500 °C, os dois picos presentes na DTA são referentes a degradação parcial ou completa do material orgânico. Usando espectrometria de massa, foram identificados os produtos da degradação, a maior quantidade era dióxido de carbono, etileno e trietilamina, indicando que o processo de degradação do cátion TEA⁺ ocorre através de uma reação de eliminação de Hofmann.

Baseados nesses resultados foram estimadas as quantidades totais de TEA⁺ por cela unitária e a distribuição desse cátion balanceando os defeitos presentes na estrutura zeolítica. Na Figura 117c mostram a quantidade total de TEA⁺ e quais tipos de espécies estão presentes em cada composição. A quantidade total de TEA⁺ na amostra MTW-12,5 é superior ao valor estimado para fase MTW (3,5 TEA⁺/u.c) e inferior ao valor teórico de 6,2 TEA⁺/u.c para zeólita BEA (CHAIKITTISILP et al., 2008). Com o aumento da razão Si/Al observa-se uma diminuição no número de TEA⁺/u.c e uma variação na distribuição das espécies [≡Si-O⁻][TEA⁺] e [≡Al-O⁻][TEA⁺]. Essa diminuição no valor total de TEA⁺/u.c está relacionada com a mudança da fase BEA para MTW. Dentre as amostras que possuem estrutura MTW, com o aumento da razão Si/Al, foi observado um aumento na quantidade das espécies [≡Si-O⁻][TEA⁺], esse resultado também foi observado para estrutura BEA e mostrado anteriormente na seção 4.2.2 dos resultados.

4.3.2 Síntese da MTW com organossilano

Baseado no método de Gopal et al. (2001), foram utilizadas as composições com diferentes razões Si/Al para a tentativa de sínteses com organossilano (3-(trimethoxysilyl)propyl-hexadecyl dimethylammonium chloride). As razões Si/Al foram idênticas aos experimentos apresentados anteriormente, sendo adicionado em cada síntese 3 ou 6 % de organossilano com base em sílica. Os resultados de DRX das amostras com 3 % de organossilano estão apresentados na Figura 118. A amostra com razão Si/Al = 12,5 apresentou um padrão de difração da estrutura BEA, com uma intensidade inferior a amostra obtida sem organossilano, mas é possível identificar perfeitamente os picos principais da estrutura. Aumentando a razão Si/Al para 25 uma mistura de fases foi obtida, sendo identificadas as fases MTW e MFI. A presença da estrutura MFI com fase contaminante na síntese da MTW é usual, tendo sido reportada por outros autores (SANHOOB et al., 2014).

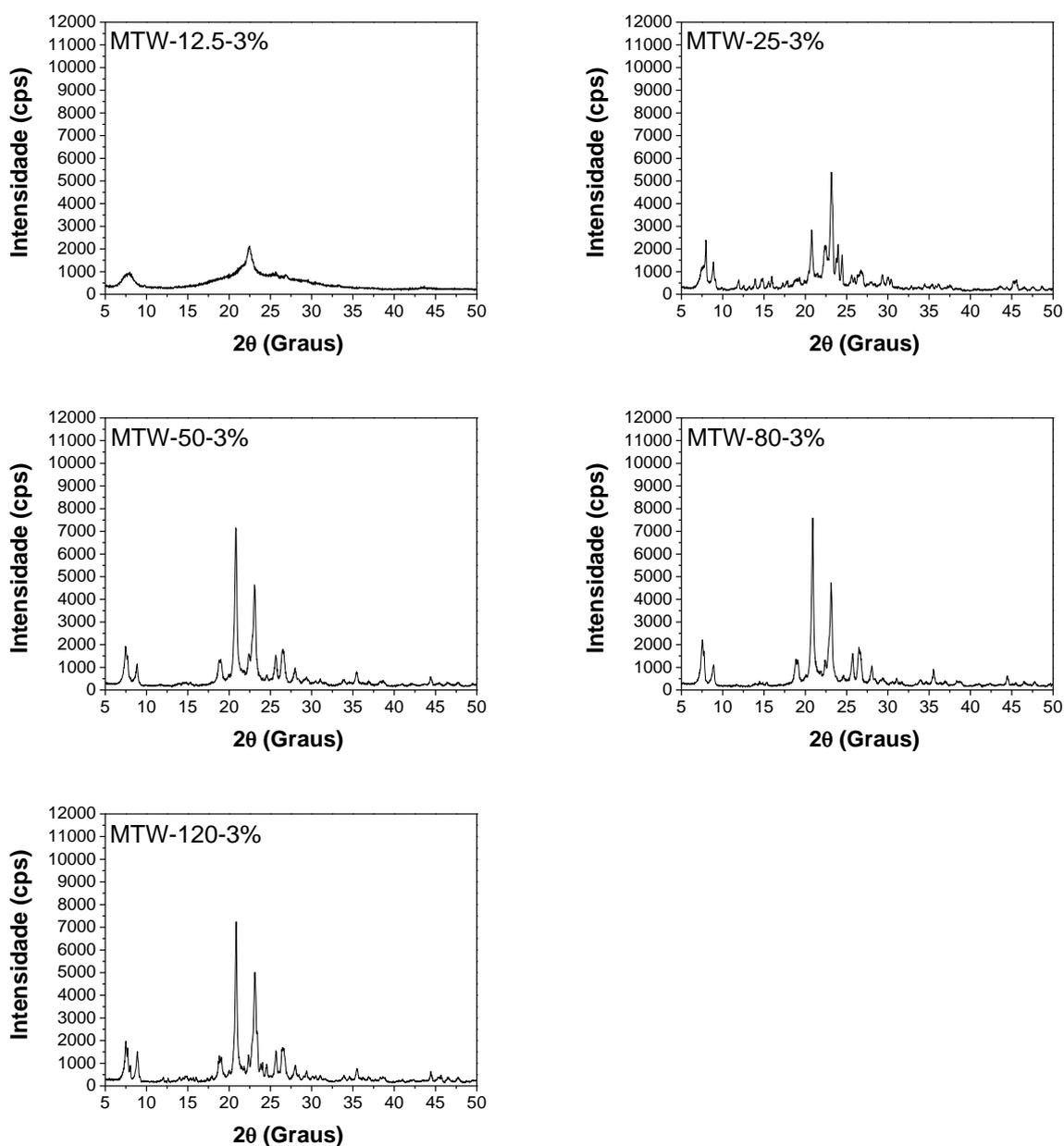


Figura 118 – DRX das amostras MTW sintetizadas com diferentes razões Si/Al e 3 % de organossilano.

Nas razões Si/Al = 50, 80 e 120, analogamente ao que aconteceu na síntese sem organossilano, foram obtidas amostras com estrutura MTW sem a presença de contaminações. Observa-se que a adição de organossilano não prejudicou a obtenção da fase MTW, até as intensidades dos picos de difração são comparáveis com as amostras obtidas sem organossilano, com valores de intensidade da ordem 7000 cps.

Além das amostras com 3 % de organossilano, foram obtidas amostras usando 6 % de organossilano com base em sílica. Os resultados de DRX estão apresentados na Figura 119.

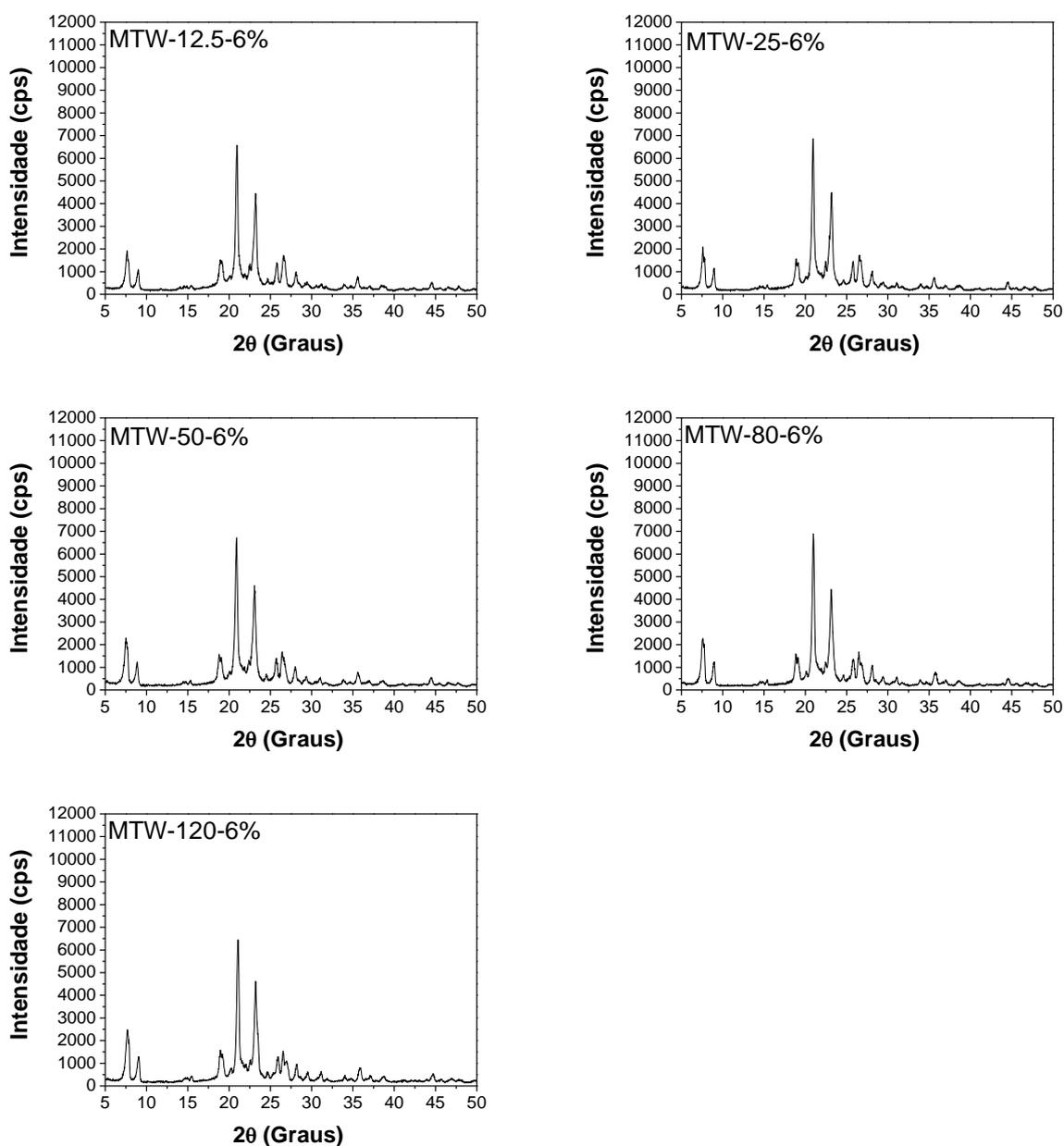


Figura 119 – DRX das amostras sintetizadas com diferentes razões Si/Al e com 6 % de organossilano.

Todas as amostras, nas diferentes razões Si/Al, apresentaram um padrão de difração típico da estrutura MTW, sem a presença de contaminações. Os difratogramas diferem apenas na intensidade dos picos, mas com diferenças muito sutis, estando às intensidades em torno de 7000 cps. Mesmo na menor razão Si/Al (12,5), onde nas condições de síntese anteriores era obtida a estrutura BEA, foi obtida a fase MTW. Esse resultado deve estar relacionado com o aumento do teor de organossilano na síntese, que pode ter elevado a razão Si/Al da mistura reacional de uma forma indireta. Essa série de amostras com 6 % de organossilano foi caracterizada por MEV e os resultados estão apresentados na Figura 120.

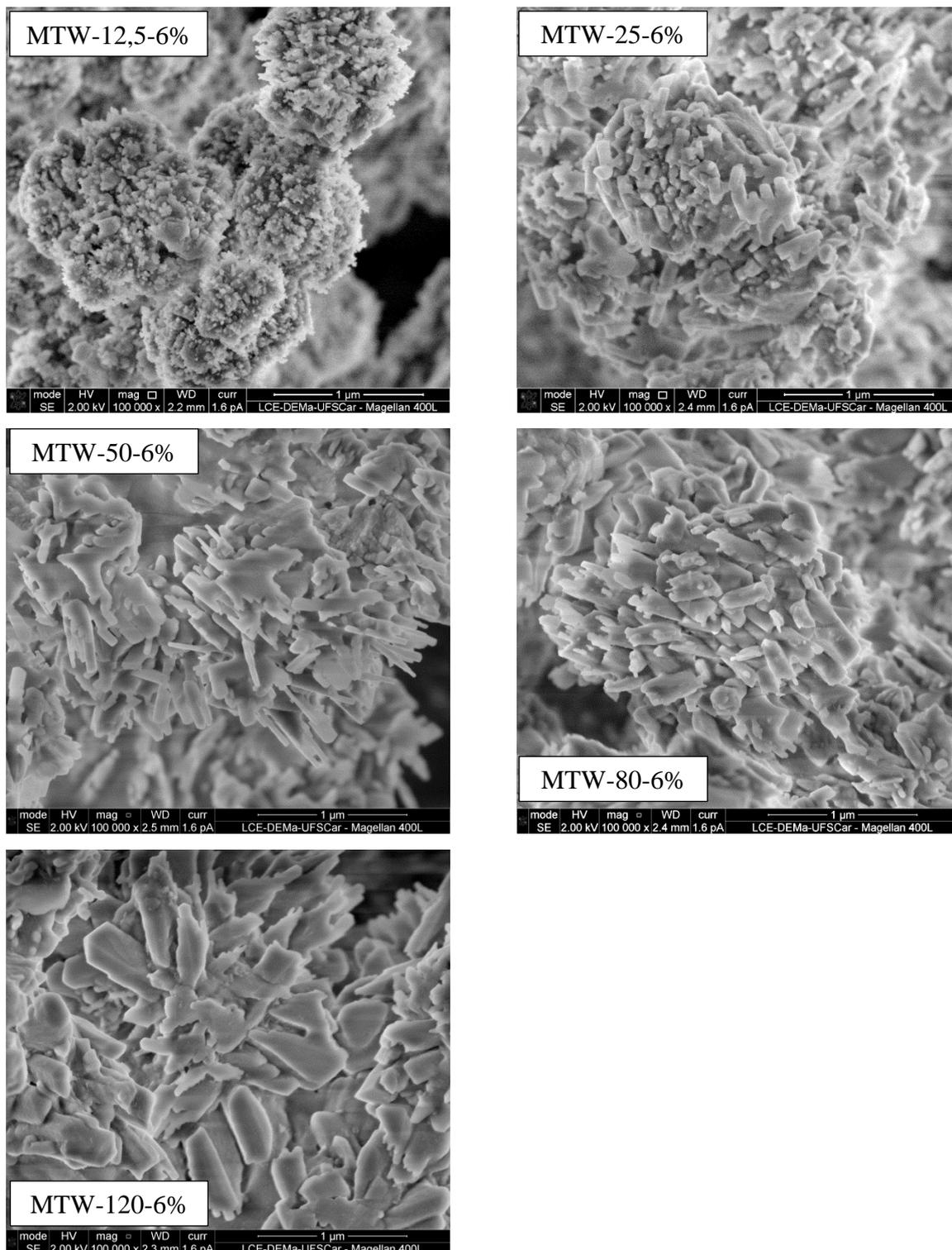


Figura 120 – MEV das amostras obtidas com diferentes razões Si/Al e com 6 % de organossilano.

Pode-se observar que a medida que a razão Si/Al aumenta as morfologias mudam de forma bastante significativa. A amostra MTW-12,5-6% apresenta agregados da ordem de 1 μm de tamanho, com formas arredondadas e são formados por partículas menores. Com o aumento da razão Si/Al para 25 os tamanhos dos agregados não mudam consideravelmente de

tamanho, mas a morfologia das partículas que os compõe são maiores e mais alongadas em uma direção. Na razão Si/Al = 50 o crescimento das partículas se torna mais evidente, podendo ser observada morfologias semelhantes a agulhas. Aumentando a razão Si/Al para 80 as agulhas se tornam mais espessas e na razão Si/Al = 120 a morfologia já é bem mais heterogênea e com partículas maiores do que as demais amostras. Comparando esses resultados com os apresentados na Figura 116, para as amostras sem organossilano, observa-se uma diferença bastante significativa nas morfologias das amostras. Isso mostra que a adição de organossilano a mistura reacional provocou mudanças na forma como as partículas são cristalizadas e em como ocorre o processo de agregação. Essas alterações, provocadas pelo organossilano, podem estar relacionadas as suas características de surfactante.

As amostras MTW com 6 % de organossilano foram caracterizadas por EDS para determinar a composição química e os resultados estão na Figura 121.

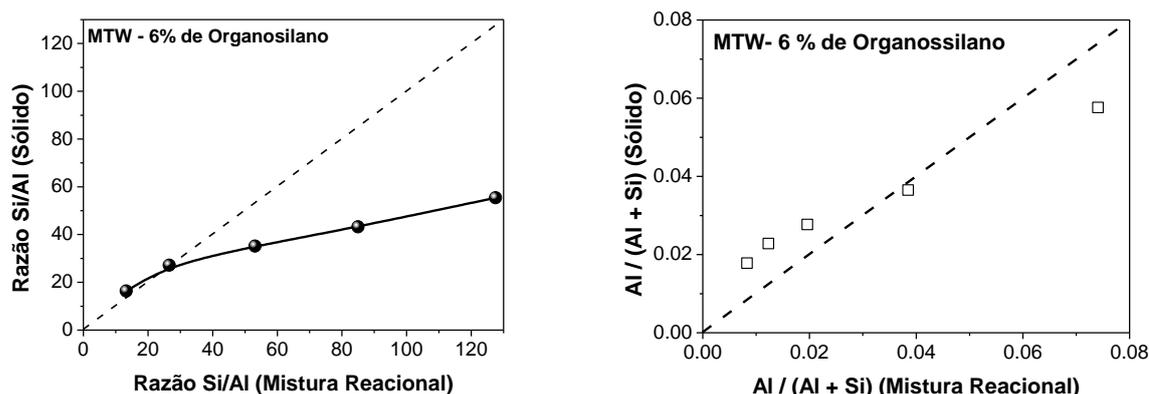


Figura 121 – Razão Si/Al das amostras com estrutura MTW sintetizadas com 6 % de organossilano.

Inicialmente a razão Si/Al do sólido é próxima da razão que foi inicialmente colocada na mistura reacional. A medida que razão Si/Al aumenta a incorporação de Si vai se tornando mais complicada e a razão Si/Al do sólido vai se distanciando da mistura reacional. Esse resultado é bastante comum na síntese de zeólitas sem a presença de organossilano e também foi observado por Gopal et al. (2001).

Essas amostras com também foram caracterizadas por análise térmica e os resultados de TG e DTA estão apresentados na Figura 122.

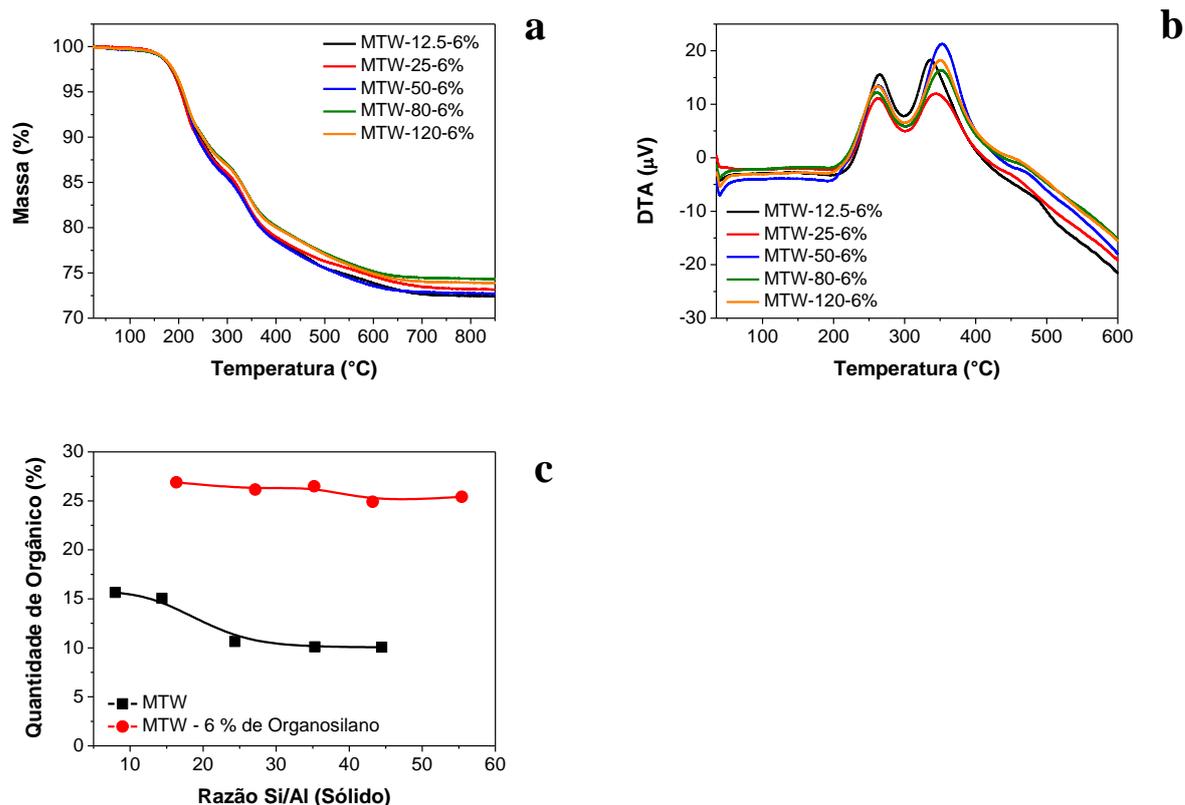


Figura 122 – (a) TG e (b) DTA das amostras sintetizadas com 6 % de organossilano e (c) quantidade de orgânico em função da razão Si/Al para amostras com e sem organossilano.

A Figura 122a mostra o resultado de TG das 5 amostras sintetizadas com 6 % de organossilano (TPOAC), pode-se observar que os perfis das curvas são muito semelhantes e a perda de massa total (em torno de 800 °C) é praticamente a mesma. Essa semelhança entre as amostras também é observada nos resultados de DTA (Figura 122b). Todas as amostras apresentaram dois picos exotérmicos, um na região de 210-310 °C e outro entre 320-410 °C. Nas amostras obtidas sem adição de organossilano era possível atribuir, pelas diferenças de temperatura na decomposição do TEA⁺, qual ânion o cátion estava compensando (Si-O⁻ ou Al-O⁻). Na Figura 122c estão mostrados os valores da quantidade de material orgânico presente em cada amostra. Pode-se observar que as amostras sintetizadas com 6 % de TPOAC possuem entre 10 e 15 % a mais de compostos orgânicos quando comparadas com as amostras sintetizadas usando apenas o TEAOH. Sabendo disso, a atribuição de quanto temos de orgânico compensando Si-O⁻ ou Al-O⁻ é complicada, pois temos o organossilano também envolvido nos resultados de TG. Mesmo variando a razão Si/Al os perfis de DTA apresentaram 2 picos exotérmicos e a distribuição percentual entre as áreas permaneceu praticamente constante.

As amostras sintetizadas pelo método de Gopal et al. (2001), com e sem TPOAC, foram caracterizadas por fisissorção de N₂, os resultados estão apresentados na Figura 123.

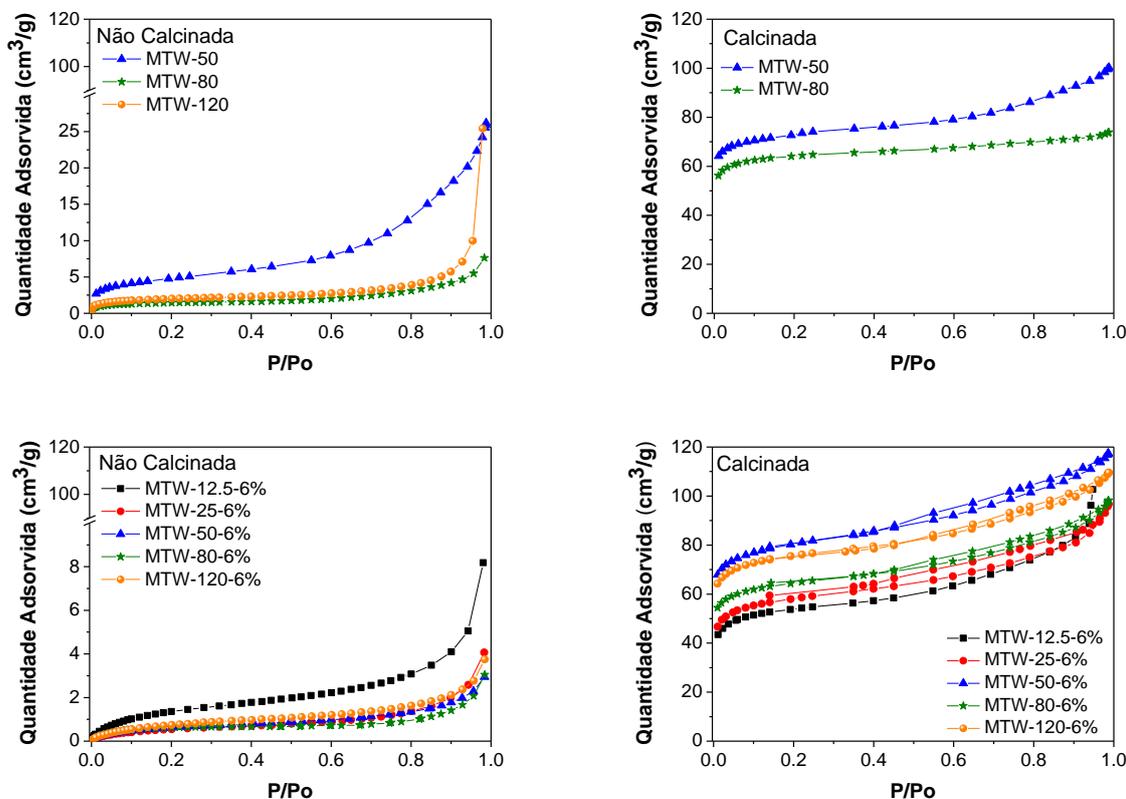


Figura 123 – Isothermas de fisissorção de N₂ para amostras MTW com e sem organossilano, calcinadas e não calcinadas.

As amostras sintetizadas sem TPOAC apresentaram isothermas com um perfil do tipo III segundo a classificação da IUPAC. Esse tipo de isoterma se caracteriza por um processo de adsorção em uma superfície que tem pouca afinidade pelo adsorbato em um sólido não poroso (CONDON, 2006). É importante salientar que o sólido foi analisado tal como sintetizado, ou seja, com os microporos ocluídos pelo direcionador de estrutura, diante disso, não são observadas a baixa pressão grandes quantidades adsorvidas, características de materiais microporosos. As amostras MTW-50, MTW-80 e MTW-120 possuem área externa de 16,0, 3,1 e 3,7 m²/g, respectivamente (Tabela 4.2). Essa diminuição no valor da área externa com o aumento da razão Si/Al está relacionado ao aumento do tamanho das partículas (Figura 116). As amostras MTW-50 e MTW-80 foram calcinadas em atmosfera oxidante a 550 °C por 6 h e posteriormente caracterizadas por fisissorção de N₂. Pode-se observar um aumento bastante significativo na quantidade adsorvida em baixas pressões, isso está relacionado a desobstrução dos microporos pela remoção do direcionador orgânico TEAOH. A isoterma apresenta um perfil do tipo I, típica de materiais microporosos, segundo a IUPAC

(CONDON, 2006). Depois do preenchimento dos microporos a quantidade adsorvida atinge um patamar e permanece praticamente constante com o aumento da pressão relativa. As amostras MTW-50 e MTW-80 possuem área externa de 28,2 e 15,5 m²/g, respectivamente. Os valores de volume de microporos para essas duas amostras foram de 0,101 e 0,093 cm³/g (Tabela 4.2), esse valor é semelhante a valores de volume de microporos obtidos por outros autores (KATOVIC et al., 2000; De BAERDEMAEKER et al., 2011; KAMIMURA et al., 2012). As amostras sintetizadas com 6 % de TPOAC e não calcinadas apresentaram isotermas do tipo III, típica de materiais não porosos. Os valores de área externa são muito baixos e variaram entre 2,0 e 7,0 m²/g. Essas amostras foram calcinadas a 550 °C por 6 h e as isotermas apresentam um perfil com a mistura das isotermas do tipo I e IV, apresentando microporos a baixas pressões e sendo observado um aumento progressivo da adsorção com o aumento da pressão relativa. Essas isotermas são semelhantes a de materiais zeolíticos que sofreram processos de desilicação para a formação de mesoporos intracristalinos (GROEN et al., 2006). Esses resultados mostram que o organossilano interagiu com os precursores zeolíticos e por causa do longo comprimento da cadeia carbônica gerou uma mesoporosidade após a calcinação.

Tabela 4.2 – Resultados de razão Si/Al, área externa, volume de microporos e mesoporos para as amostras com estrutura MTW.

Amostra	Si/Al ^a	S _{Ext} (m ² /g) ^b	V _{Micro} (cm ³ /g) ^c	V _{Meso} (cm ³ /g) ^d	V _{Total} (cm ³ /g) ^e	Calcinação ^f
MTW-50	24,3	16,0	-	0,002	0,002	Não
MTW-80	35,3	3,1	-	0,011	0,011	Não
MTW-120	44,4	3,7	-	0,039	0,039	Não
MTW-50	24,3	28,2	0,101	0,054	0,155	Sim
MTW-80	35,3	15,5	0,093	0,021	0,114	Sim
MTW-12,5-6%	16,3	7,0	-	0,012	0,012	Não
MTW-25-6%	27,1	2,8	-	0,006	0,006	Não
MTW-50-6%	35,2	3,1	-	0,004	0,004	Não
MTW-80-6%	43,2	2,0	-	0,004	0,004	Não
MTW-120-6%	55,4	4,1	-	0,005	0,005	Não
MTW-12,5-6%	16,3	49,5	0,061	0,137	0,198	Sim
MTW-25-6%	27,1	46,2	0,069	0,080	0,149	Sim
MTW-50-6%	35,2	58,9	0,098	0,083	0,181	Sim
MTW-80-6%	43,2	45,2	0,079	0,072	0,151	Sim
MTW-120-6%	55,4	46,1	0,096	0,073	0,169	Sim

^aDeterminado por EDS; ^bDeterminado pelo método t-plot; ^cDeterminado pelo método t-plot; ^dV_{Meso} = V_(P/Po > 0.9) - V_{Micro};

^eV_{Total} = V_(P/Po > 0.9); ^fCalcinação a 550 °C por 6 h.

A contribuição do TPOAC na formação de mesoporos pode ser vista na Tabela 4.2. A coluna de V_{Meso} mostra que quando é usado organossilano na síntese os valores são maiores do que quando é usado apenas TEAOH na mistura reacional.

A idealização do uso de organossilanos por Choi et al. (2006) objetivava a formação de uma porosidade secundária nas amostras e o uso de um organossilano com propriedades de surfactante alterava bastante a morfologia das amostras. No nosso caso, a formação de porosidade secundária não é nosso objetivo, a ideia de utilizar o organossilano é visando promover uma maior interação entre o composto orgânico e estrutura zeolítica, evitando assim a remoção da parte orgânica durante a aplicação catalítica. A princípio podemos perceber que o organossilano alterou significativamente a morfologia das partículas e quando o material foi calcinado observou-se a formação de uma porosidade secundária. A influência da presença de organossilano nas amostras e seu efeito na atividade catalítica serão apresentados adiante.

4.4 Avaliação Catalítica

Algumas das amostras sintetizadas nesse trabalho foram avaliadas como catalisadores básicos, frente a reação de condensação de Knoevenagel. As amostras com estrutura MFI são MMFI-20 (∞), MMFI-23 (50), MMFI-24 (120), MMFI-25 (250), MMFI-26 (80), MMFI-27 (500). As amostras serão ordenadas em ordem crescente de razão Si/Al (valor entre parênteses) e a partir de agora serão chamadas de MFI-1 (50), MFI-2 (80), MFI-3 (120), MFI-4 (250), MFI-5 (500) e MFI-6 (∞), visando facilitar o entendimento do leitor. As amostras MFI que foram sintetizadas com organossilano também foram avaliadas cataliticamente, são elas MFI-ORG-50, MFI-ORG-250 e MFI-ORG-Si. As amostras com estrutura BEA escolhidas para serem avaliadas cataliticamente são BEA-1, BEA-2, BEA-3, BEA-4 e BEA-5. Para estrutura MTW todas as amostras foram avaliadas cataliticamente.

A reação foi conduzida a 50 °C por 1 h sob agitação, decorrido o tempo as amostras foram separadas por centrifugação e o sobrenadante foi analisado por cromatografia gasosa para a determinação da conversão. Não foi observada em nenhuma das amostras avaliadas cataliticamente a formação de produtos secundários, sendo a seletividade ao produto da condensação 100 %.

Na Figura 124 estão apresentados os resultados de conversão da reação de condensação de Knoevenagel entre o butiraldeído e o cianoacetado de etila para as amostras com estrutura MFI.

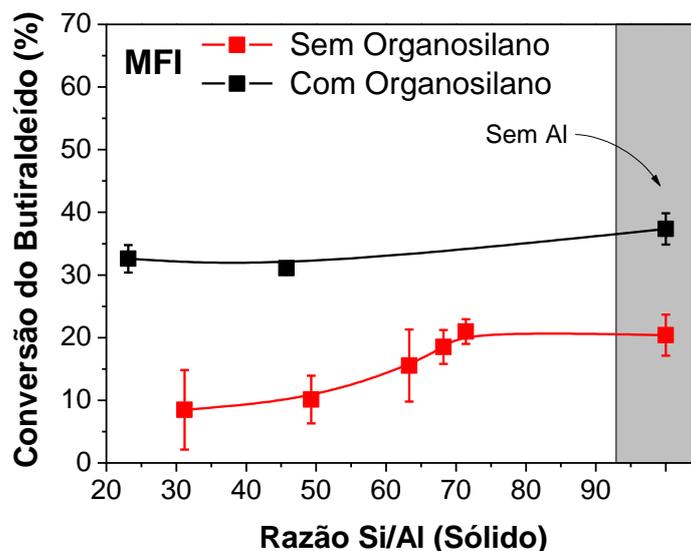


Figura 124 – Conversão do butiraldeído para as amostras MFI com diferentes razões Si/Al. Condições da reação: 50 °C por 1 h, 4 % de catalisador e tolueno como solvente.

Os catalisadores com estrutura MFI mostraram-se ativos nas condições reacionais empregadas. Pode-se observar que para as amostras sintetizadas sem a adição do organossilano a conversão aumenta com o aumento da razão Si/Al. Podemos observar que esse efeito é puramente da composição química do sólido, pois essas amostras possuem tamanhos de partícula muito próximos (Figura 78). A amostra sintetizada sem Al na mistura reacional, que possui apenas sítios do tipo siloxi, apresentou valores de conversão muito próximo ao da amostra MMFI-5 (razão Si/Al = 71,4). Esse resultado nos sugere que existe apenas uma parte de sítios $[\text{Si}-\text{O}^-]$ que está na superfície externa disponível e ativa para catalisar a reação, essa quantidade de sítios parece chegar ao seu máximo na razão Si/Al em torno de 70.

Quando é adicionado organossilano na mistura reacional a conversão do butiraldeído aumenta de forma pronunciada. As três amostras sintetizadas com 4 % de TPOAC tiveram conversões da ordem de 30 %, enquanto as amostras sem organossilano tiveram conversões de no máximo 20 %. As amostras sem organossilano possuem tamanhos de partícula menores do que 100 nm e as amostras com TPOAC possuem hábitos cristalinos característicos da estrutura MFI medindo alguns microns de tamanho. Esse resultado mostra que o organossilano modificou a superfície das amostras e isso favoreceu a atividade catalítica.

A amostra MFI-ORG-50 foi caracterizada por TEM, sendo realizadas análise de EDS em regiões pontuais da amostra para determinação da razão Si/Al. Esses resultados estão apresentados na Figura 125.

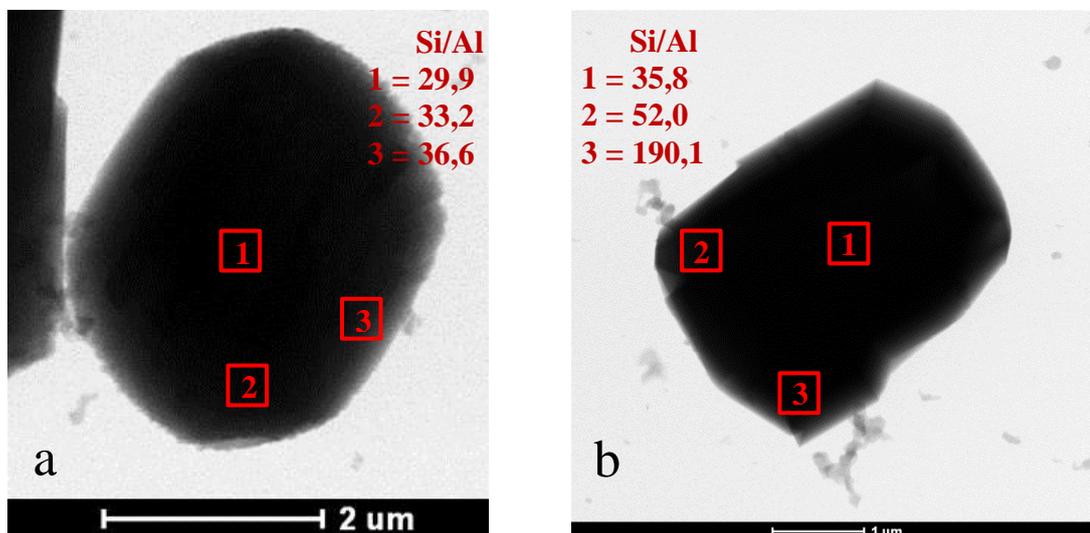


Figura 125 – TEM e EDS em diferentes pontos da amostra MFI-ORG-50.

Os resultados obtidos por EDS mostram que existem diferentes composições ao longo da partícula. A Figura 125a mostra que a medida que nos aproximamos da borda da partícula a razão Si/Al vai aumentando e isso pode ser visto de forma mais pronunciada na Figura 125b. A síntese com uso do organossilano parece ter enriquecido as bordas das partículas com Si, aumentando possivelmente a quantidade de sítios siloxi na superfície e esse pode ser um dos motivos para a maior atividade catalítica dessas amostras.

As amostras com estrutura BEA foram avaliadas cataliticamente e os resultados estão apresentados na Figura 126.

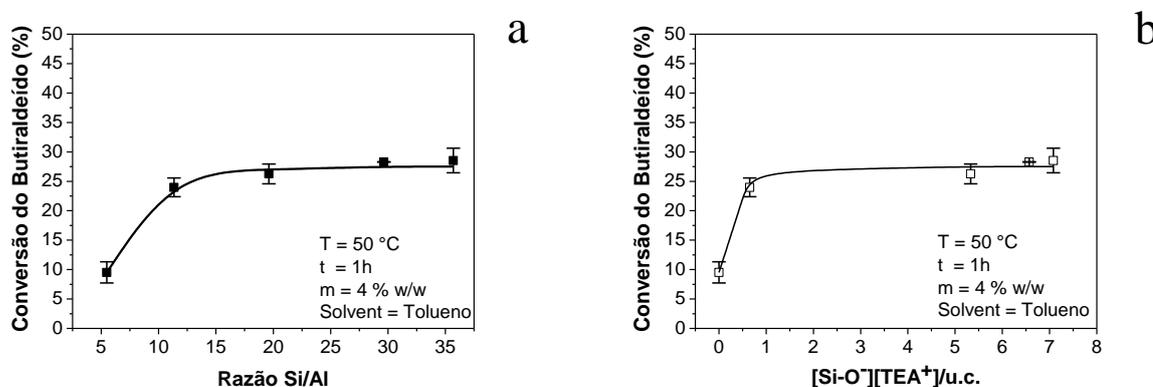


Figura 126 – (a) Conversão do butiraldeído para amostras com diferentes razões Si/Al do sólido e (b) e em função do teor de espécies $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-][\text{TEA}^+]$.

Usando tolueno como solvente os catalisadores BEA se mostraram ativos frente a reação e pode-se observar que inicialmente a conversão aumenta com o aumento da razão Si/Al. Após razão Si/Al em torno de 11 a conversão não sofre grandes alterações e permanece praticamente constante (Figura 126a). A Figura 128b mostra a relação da atividade catalítica com a quantidade de espécies $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-][\text{TEA}^+]$, determinada através da análise térmica e já descrita anteriormente. Como se pode observar, o aumento da conversão está relacionado ao aumento da quantidade de espécies $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-][\text{TEA}^+]$, que por sua vez, aumentam com a variação da razão Si/Al. Portanto, o perfil da curva entre conversão e quantidade de pares $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-][\text{TEA}^+]$ (Figura 126b) é bastante parecido com o da Figura 126a. As avaliações catalíticas foram utilizadas com as amostras tal como sintetizadas, ou seja, com o direcionador de estrutura ocluído no interior dos poros, impedindo o acesso aos sítios internos. Logo, a reação se processa na superfície externa dos cristais. Como as amostras são ativas, isso mostra que parte das espécies $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-][\text{TEA}^+]$ estão presentes também na superfície externa da zeólita BEA. Com o aumento da razão Si/Al a quantidade de defeitos aumenta, entretanto, a maior parte não está disponível para catalisar a reação de condensação de Knoevenagel. Isso fica evidente na Figura 128b onde a quantidade de $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-][\text{TEA}^+]$ aumenta, mas a conversão não segue a mesma tendência. Esse resultado nos mostra que a medida que a razão Si/Al aumenta a quantidade espécies $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-][\text{TEA}^+]$ também aumenta, mas apenas uma parte desses defeitos está na superfície disponível para catalisar a reação. Resultado semelhante também foi observado para amostra MFI (Figura 124).

As amostras com estrutura MTW também foram usadas como catalisador frente a reação de condensação de Knoevenagel, os resultados estão apresentados na Figura 127. Pode-se observar que as amostras sintetizadas sem organossilano possuem atividade muito inferior as que foram obtidas na presença do TPOAC (3 e 6 %). Adicionado 3 % de organossilano a atividade catalítica aumenta de forma significativa para todas as razões Si/Al estudadas. Aumentando a quantidade de organossilano para 6 % a atividade também aumenta, mas em menor magnitude. As amostras MTW obtidas com 6 % de TPOAC foram as mais ativas dentre as utilizadas nesse trabalho e isso mostra que a adição de organossilano produziu modificações nas amostras que favoreceram a atividade catalítica.

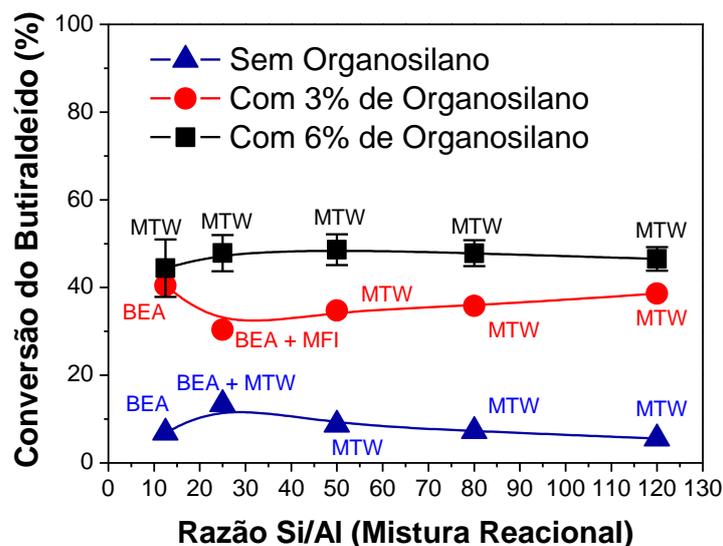


Figura 127 – Atividade catalítica para amostras com diferentes razões Si/Al, sintetizadas pelo método de Gopal et al. (2001) com e sem organossilano. Condições de reação: 50 °C por 1 h, 4 % m/m de catalisador e tolueno como solvente.

O efeito positivo da adição de organossilano foi observado não somente para as amostras com estrutura MTW. A amostra sintetizada com menor razão Si/Al (12,5) sem organossilano possui estrutura BEA, adicionando 3 % de TPOAC a fase BEA também foi obtida e a sua atividade é bastante superior à amostra sem organossilano. Essa amostra é inclusive mais ativa que toda série BEA sintetizada pelo método de Mintova et al. (2006) (Figura 126a).

Na Figura 128 estão os resultados de atividade catalítica das amostras sintetizadas com 6 % de organossilano em função da razão Si/Al obtida no sólido por EDS.

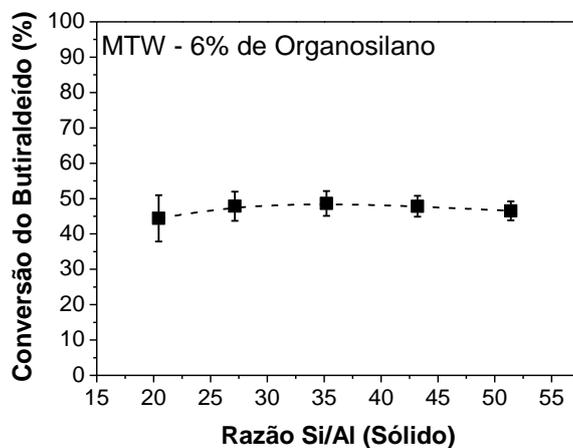


Figura 128 – Conversão do butiraldeído em função da razão Si/Al obtida por EDS para as amostras com 6 % de organossilano.

Apesar das diferenças entre a razão Si/Al da mistura reacional e a obtida no sólido os resultados de conversão mantiveram a mesma tendência. As amostras com 6 % de organossilano são as mais ativas dentre toda a série de amostras estudadas. A diferença na atividade entre as amostras MTW e MFI pode estar no teor de organossilano usado na síntese, para MFI foi mantida a composição descrita no artigo de Choi et al. (2006), usando cerca de 4 % molar de TPOAC com base na quantidade de mols de SiO₂ da mistura reacional. Os valores de conversão para as amostras MTW com 3 % de TPOAC estão em torno de 35 % que é próximo dos valores de conversão obtidos para as amostras com estrutura MFI (Figura 124).

Assim, é provável que a atividade catalítica das amostras MFI possa ser melhorada um pouco mais com a adição de um percentual maior de organossilano.

A amostra MTW-50-6% foi caracterizada por TEM e EDS, sendo realizadas determinações da composição em regiões pontuais das partículas. Esse resultado está apresentado na Figura 129. Os resultados de TEM mostram que a amostra MTW-50-6% possui uma morfologia bastante heterogênea, os agregados possuem tamanhos da ordem de 1 µm de tamanho. Nas extremidades se pode observar a formação de estruturas alongadas na forma de agulhas, os resultados de MEV mostram esse resultado com mais detalhes (Figura 120). Realizando análises de EDS em regiões pontuais das partículas obtivemos a razão Si/Al em cada ponto e esses valores estão descritos nas imagens. Podemos perceber que a região central dos aglomerados possuem uma razão Si/Al menor do que as extremidades, isso pode ser visto nas Figuras 129a e 129c. Quando analisamos somente as partículas que ficam nas extremidades (forma de agulha) observamos que a diferença na razão Si/Al é ainda maior (Figuras 129b e 129d). Na Figura 129b não foi possível observar a presença de Al nessa região, pode ser pela ausência ou por estar em concentrações muito baixas que estão fora do limite de detecção da técnica usada. Esse resultado está em acordo com as outras amostras analisadas (MFI e BEA) e isso mostra que existe um perfil de composição ao longo das partículas, onde a parte mais externa é rica em sílica. Assim, esse pode ser o principal motivo pelo qual as amostras sintetizadas na presença do organossilano possuem uma atividade catalítica superior às amostras que não foram obtidas com TPOAC na mistura reacional.

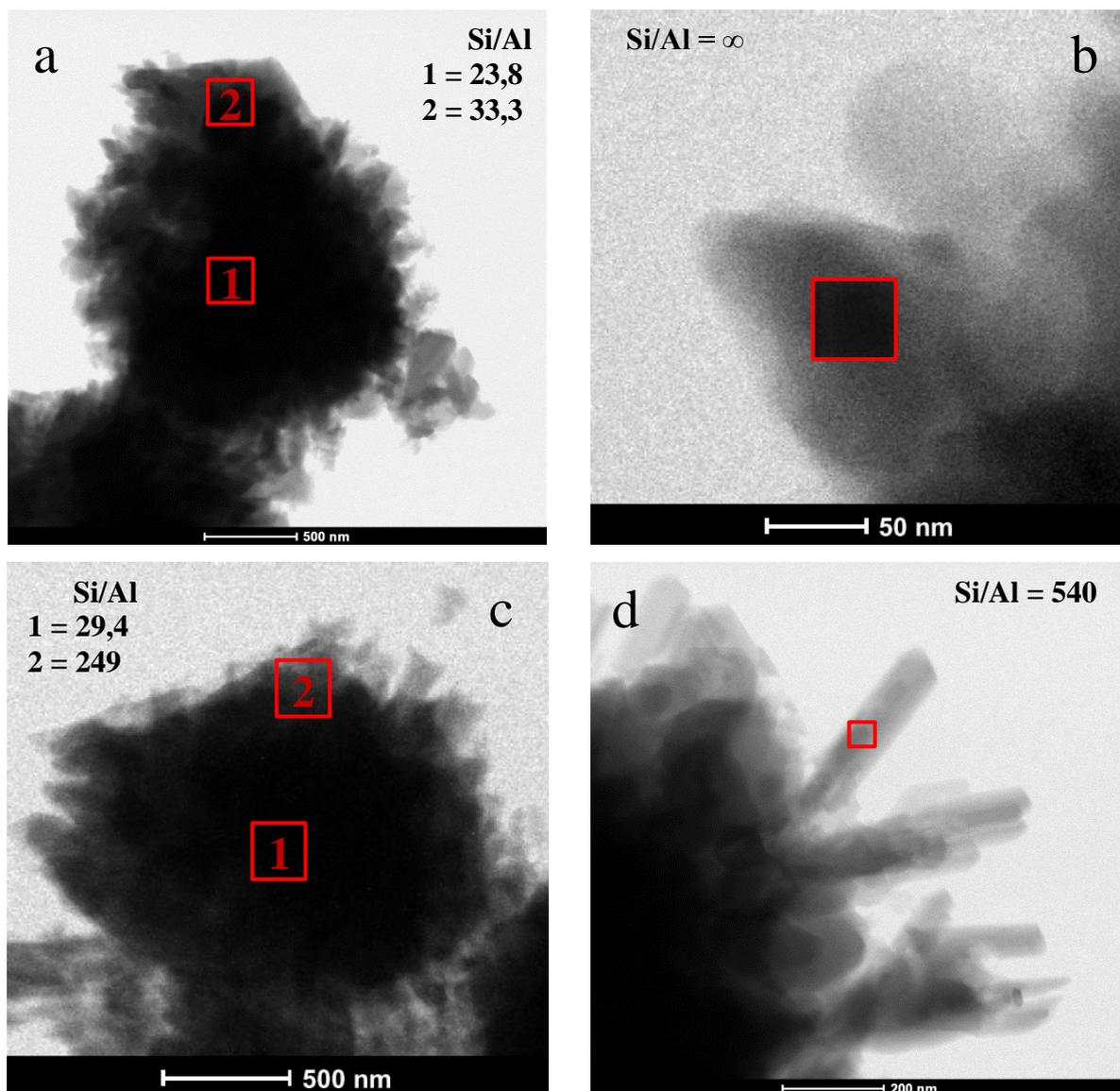


Figura 129 – TEM e EDS da amostra MTW-50-6%, as regiões marcadas indicam onde foi realizada a análise de EDS.

As amostras MFI-ORG-50, BEA-3 e MTW-50-6% foram escolhidas para realização dos próximos ensaios catalíticos, são eles: efeito do solvente usado na reação, cinética e reuso.

Durante a etapa de triagem dos catalisadores, ou seja, conseguir separar quais amostras possuíam potencial para serem usadas como catalisadores básicos, preferiu-se trabalhar com condições reacionais brandas, em que os catalisadores mais ativos iriam se sobressair. As condições reacionais utilizadas em um determinado processo estão ligadas diretamente a sua eficiência e custo, assim optou-se por manter a temperatura de reação em 50 °C. Além do custo energético pensou-se também na seletividade da reação, onde um aumento da temperatura poderia levar a formação de subprodutos.

O desenvolvimento do conhecimento a respeito das soluções caminha junto com o desenvolvimento da própria química. A muito tempo atrás, filósofos gregos já especulavam sobre a natureza da solução e da dissolução, não demorou muito para considerarem todos os líquidos ativos nessa interpretação como “água divina”. A importância dos solventes e busca pelo “solvente universal”, assim como denominou Paracelsus (1493-1541), mostram que os solventes nunca foram coadjuvantes no desenvolvimento da química. O desenvolvimento da teoria moderna das soluções está ligado a três pessoas, o francês Raoult (1830-1901), o holandês van't Hoff (1852-1911) e o sueco Arrhenius (1859-1927). A observação de que a pressão de vapor do solvente acima na solução é proporcional a fração molar do solvente na solução é conhecida hoje como Lei de Raoult (REICHARDT, 2003).

A influência do solvente nas taxas das reações químicas foi observada pela primeira vez por Berthelot e Péan de Saint-Gilles em 1862, estudando a esterificação do ácido acético com etanol. O efeito do solvente no equilíbrio químico foi descoberto em 1896 simultaneamente com a descoberta do tautomerismo ceto-enólico (REICHARDT, 2003). Assim, a importância do solvente em síntese orgânica tem sido relatada a muito tempo, mas as vezes é deixada um pouco a margem em diversos trabalhos. A mudança do tipo do solvente pode alterar significativamente as taxas da reação química e pode ter implicações diretas não somente em escala de laboratório, mas também na indústria química.

Foi investigado o efeito do solvente na conversão do butiraldeído, as amostras MFI-ORG-50, BEA-3 e MTW-50-6% foram escolhidas para realizar esse estudo. Na Figura 130 são apresentados os resultados de conversão variando o solvente usado na reação, os valores estão apresentados em função da constante dielétrica de cada solvente. Os solventes usados, e suas constantes dielétricas foram o hexano ($\epsilon_r = 1.88$), tolueno ($\epsilon_r = 2.38$), 1-propanol ($\epsilon_r = 20.18$), etanol ($\epsilon_r = 24.5$), metanol ($\epsilon_r = 32.7$) e acetonitrila ($\epsilon_r = 37.5$). De uma forma geral as três amostras apresentaram o mesmo comportamento em relação ao solvente. Apesar de o tolueno ser um solvente bastante utilizado nessa reação, apresentou resultado bastante inferior comparado à maioria dos solventes testados. O hexano também não foi um bom solvente para essa reação, os valores de conversão são próximos ao obtidos usando tolueno e ambos possuem os menores valores de constante dielétrica. Resultados semelhantes sobre o efeito de solventes nessa reação também foram observados por outros autores usando sólidos funcionalizados (SERRA-CRESPO et al., 2011; KALBASI et al., 2011) ou diaminas (RODRIGUEZ et al., 1999).

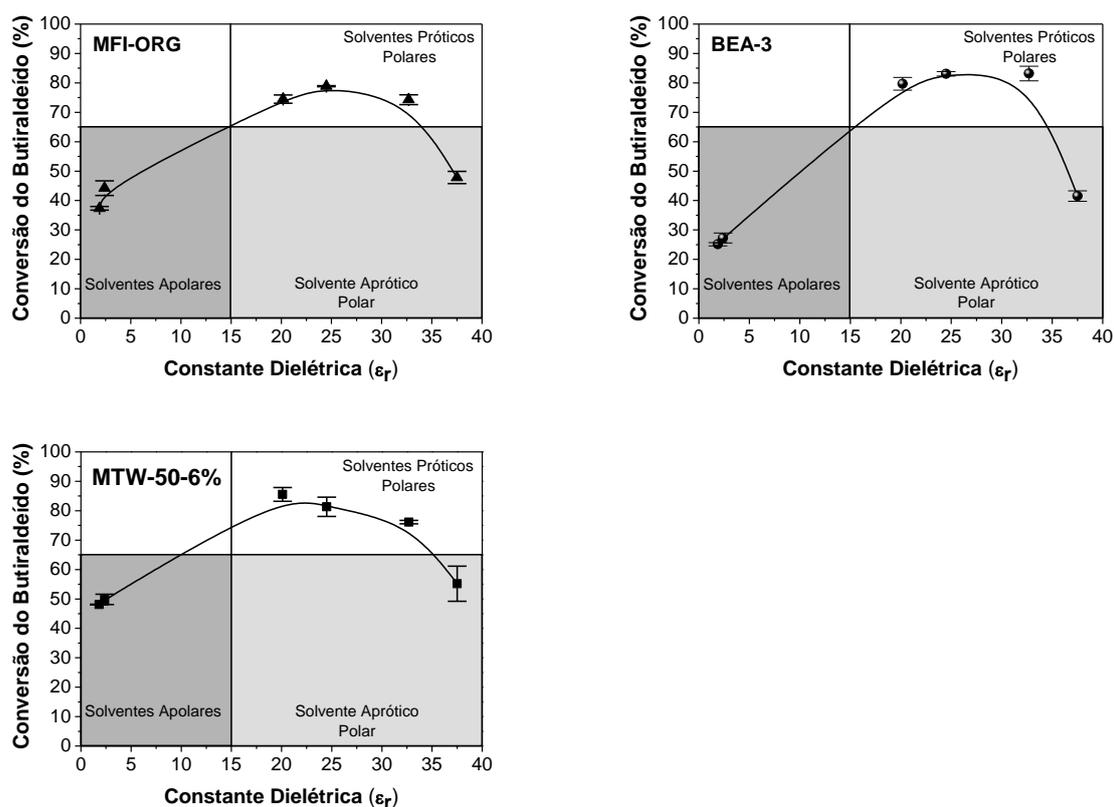


Figura 130 – Conversão do butiraldeído para as amostras MFI-ORG-50, BEA-3 e MTW-50-6% em função da constante dielétrica de diversos solventes. Condições de reação: 1h, 50 °C, 4% w/w .

A medida que a constante dielétrica aumenta a conversão do butiraldeído também aumenta, e atinge seu máximo quando são usados solventes polares próticos (metanol, etanol e propanol). Quando é usado acetonitrila como solvente (solvente polar aprótico) a conversão cai de forma bastante pronunciada, mas ainda se mantém acima dos solventes apolares (hexano e tolueno). Rodriguez et al. (1999) observaram resultados semelhantes modificando o solvente na condensação de Knoevenagel entre benzaldeído e cianoaceto de etila, usando “proton sponge” como catalisador. Assim como nesse trabalho, etanol foi um dos melhores solventes, seguido por dimetilsufóxido e dimetilformamida, que são dois solventes polares apróticos, semelhantes à acetonitrila. O mecanismo proposto para a condensação de Knoevenagel entre o butiraldeído e o cianocetato de etila (Figura 131) se inicia pela abstração de um próton do grupo metilênico ativado presente no cianoacetato de etila formando um carbânion. Solventes polares apróticos promovem uma maior separação de cargas e possuem baixa capacidade de solvatar ânions, por isso a atividade foi maior usando acetonitrila do que quando foi usado hexano e tolueno. Mesmo apresentando uma menor constante dielétrica a série de álcoois se mostrou mais ativa do que acetonitrila, isso também foi observado por

outros autores (RODRIGUEZ et al., 1999; GASCON et al., 2009; KALBASI et al., 2011). Segundo Rodriguez et al. (1999), a razão da alta atividade apresentada pelo EtOH provavelmente se deve ao caráter anfiprótico do álcool, ou seja, agir como doador e receptor de prótons (ácido-base). Baseado nisso, segundo esses autores, o solvente estaria ativando o grupo metilênico do cianoacetato de etila além de poder também estar polarizando o grupo carbonílico do butiraldeído, grupo onde na segunda etapa do mecanismo ocorre a formação da ligação carbono-carbono. A influência do solvente também pode ser entendida nos termos da teoria do estado de transição, na qual os solventes podem modificar a energia de Gibbs de ativação, pelas diferenças de solvatação dos reagentes no complexo ativado (REICHARDT, 2003). No caso da condensação de Knoevenagel, onde os reagentes são polares, teoria do efeito da solvatação no estado de transição parece estar em acordo com os resultados, o que poderia favorecer a diminuição da energia de Gibbs de ativação do complexo ativado, levando a maiores resultados de conversão (REICHARDT, 2003; RODRIGUEZ et al., 1999).

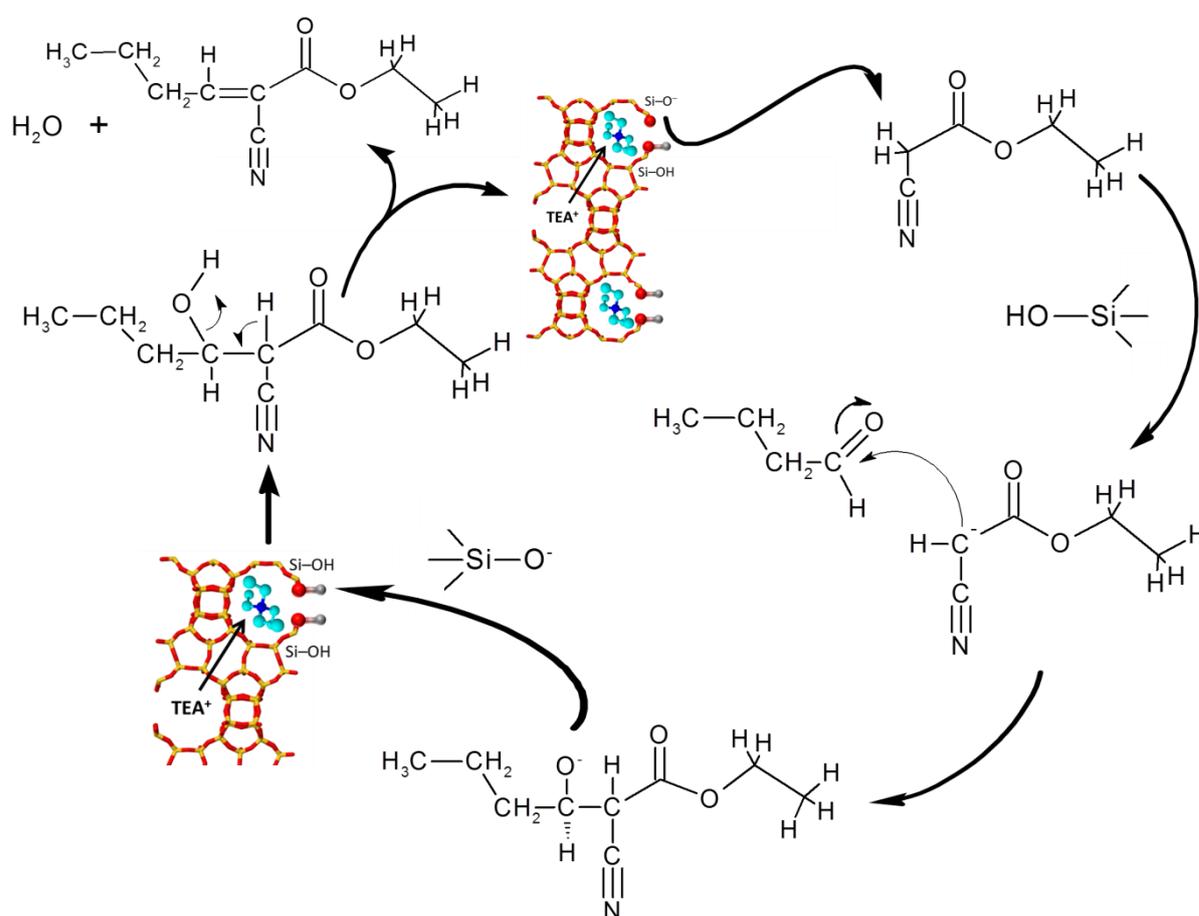


Figura 131 – Mecanismo proposto para reação de condensação de Knoevenagel entre o butiraldeído e o cianoacetato de etila usando catalisadores zeolíticos.

Observando em detalhe, somente os solventes polares próticos, podemos observar algumas tendências interessantes. Para amostra MFI-ORG-50 o resultado de conversão parece, ainda que muito suavemente, passar por um máximo quando é usado etanol como solvente. Na amostra BEA-3 a conversão parece aumentar com o aumento da constante dielétrica e para a amostra MTW-50-6% um resultado inverso ao obtido para amostra BEA foi observado. No caso da amostra BEA, o aumento da conversão pode estar relacionado ao aumento do caráter ácido com a diminuição tamanho da cadeia do álcool. Sendo esse o único efeito envolvido e comum as duas amostras, porque o mesmo resultado não foi observado para amostra MTW-50-6%? Outra suposição também nos ocorreu ao longo da realização dos testes do efeito do solvente, poderia o catalisador estar abstraindo o próton da hidroxila do álcool e assim o mecanismo da reação se iniciaria através de um alcóxido (base conjugada do respectivo álcool) (Figura 132)?

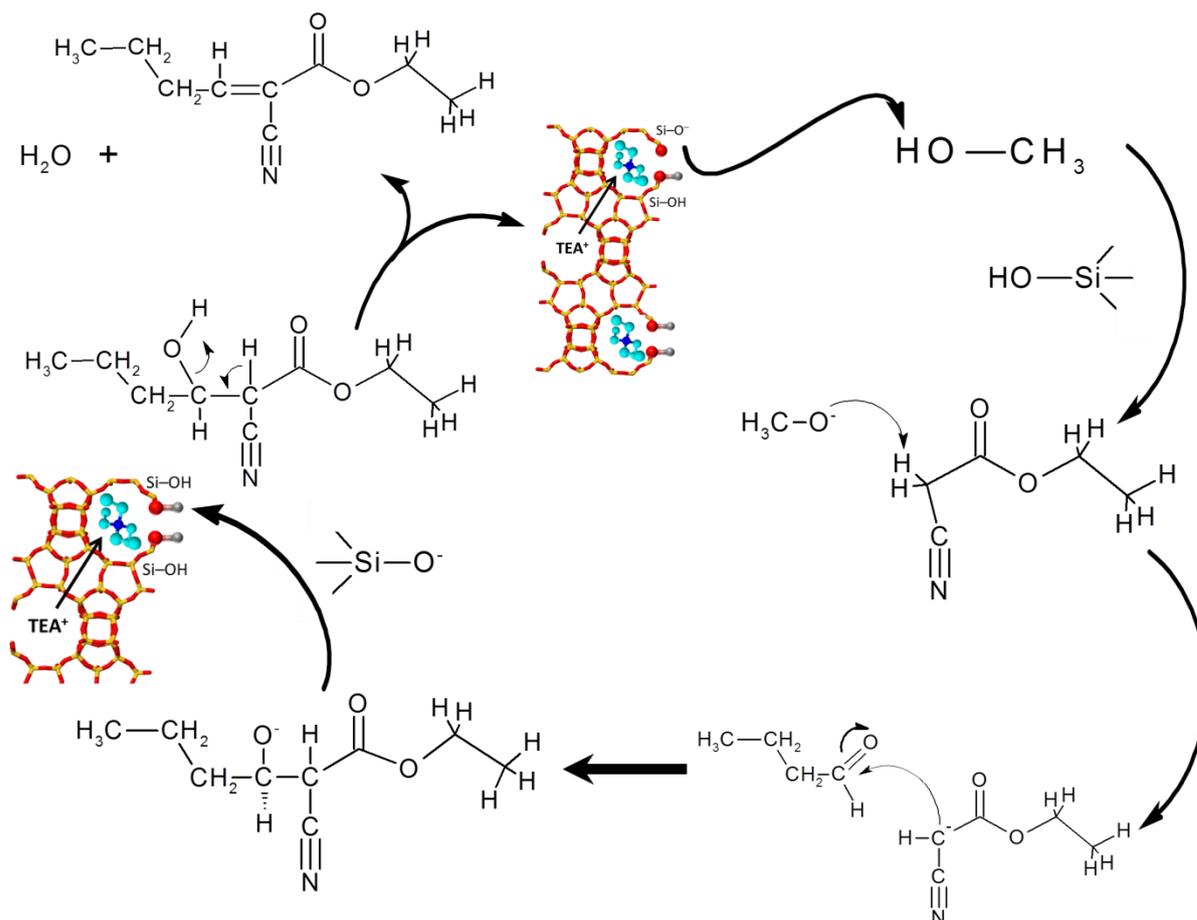


Figura 132 – Mecanismo proposto para reação de condensação de Knoevenagel entre o butiraldeído e o cianoacetato de etila iniciada pela formação do alcóxido.

Visando tentar responder algumas dessas questões usamos as amostras MFI-ORG-50, BEA-3 e MTW-50-6% como catalisadores frente a reação de transesterificação. Duas reações

modelo foram usadas uma entre o acetato de etila e metanol e a outra usando o acetato de metila e etanol. As amostras MFI-ORG-50 e MTW-50-6% apresentaram conversão < 1 % nas duas reações de transesterificação, isso mostra que o aumento da conversão com o aumento da cadeia o álcool deve estar provavelmente relacionado a hidrofobicidade da superfície e não a formação do alcóxido. A amostra MTW-50-6% foi sintetizada com 6 % de TPOAC e possui uma hidrofobicidade elevada, isso foi constatado na etapa de lavagem do material. A amostra BEA-3 também apresentou conversão < 1 % para reação entre o acetato de metila e etanol mas na avaliação usando acetato de etila e metanol a conversão foi de 11,7 %. Esse resultado mostra que a maior conversão obtida usando o metanol como solvente na condensação de Knoevenagel deve estar relacionado e ter a contribuição da formação de alguns metóxidos durante a reação.

Essas três amostras também foram usadas em teste onde foi variado o tempo de reação e na Figura 133 estão apresentados os resultados.

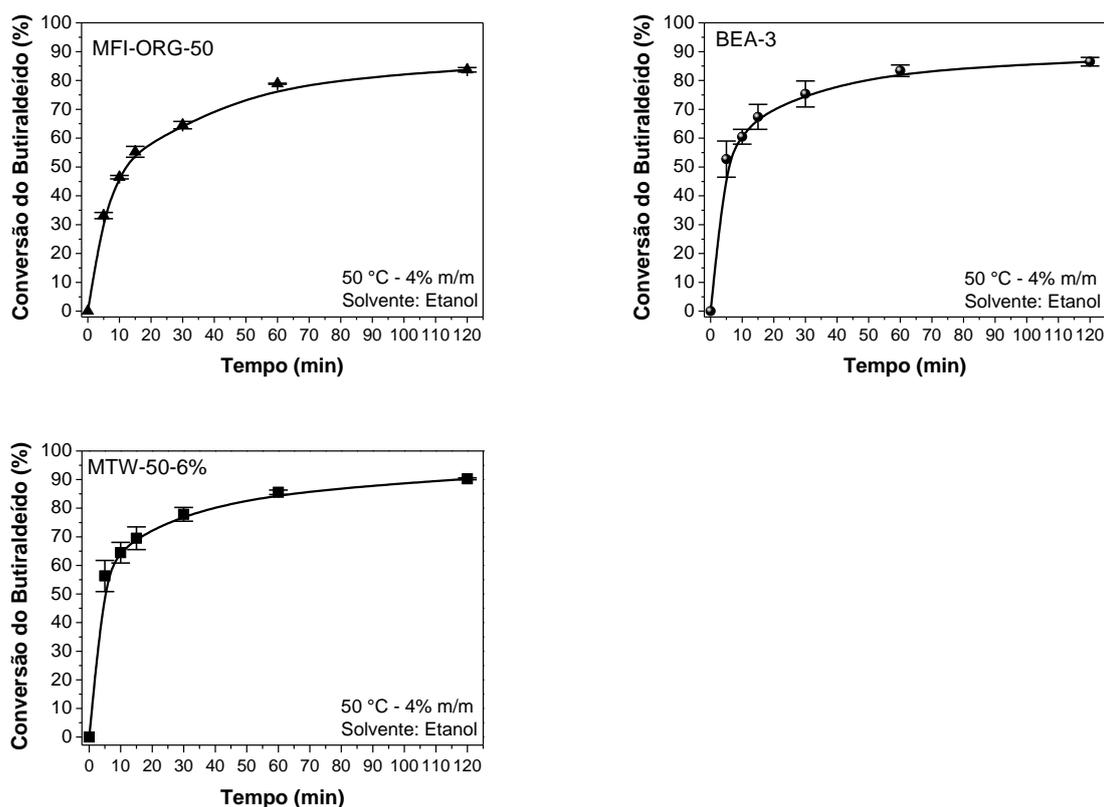


Figura 133 - Conversão do butiraldeído para as amostras MFI-ORG-50, BEA-3 e MTW-50-6% em função do tempo. Condições de reação: 1h, 50 °C, 4% w/w, solvente: etanol.

Pode-se observar que a conversão do butiraldeído ocorre de forma muito rápida e que em apenas 5 minutos de reação temos cerca de 30 % de conversão para amostra MFI-ORG-50

e cerca de 55 % para as amostras BEA-3 e MTW-50-6% . Após 30 minutos de reação não são observadas mudanças muito pronunciadas e após 60 minutos a conversão permanece praticamente constante em valores em torno de 80% para as três amostras. Usando os dados da curva cinética foram determinados os valores de conversão no tempo zero de reação para as três amostras. Com esse resultado foi obtida a velocidade da reação para cada catalisador, a amostras MFI-ORG-50, BEA-3 e MTW-50-6% apresentaram valores iguais a 31,8, 50,6 e 54,1 mol L⁻¹ min⁻¹. Apesar de apresentarem valores de conversão muito parecidos após 1 h de reação, usando a velocidade da reação podemos comparar os catalisadores de forma mais precisa. A eficiência entre as amostras segue a seguinte ordem crescente, MFI-ORG-50 < BEA-3 < MTW-50-6%. Outro resultado interessante é que a amostra BEA-3 era a que possuía a menor conversão quando tolueno era usado como solvente, isso mostra o grande efeito do solvente na conversão do butiraldeído.

Na Figura 134 estão apresentados os resultados de conversão em função do uso para as três amostras. Esses catalisadores foram avaliados quanto a sua estabilidade frente a 4 ciclos de reação. Após cada uso o catalisador foi lavado com etanol, seco, pesado e colocado novamente em contato com a mistura reacional mantendo a proporção de 4% w/w. Inicialmente os catalisadores possuem valores de conversão entre 70 e 85 %, no segundo uso a conversão cai para cerca de 30 %, 65% e 40 %, para as amostras MFI, BEA e MTW, respectivamente. A amostra BEA é que possui uma menor taxa de desativação, após o quarto uso as amostra MFI, BEA e MTW apresentaram conversão de 10, 32 e 28 %.

A desativação dos catalisadores pode estar relacionada com a remoção de parte do direcionador de estrutura presente na superfície mais externa do material. A Figura 135 mostra o resultado de TG das amostra antes e depois do 4º ciclo de uso catalítico. Pode-se observar uma pequena diferença nas quantidades totais de perda de massa para as amostras MFI e BEA, 3,8 e 2,1 %, respectivamente. Isso pode estar relacionado a lixiviação do cátion TPA⁺ e do TPOAC, no caso da MFI, e do TEA⁺, no caso da BEA, a cada batelada de uso. A amostra MTW foi a que mostrou maior perda de massa após o 4º uso, sendo a diferença entre a perda de massa inicial e após o 4º uso igual a 11,6 %.

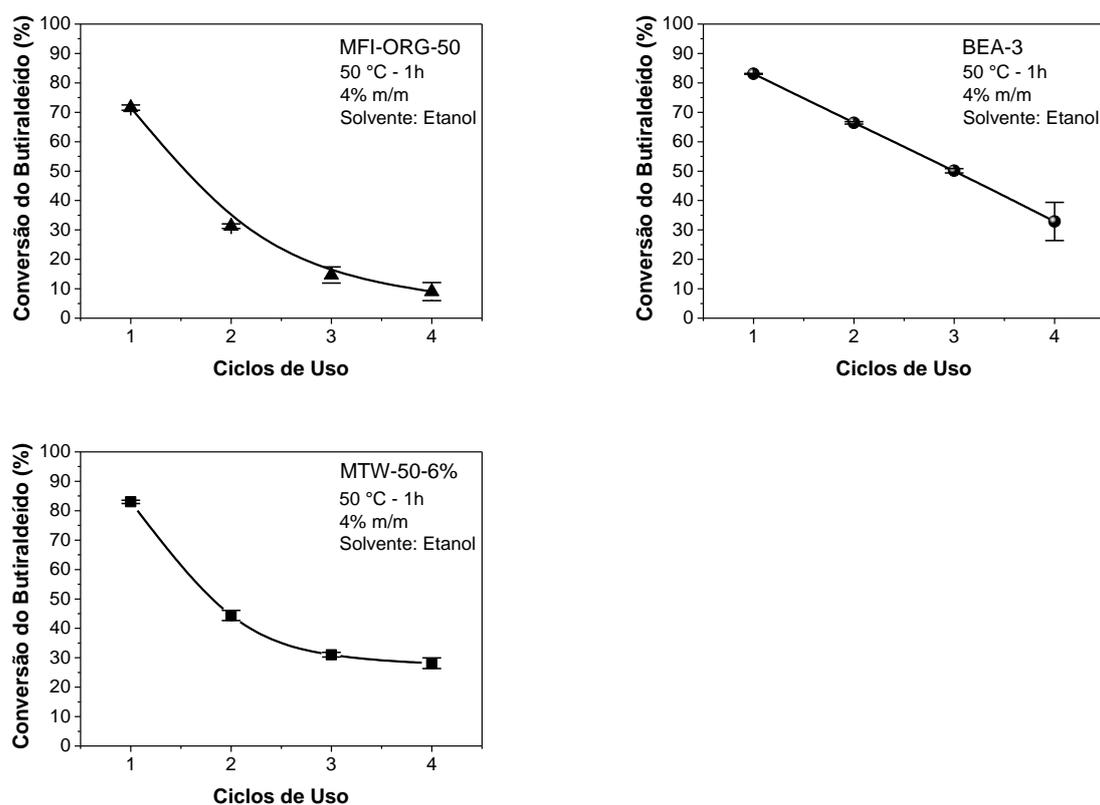


Figura 134 – Conversão do butiraldeído para as amostras MFI-ORG-50, BEA-3 e MTW-50-6% reutilizadas em outros ciclos de uso. Condições de reação: 1h, 50 °C, 4% w/w, solvente: etanol.

As intensidades dos picos das amostras permaneceram praticamente constantes quando comparados antes e após o uso. Assim, os resultados de TG podem estar relacionados a desativação do catalisador ao longo dos usos. Pirez et al. (2014) mostraram que a utilização de EtOH e MeOH sob condições de refluxo podem remover de forma bastante eficiente o direcionado orgânico ocluído nos poros da sílica SBA-15. As condições da avaliação catalítica não são tão drásticas quanto as reportadas por Pirez et al. (2014), mas podemos observar de forma semelhante que a avaliação catalítica é suficiente para remover parte do SDA presente na superfície e alterar a cristalinidade da amostra. Essa perda de material orgânico é mais pronunciada na amostra com estrutura MTW.

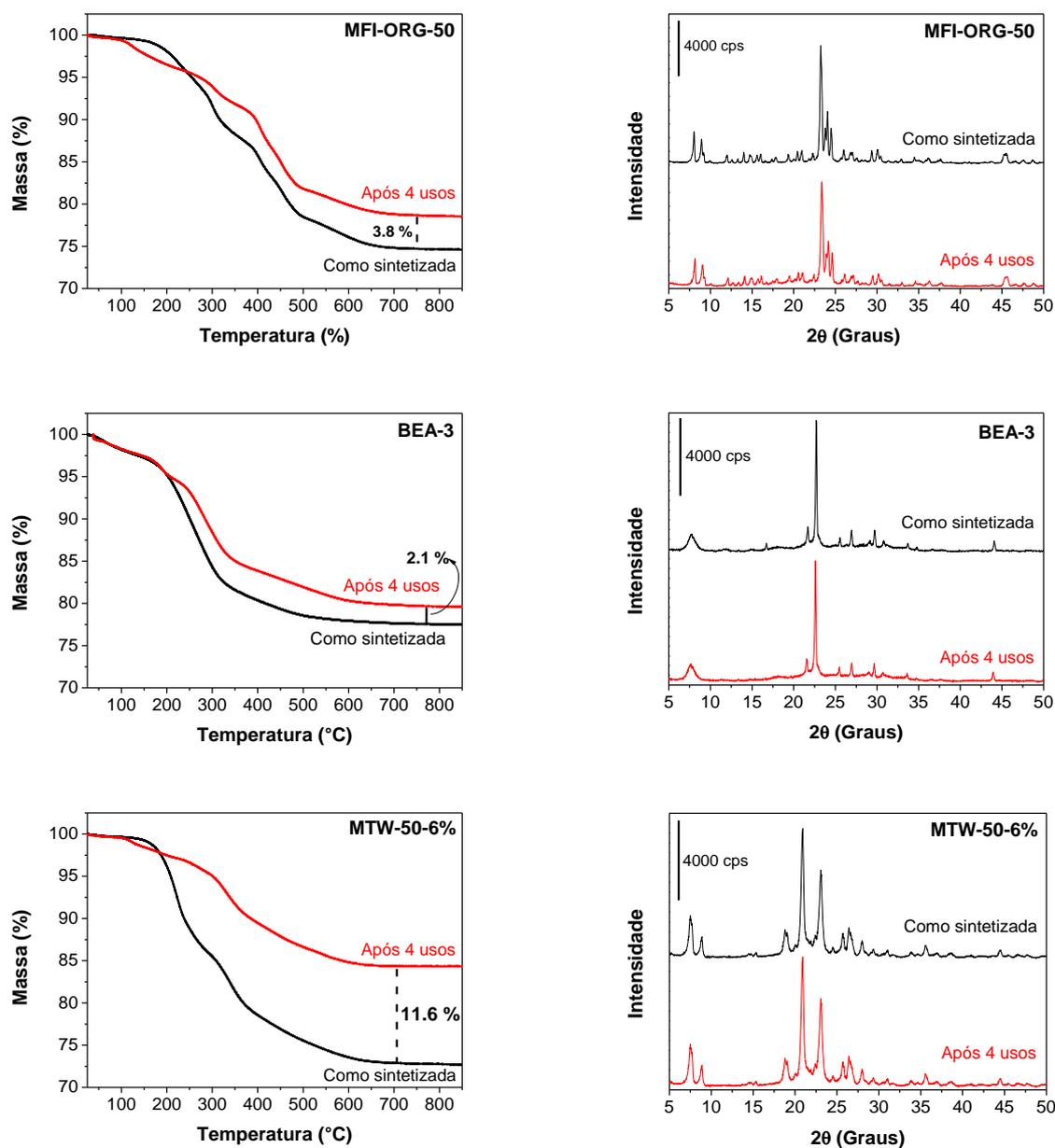


Figura 135 – TG (esquerda) para as amostras MFI-ORG-50, BEA-3 e MTW-50-6%, como sintetizadas e após 4 usos. DRX (direita) para as amostras MFI-ORG-50, BEA-3 e MTW-50-6%, como sintetizadas e após 4 usos.

Apesar da progressiva desativação ao longo dos usos, os catalisadores escolhidos para serem testados nesse trabalho mostraram-se eficientes frente a reação de condensação de Knoevenagel. Isso mostra que as estruturas MFI, BEA e MTW podem ser usadas para catalisar esse tipo reação e provavelmente outras reações que envolvam a presença de sítios básicos.

Capítulo 5

5. Conclusões

Ao final desse trabalho podemos observar alguns resultados que apontam para descobertas importantes, dentre elas algumas são destacadas a seguir. O estudo da basicidade em zeólitas usando cátions orgânicos ainda pouco abordada na literatura e como todo tema novo existem, muitas perspectivas a serem abordadas, e isso é motivador. A estrutura MFI foi facilmente obtida em uma ampla faixa de composição. Conseguimos dominar e modificar a metodologia de síntese sendo possível obter de forma simples amostras com diferentes composições (razão Si/Al) e com tamanhos semelhantes. Com isso foi possível estudar o efeito da razão Si/Al sem os efeitos de tamanho contribuindo na conversão. A adição de organossilano, que em outros trabalhos era objetivando a formação de porosidade secundária, mostrou que as amostras tal como sintetizadas, obtidas por esse método, são bons catalisadores para condensação de Knoevenagel. A presença do organossilano modificou a superfície das amostras, tomando-a mais rica em Si, o que contribuiu para melhor atividade catalítica. Esse resultado é algo que até o termino desse trabalho não foi reportado na literatura.

Existe uma dificuldade enorme para a formação de cristais nanométricos da estrutura BEA sem Al, diversas tentativas foram realizadas, parâmetros e composição química foram modificados, mas a estrutura não foi obtida. Isso reforça a teoria de que o Al age na etapa de nucleação e que a sua presença na mistura reacional é de grande importância para a formação da fase. Amostras contendo Al foram facilmente obtidas e em diferentes composições químicas até a razão Si/Al = 1000. A reprodutibilidade desse sistema, que foi um problema enfrentado durante esse trabalho, foi solucionada com sucesso com o controle da etapa de envelhecimento. Chamamos a atenção para o direcionador de estrutura e os cuidados com a exposição desse reagente ao CO₂ do ar por longos períodos, isso pode ser um fator complicador na obtenção da estrutura BEA. A zeólita BEA foi obtida com diferentes razões Si/Al e a caracterização dessa série de amostras mostrou que o aumento do teor de Si levou a formação de espécies do tipo $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-][\text{TEA}^+]$. A quantidade dessas espécies aumenta com o aumento da razão Si/Al e isso comprovado por DTA e ²⁹Si NMR. Os resultados de XPS mostram uma variação na distribuição das espécies nos espectros do O1s, ao lado disso, a

variação para maiores energias de ligação no Al2p e Si2p. Essa mudança é atribuída a menor polarizabilidade do oxigênio, no caso do Si pode ser devido à presença dos grupos silanois ao redor dos pares $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-][\text{TEA}^+]$ e no caso do Al pela troca do cátion de compensação (TEA^+ por Na^+). A substituição de cátions TEA^+ por Na^+ compensando a carga do Al diminuiu o caráter iônico dessa ligação e isso contribuiu para diminuir a polarizabilidade do oxigênio ligado ao Al. Os resultados de XPS também mostraram que a composição química da superfície é diferente do interior, isso se torna mais evidente com o aumento da razão Si/Al. Esses resultados estão de acordo com EDS realizado em regiões pontuais dos cristais, a razão Si/Al aumenta em direção das bordas do cristal. Com a avaliação catalítica foi identificado que parte das espécies $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-][\text{TEA}^+]$ estão na superfície dos cristais, mas a maior parte parece estar no interior. A reutilização do catalisador BEA mostrou que ao longo dos usos a atividade cai progressivamente, isso se deve a lixiviação do direcionador orgânico na superfície da amostra e também a perda da cristalinidade. Não se conseguiu manter o mesmo tamanho de cristal para todas as amostras de zeólita BEA para observar apenas o efeito da composição química, como feito para MFI. Entretanto, isso foi importante, pois ficou claro que o efeito do tamanho foi praticamente indiferente, visto que com o crescimento dos cristais a atividade aumentava. A relação entre a atividade e as amostras BEA está relacionada com a quantidade de sítios do tipo $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-][\text{TEA}^+]$ na superfície, ou seja, mesmo com elevada área externa é preciso ter a presença do siloxi na superfície para que a catalise aconteça. E com isso, conseguimos mostrar que atividade catalítica está relacionada a disponibilidade dos sítios siloxi. Foi possível identificar e caracterizar as espécies $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-][\text{TEA}^+]$ presentes na zeólita BEA e mostrar que parte deles estão na superfície dos cristais disponíveis para catalisar reações que envolvam sítios básicos, como é o caso da condensação de Knoevenagel.

A estrutura MTW foi obtida entre razões Si/Al = 50-120, valores menores favorecem a cristalização da fase BEA e em valores superiores fases de sílica cristalina são obtidas. Com os resultados de TG/DTA conseguimos quantificar os sítios do tipo $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-][\text{TEA}^+]$ e $[\equiv\text{Al}-\text{O}^-][\text{TEA}^+]$ e fazer uma relação com os resultados de catálise. Essas amostras apresentaram uma baixa atividade catalítica, isso mostrou que apesar da quantidade de siloxi aumentar com o aumento da razão Si/Al esses sítios não estão disponíveis como foi observado para estrutura BEA. A síntese dessa estrutura usando organossilano não reportada na literatura até a finalização desse manuscrito e a sua aplicação em catálise básica é algo que nos parece promissor. Dois teores de organossilano foram usados (3 e 6 %) e usando 6 % em todas as razões Si/Al foi obtida a estrutura MTW. Essas amostras foram as mais ativas na etapa de

triagem quando foi usado tolueno como solvente na avaliação catalítica. A adição do TPOAC modificou de forma bastante pronunciada a morfologia das partículas obtidas. Ao lado disso, a adição de organossilano tornou a superfície mais rica em Si, e esse efeito contribuiu para a atividade catalítica. As imagens de TEM e os resultados de EDS mostram que existe um perfil de composição, sendo nas bordas das partículas mais rico em Si do que a parte central das partículas.

A variação do tipo do solvente mostrou a atividade catalítica pode mudar consideravelmente. Foram obtidas altas atividades quando solventes próticos polares foram usados. A explicação para esse efeito está na capacidade do solvente em solvatar os reagentes no estado de transição parece diminuir a energia de Gibbs de ativação, e isso aumentou de forma muito pronunciada a conversão. Para o EtOH, que foi um dos melhores solventes usados, a explicação seria o fato desse solvente possuir um caráter anfiprótico e isso poderia estar contribuindo para ativação do grupo metilênico do cianoacetato de etila, facilitando a abstração do próton (primeira etapa do mecanismo).

Ao final desse trabalho, conseguimos idealizar uma aplicação direta para as zeólitas tal como sintetizadas. A indústria química especializada na síntese de zeólitas que costumeiramente calcina suas amostras para remoção dos direcionadores, pode utilizar esse material diretamente após a síntese, sem necessidade de modificações. E isso não implica em nenhum ônus ou mudança nos processos produtivos atualmente empregados para a síntese de zeólitas do tipo MFI, BEA e MTW. Apresentamos uma nova gama de catalisadores para serem aplicados em reações que envolvam a necessidade de sítios básicos como é o caso condensação de Knoevenagel.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Sugestões para Trabalhos Futuros

- Tentar compreender a formação da estrutura BEA sem Al em meio básico, visando à formação de cristais nanométricos da BEA “All-silica”;
- Sintetizar a estrutura BEA com organossilano em diferentes razões Si/Al;
- Modificar os parâmetros de síntese para obter amostras BEA com tamanhos de cristal semelhantes e verificar o efeito da composição na atividade catalítica;
- Utilizar materiais zeolíticos lamelares (MWW, FER) tal como sintetizados como catalisadores básicos;
- Variar o tipo e/ou tamanho da cadeia do organossilano usado na síntese das zeólitas;
- Usar organossilano na síntese de estruturas mesoporosas (Família M41S);
- Verificar qual ânion está compensando a carga do nitrogênio presente no organossilano;
- Utilizar outras reações que envolvam sítios básicos para avaliar os catalisadores, como por exemplo, condensação de Claisen-Schmidt e transesterificação;
- Estudar o efeito do tamanho da cadeia do álcool (metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol) usado com solvente na reação de condensação de Knoevenagel.

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

Aguado, J.; Serrano, D. P.; Escola, J. M.; Rodríguez, J. M. **Low temperature synthesis and properties of ZSM-5 aggregates formed by ultra-small nanocrystals.** *Microporous and Mesoporous Materials* 75 (1-2), pp. 41-49, 2004.

Alberti, A.; Cruciani, G.; Galli, E.; Merlino, S.; Millini, R.; Quartieri, S.; Vezzalini, G.; Zanardi, S. **Pentasil zeolites from Antarctica: From mineralogy to zeolite science and technology.** *Studies in Surface Science and Catalysis* 135, pp. 83-91, 2001.

Almeida, K. A.; Martins, L.; Cardoso, D. **Preparação e propriedades de zeólitas faujasita contendo cátions amônio.** *Química Nova* 33 (5), pp. 1077-1081, 2010.

Angeletti, E.; Canepa, C.; Martinetti, G.; Venturello, P. **Silica Gel Functionalized with Amino Groups as a New Catalyst for Knoevenagel Condensation Under Heterogeneous Catalysis Conditions.** *Tetrahedron Letters* 29 (18), pp. 2261-2264, 1988.

Argauer, R. J; Landolt, G. R. US PATENT 3.702.886, 1972.

Baerlocher, C., McCusker, L.B., Olson, D.H. **Atlas of Zeolite Framework Types.** Elsevier, Sexta Edição Revisada, pp. 232-233, 2007.

Bárcia, P. S.; Silva, J. A. C.; Rodrigues, A. E. **Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of BETA zeolite.** *Microporous and Mesoporous Materials* 79 (1-3), pp. 145-163, 2005.

Barr, T.L., Lishka, M.A. **ESCA studies of the surface chemistry of zeolites.** *Journal of the American Chemical Society* 108 (12), pp. 3178-3186, 1986.

Barthomeuf, D. **Basic zeolites: Characterization and uses in adsorption and catalysis.** *Catalysis Reviews - Science and Engineering* 38 (4), pp. 521-612, 1996.

Bosnar, S.; Bronić, J.; Brlek, U.; Subotić, B. **Chemically controlled particulate properties of zeolites: Towards the face-less particles of zeolite A. 2. Influence of aluminosilicate batch concentration and alkalinity of the reaction mixture (hydrogel) on the size and shape of zeolite A crystals.** *Microporous and Mesoporous Materials* 142 (1), pp. 389-397, 2011.

Bourgeat-Lami, E., Di Renzo, F., Fajula, F., Mutin, P.H., Des Courieres, T. **Mechanism of the thermal decomposition of tetraethylammonium in zeolite β .** *Journal of Physical Chemistry* 96 (9), pp. 3807-3811, 1992.

Cambor, M. A.; Corma, A.; Martínez, A.; Mocholí, F. A.; Pariente, J. P. **Benefits in Activity and Selectivity of Small Y Zeolite Crystallites Stabilized by a Higher Silicon-to-Aluminium Ratio by Synthesis.** *Applied Catalysis* 55 (1), pp. 65-74, 1989.

Camblor, M. A.; Mifsud, A.; Perez-Pariente, J. **Influence of the synthesis conditions on the crystallization of Zeolite Beta.** *Zeolites* 11 (8), pp.792-797. 1991.

Camblor, M. A.; Villaescusa, L. A.; Díaz-Cabañas, M. J. **Synthesis of all-silica and high-silica molecular sieves in fluoride media.** *Topics in Catalysis* 9 (1-2), pp. 59-76, 1999.

Camblor, M. A.; Corma, A.; Valencia, S. **Characterization of nanocrystalline zeolite beta.** *Microporous and Mesoporous Materials* 25 (1-3), pp. 59-74, 1998.

Camblor, M.A.; Barrett, P.A.; Díaz-Cabañas, M.-J.; Villaescusa, L.A.; Puche, M.; Boix, T.; Pérez, E.; Koller, H. **High silica zeolites with three-dimensional systems of large pore channels.** *Microporous and Mesoporous Materials* 48 (1-3), pp. 11-22, 2001.

Caro, J.; Noack, M.; Kölsch, P.; Schäfer, R. **Zeolite membranes - state of their development and perspective.** *Microporous and Mesoporous Materials* 38 (1), pp. 3-24, 2000.

Carr, C. S.; Shantz, D. F. **Non-ionic-microemulsion mediated growth of zeolite A.** *Microporous and Mesoporous Materials* 85 (3), pp. 284-292, 2005.

Carvalho, K. T. G. **Zeólitas ZSM-12 mesoporosas – textura, cristalinidade e atividade ácida para o craqueamento de cicloexano.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos – SP, 2013.

Caullet, P., Hazm, J.; Guth, J. L.; Joly, J. F.; Lynch, J.; Raatz, F. **Synthesis of zeolite-Beta from non-alkaline fluoride aqueous aluminosilicate gels.** *Zeolites* 12 (3), pp. 240-250, 1992.

Caullet, P.; Paillaud, J. -L.; Simon-Masseron, A.; Soulard, M.; Patarin, J. **The fluoride route: A strategy to crystalline porous materials.** *Comptes Rendus Chimie* 8 (3-4), pp. 245-266, 2005.

Chaikittisilp, W., Yokoi, T., Okubo, T. **Crystallization behavior of zeolite beta with balanced incorporation of silicon and aluminum synthesized from alkali metal cation-free mixture.** *Microporous and Mesoporous Materials* 116 (1-3), pp. 188-195, 2008.

Chaves, T. F. **Síntese e Propriedades da Zeólita FAU com Cristais Nanométricos.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos – SP, 2010.

Chaves, T. F.; Pastore, H. O.; Cardoso, D. **A simple synthesis procedure to prepare nanosized faujasite crystals.** *Microporous and Mesoporous Materials* 161, pp. 67-75, 2012.

Choi, M., Cho, H.S., Srivastava, R., Venkatesan, C., Choi, D.H., Ryoo, R. **Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity.** *Nature Materials* 5, pp. 718-723, 2006.

Choi, M.; Na, K.; Kim, J.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Ryoo, R. **Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts.** *Nature* 416, pp. 246-250, 2009.

Čižmek, A.; Subotica, B.; Kralj, D.; Babić-Ivančić, V.; Tonejc, A. **The influence of gel properties on the kinetics of crystallization and particulate properties of MFI-type zeolites. I. The influence of time and temperature of gel ageing on the particulate properties of silicalite-1 microcrystals.** *Microporous Materials* 12 (4-6), pp. 267-280, 1997.

Condon, J. B. **Surface Area and porosity determinations by physisorption: Measurements and theory.** Holanda: Elsevier, 274 p. (1^a ed), 2006.

Conradsson, T., Dadachov, M. S.; Zou, X. D. **Synthesis and structure of $(\text{Me}_3\text{N})_6[\text{Ge}_{32}\text{O}_{64}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{4.5}$, a thermally stable novel zeotype with 3D interconnected 12-ring channels.** *Microporous and Mesoporous Materials* 41 (1-3), pp.183-191, 2000.

Corma, A., Navarro, M. T.; Rey, F.; Rius, J.; Valencia, S. **Pure polymorph C of zeolite beta synthesized by using framework isomorphous substitution as a structure-directing mechanism.** *Angewandte Chemie - International Edition* 40 (12), pp.2277-2280, 2001.

Corma, A.; Diaz-Cabanas, M.; Martinez-Triguero, J.; Rey, F.; Rius, J. **A large-cavity zeolite with wide pore windows and potential as an oil refining catalyst.** *Nature* 418, pp. 514-517, 2002.

Cundy, C. A.; Cox, P. A. **The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time.** *Chemical Reviews* 103 (3), pp. 663-70, 2003.

Cundy, C. A.; Cox, P. A. **The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism.** *Microporous and Mesoporous Materials* 82 (1-2), pp. 1-78, 2005.

Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J. **Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles.** *Chemical Review* 104 (9), pp. 3893-3946, 2004.

De Baerdemaeker, T., Müller, U., Yilmaz, B. **Alkali-free synthesis of Al-MTW using 4-cyclohexyl-1,1-dimethylpiperazinium hydroxide as structure directing agent.** *Microporous and Mesoporous Materials* 143 (2-3), pp. 477-481, 2011.

Ding, L.; Zheng, Y. **Effect of template concentration and gel dilution on crystallization and particle size of zeolite beta in the absence of alkali cations.** *Microporous and Mesoporous Materials* 103 (1-3), pp. 94-101, 2007.

Ding, L.; Zheng, Y.; Zhang, Z.; Ring, Z.; Chen, J. **Effect of agitation on the synthesis of zeolite beta and its synthesis mechanism in absence of alkali cations.** *Microporous and Mesoporous Materials* 94 (1-3), pp. 1-8, 2006.

Dutta, P. K.; Robins, D. **Synthesis of zeolite A from reactants enclosed in reverse micelles.** *Langmuir* 7 (6), pp. 1048-1050, 1991.

Engelhardt, G. **Solid state NMR spectroscopy applied to zeolites.** *Studies in Surface Science and Catalysis* 137, pp. 387-418, 2001.

Ernst, S., Jacobs, P.A., Martens, J.A., Weitkamp, J. **Document Synthesis of zeolite ZSM-12 in the system (MTEA)2O-Na2O-SiO2-Al2O3-H2O**. *Zeolites* 7 (5), pp. 458-462, 1987.

Fabiano, D. P.; Hamad, B.; Cardoso, D.; Essayem, N. **On the understanding of the remarkable activity of template-containing mesoporous molecular sieves in the transesterification of rapeseed oil with ethanol**. *Journal of Catalysis* 276 (1), pp. 190-196, 2010.

Fajans, K. **Struktur und Deformation der Elektronenhüllen in ihrer Bedeutung für die chemischen und optischen Eigenschaften anorganischer Verbindungen**. *Die Naturwissenschaften* 11 (10), pp. 165-172, 1923.

Flanigen, E. M. **Zeolites and molecular sieves: An historical perspective**. *Studies in Surface Science and Catalysis* 137, pp. 11-35, 2001.

Franco, G. C.P. **Estudos sobre a síntese da zeólita beta na presença de íons fluoreto**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos – SP, 2013.

Fyfe, C. A.; Darton, R. J.; Schneider, C.; Scheffler, F. **Solid-state NMR investigation of the possible existence of nanoblocks in the clear solution synthesis of MFI materials**. *Journal of Physical Chemistry C* 112, pp. 80-88, 2008.

Fyfe, C.A., Gies, H., Kokotailo, G.T., Marler, B., Cox, D.E. **Crystal structure of silica-ZSM-12 by the combined use of high-resolution solid-state MAS NMR spectroscopy and synchrotron X-ray powder diffraction**. *Journal of Physical Chemistry* 94 (9), pp. 3718-3721, 1990.

Gascon, J., Aktay, U., Hernandez-Alonso, M.D., van Klink, G.P.M., Kapteijn, F. **Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts**. *Journal of Catalysis* 261 (1), pp. 75-87, 2009.

Gracia, M. D.; Jurado, M. J.; Luque, R.; Campelo, J. M.; Luna, D.; Marinas, J. M.; Romero, A. A. **Modified SBA-1 materials for the Knoevenagel condensation under microwave irradiation**. *Microporous and Mesoporous Materials* 118 (1-3), pp. 87-92, 2009.

Groen, J.C., Moulijn, J.A., Pérez-Ramírez, J. **Desilication: On the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites**. *Journal of Materials Chemistry* 16 (22), pp. 2121-2131, 2006.

Grünert, W., Muhler, M., Schröder, K.-P., Sauer, J., Schlögl, R. **Investigations of zeolites by photoelectron and ion scattering spectroscopy. 2. A new interpretation of XPS binding energy shifts in zeolites**. *Journal of Physical Chemistry* 98 (42), pp. 10920-10929, 1994.

Guisnet, M.; Ribeiro, F. R. **Zeólitos: Um nanomundo a serviço da catálise**. Fundação Calouste Gulbenkian, 225f., 2004.

Haag, W. O. **Catalysis by Zeolites – Science and Technology**. *Studies in Surface Science and Catalysis* 84, pp. 1375-1394, 1994.

Hari Prasad Rao, P.R., Leon Y Leon, C.A., Ueyama, K., Matsukata, M. **Synthesis of BEA by dry gel conversion and its characterization.** *Microporous and Mesoporous Materials* 21 (4-6), pp. 305-313, 1998.

Hay, D. G.; Jaeger, H. **Orthorhombic-monoclinic phase changes in ZSM-5 zeolite/silicalite.** *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 21, pp. 1433-1433, 1984.

Higgins, J. B.; LaPierre, R. B.; Schlenker, J. L.; Rohrman, A. C.; Wood, J. D.; Kerr, G. T. **The framework topology of zeolite beta.** *Zeolites* 8 (6), pp. 446-452, 1988.

Hould, N.D., Foster, A., Lobo, R.F. **Zeolite beta mechanisms of nucleation and growth.** *Microporous and Mesoporous Materials* 142 (1), pp. 104-115, 2011.

Huang, M., Adnot, A., Kaliaguine, S. **Cation-framework interaction in alkali-cation-exchanged zeolites: An XPS study.** *Journal of the American Chemical Society* 114 (25), pp. 10005-10010, 1992.

Iler, R. K. **The Chemistry of Silica.** Wiley, New York, 1979.

Jacobs, P.A., Martens, J.A. **High-silica zeolites with MTW framework topology.** *Studies in Surface Science and Catalysis* 33 (C), pp. 297-319, 1987.

Kalbasi, R.J., Kolahdoozan, M., Rezaei, M. **Synthesis and characterization of PVAm/SBA-15 as a novel organic-inorganic hybrid basic catalyst.** *Materials Chemistry and Physics* 125 (3), pp. 784-790, 2011.

Kamimura, Y., Itabashi, K., Okubo, T. **Seed-assisted, OSDA-free synthesis of MTW-type zeolite and "green MTW" from sodium aluminosilicate gel systems.** *Microporous and Mesoporous Materials* 147 (1), pp. 149-156, 2012.

Katovic, A., Chiche, B.H., Di Renzo, F., Giordano, G., Fajula, F. **Influence of the aluminium content on the acidity and catalytic activity of MTW-type zeolites.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, 130 A, pp. 857-862, 2000.

Kirschhock, C. E. A.; Buschmann, V.; Kremer, S.; Ravishankar, R.; Houssin, C. J. Y.; Mojet, B. L.; Van Santen, R. A.; Grobet, P. J.; Jacobs, P. A.; Martens, J.A. **Zeosil nanoslabs: Building blocks in nPr₄N⁺-mediated synthesis of MFI zeólita.** *Angewandte Chemie - International Edition* 40 (14), pp. 2637-2640, 2001.

Kirschhock, C. E. A.; Kremer, S. P. B.; Grobet, P. J.; Jacobs, P. A.; Martens, J.A. **New evidence for precursor species in the formation of MFI zeolite in the tetrapropylammonium hydroxide-tetraethyl orthosilicate-water system.** *Journal of Physical Chemistry B* 106 (19), pp. 4897-4900, 2002.

Kirschhock, C. E. A.; Ravishankar, R.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A. **Aggregation mechanism of nanoslabs with zeolite MFI-type structure.** *Journal of Physical Chemistry B* 103 (50), pp. 11021-11027, 1999b.

Kirschhock, C. E. A.; Ravishankar, R.; Truyens, K.; Verspeurt, F.; Jacobs, P. A.; Martens, J.A. **Performance of tetraalkylammonium ions during the formation of zeolites from tetraethylorthosilicate.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, 129, pp. 139-146, 2000.

Kirschhock, C. E. A.; Ravishankar, R.; Van Looveren, L.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A. **Mechanism of transformation of precursors into nanoslabs in the early stages of MFI and MEL zeolite formation from TPAOH-TEOS-H₂O and TBAOH-TEOS-H₂O mixtures.** *Journal of Physical Chemistry B* 103 (24), pp. 4972-4978, 1999a.

Kirschhock, C. E. A.; Ravishankar, R.; Verspeurt, F.; Grobet, P. J.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A. **Identification of precursor species in the formation of MFI zeolite in the TPAOH-TEOS-H₂O system.** *Journal of Physical Chemistry B* 103 (24), pp. 4965-4971, 1999.

Knops-Gerrits, P-P.; De Vos, D. E.; Feijen, E. J. P.; Jacobs, P. A. **Raman spectroscopy on zeolites.** *Microporous Materials* 8, pp. 3-17, 1997.

Kosanović, C.; Jelić, T. A.; Bronić, J.; Kralj, D.; Subotić, B. **Chemically controlled particulate properties of zeolites: Towards the face-less particles of zeolite A. Part 1. Influence of the batch molar ratio [SiO₂/Al₂O₃] b on the size and shape of zeolite A crystals.** *Microporous and Mesoporous Materials* 137 (1-3), pp. 72-82, 2011.

Kubota, Y.; Ikeya, H.; Sugi, Y.; Yamada, T.; Tatsumi, T. **Organic-inorganic hybrid catalysts based on ordered porous structures for Michael reaction.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 249 (1-2), pp. 181-190, 2006.

Kubota, Y.; Nishizaki, Y.; Ikeya, H.; Saeki, M.; Hida, T.; Kawazu, S.; Yoshida, M.; Fujii, H.; Sugi, Y. **Organic-silicate hybrid catalysts based on various defined structures for Knoevenagel condensation.** *Microporous and Mesoporous Materials* 70 (1-3), pp. 135-149, 2004.

Kubota, Y.; Sugi, Y.; Tatsumi, T. **Organic-inorganic hybrid catalysts based on ordered porous structures for carbon-carbon bond forming reactions.** *Catalysis Surveys from Asia* 11 (4), pp. 158-170, 2007.

Kuechl, D. E.; Benin, A. I.; Knight, L. M.; Abrevaya, H.; Wilson, S. T.; Sinkler, W.; Mezza, T. M.; Willis, R. R. **Multiple paths to nanocrystalline high silica beta zeolite.** *Microporous and Mesoporous Materials* 127 (1-2), pp. 104-118, 2010.

LaPierre, R.B., Rohrman Jr., A.C., Schlenker, J.L., Schlenker, J.L., Wood, J.D., Rubin, M.K., Rohrbaugh, W.J. **The framework topology of ZSM-12: A high-silica zeolite.** *Zeolites* 5 (6), pp. 346-348, 1985.

Larlus, O.; Mintova, S.; Wilson, S. T.; Willis, R. R.; Abrevaya, H.; Bein, T. **A powerful structure-directing agent for the synthesis of nanosized Al- and high-silica zeolite Beta in alkaline medium.** *Microporous and Mesoporous Materials* 142 (1), pp. 17-25, 2011.

Larlus, O.; Valtchev, V. P. **Control of the morphology of all-silica BEA-type zeolite synthesized in basic media.** *Chemistry of Materials* 17 (4), pp. 881-886, 2005.

Larlus, O.; Valtchev, V. **Synthesis of all-silica BEA-type material in basic media.** *Microporous and Mesoporous Materials* 93 (1-3), pp. 55-61, 2006.

Lee, S.; Shantz, D. F. **Modifying zeolite particle morphology and size using water/oil/surfactant mixtures as confined domains for zeolite growth.** *Chemical Communications* 10 (6), pp. 680-681, 2004.

Lee, S.; Shantz, D. F. **Zeolite growth in nonionic microemulsions: Synthesis of hierarchically structured zeolite particles.** *Chemistry of Materials* 17 (2), pp. 409-417, 2005.

Lew, C. M.; Li, Z.; Zones, S. I.; Sun, M.; Yan, Y. **Control of size and yield of pure-silica-zeolite MFI nanocrystals by addition of methylene blue to the synthesis solution.** *Microporous and Mesoporous Materials* 105 (1-2), pp. 10-14, 2007.

Li, Q.; Creaser, D.; Sterte, J. **The nucleation period for TPA-silicalite-1 crystallization determined by a two-stage varying-temperature synthesis.** *Microporous and Mesoporous Materials* 31 (1-2), pp. 141-150, 1999.

Li, Q.; Mihailova, B.; Creaser, D.; Sterte, J. **Aging effects on the nucleation and crystallization kinetics of colloidal TPA-silicalite-1.** *Microporous and Mesoporous Materials*, 43 (1), pp. 51-59, 2001.

Li, Q.; Mihailova, B.; Creaser, D.; Sterte, J. **The nucleation period for crystallization of colloidal TPA-silicalite-1 with varying silica source.** *Microporous and Mesoporous Materials* 40 (1-3), pp. 53-62, 2000.

Lima, P. M.; Garetto, T.; Cavalcante Jr.; C. L.; Cardoso, D. **Isomerization of n-hexane on Pt-Ni catalysts supported on nanocrystalline H-BEA zeolite.** *Catalysis Today* 172 (1), pp. 195-202, 2011.

Lima, P. M.; Gonçalves, C. V.; Cavalcante Jr, C. L.; Cardoso, D. **Sorption kinetics of linear paraffins in zeolite BEA nanocrystals.** *Microporous and Mesoporous Materials* 116 (1-3), pp. 352-357, 2008.

Lopez-Quintela, M. A. **Synthesis of nanomaterials in microemulsions: Formation mechanisms and growth control.** *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 8 (2), pp. 137-144, 2003.

Luna, F. J.; Schuchardt, U. **Modificação de zeólitas para uso em catálise.** *Química Nova*, 24 (6), pp. 885-892, 2001.

Maesen, T. **The zeolite scene - An overview.** *Studies in Surface Science and Catalysis* 168, pp. 1-12, 2007.

Maier, S.M., Jentys, A., Lercher, J.A. **Steaming of zeolite BEA and its effect on acidity: A comparative NMR and IR spectroscopic study.** *Journal of Physical Chemistry C* 115 (16), pp. 8005-8013, 2011.

Manna, A.; Kulkarni, B. D.; Ahedi, R. K.; Bhaumik, A.; Kotasthane, A. N. **Synthesis of silicalite-1 in bicontinuous microemulsion containing AOT.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 213 (2), pp. 405-411, 1999.

Martins, L. **Aplicação de peneiras moleculares contendo cátions orgânicos em catálise básica.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos – SP, 2008b.

Martins, L.; Boldo, R. T.; Cardoso, D. **Ion exchange and catalytic properties of methylammonium FAU zeolite.** *Microporous and Mesoporous Materials* 98 (1-3), pp. 166-173, 2007a.

Martins, L.; Bonagamba, T. J.; Azevedo, E. R.; Bargiela, P.; Cardoso, D. **Surfactant Containing Si-MCM-41: An Efficient Basic Catalyst for the Knoevenagel Condensation.** *Applied Catalysis. A, General*, 312 (1-2), p. 77-85, 2006.

Martins, L.; Cardoso, D. **Influence of Surfactant Chain Length on Basic Catalytic Properties of Si MCM-41.** *Microporous and Mesoporous Materials*, 106 (1-3), pp. 8-16, 2007.

Martins, L.; Hölderich, W.; Cardoso, D. **Methylammonium-FAU zeolite: Investigation of the basic sites in base catalyzed reactions and its performance.** *Journal of Catalysis* 258 (1), pp. 14-24, 2008a.

Martins, L.; Vieira, K. M.; Rios, L. M.; Cardoso, D. **Basic catalyzed Knoevenagel condensation by FAU zeolites exchanged with alkylammonium cations.** *Catalysis Today* 133-135 (1-4), pp. 706-710, 2008.

Mihailova, B.; Valtchev, V.; Mintova, S.; Faust, A. -C.; Petkov, N.; Bein, T. **Interlayer stacking disorder in zeolite beta family: A Raman spectroscopic study.** *Physical Chemistry Chemical Physics* 7 (14), pp. 2756-2763, 2005.

Mintova, S.; Olson, N. H.; Senker, J.; Bein, T. **Mechanism of the Transformation of Silica Precursor Solutions into Si-MFI Zeolite.** *Angewandte Chemie - International Edition* 41 (14), pp. 2558-2561, 2002.

Mintova, S.; Reinelt, M.; Metzger, T. H.; Senker, J.; Bein, T. **Pure silica BETA colloidal zeolite assembled in thin films.** *Chemical Communications* 9 (3), pp. 326-327, 2003.

Mintova, S.; Valtchev, V. **Effect of the silica source on the formation of nanosized silicalite-1: an in situ dynamic light scattering study.** *Microporous and Mesoporous Materials* 55, pp. 171-179, 2002a.

Mintova, S.; Valtchev, V.; Onfroy, T.; Marichal, C.; Knözinger, H.; Bein, T. **Variation of the Si/Al ratio in nanosized zeolite Beta crystals.** *Microporous and Mesoporous Materials* 90 (1-3 SPEC. ISS.), pp. 237-245, 2006.

Mondal, J.; Modak, A.; Bhaumik, A. **Highly efficient mesoporous base catalyzed Knoevenagel condensation of different aromatic aldehydes with malononitrile and subsequent noncatalytic Diels-Alder reactions.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 335 (1-2), pp. 236-241, 2011.

- Morales-Pacheco, P.; Domínguez, J. M.; Bucio, L.; Alvarez, F.; Sedran, U.; Falco, M. **Synthesis of FAU(Y)- and MFI(ZSM5)-nanosized crystallites for catalytic cracking of 1,3,5-isopropylbenzene.** *Catalysis Today* 166 (1), pp. 25-38, 2011.
- Naik, S. P.; Chen, J. C.; Chiang, A. S. **Synthesis of silicalite nanocrystals via the steaming of surfactant protected precursors.** *Microporous and Mesoporous Materials* 54 (3), pp. 293-303, 2002.
- Nalwa, H. S (Ed.) **Handbook of Nanostructures Materials and Nanotechnology.** 1ª Ed., V. 3, Academic Press, 2000.
- Newsam, J. M.; Treacy, M. M. J.; Koestler, W. T.; de Gruyter, C. B. **Structural characterization of zeolite beta.** *Proceedings of The Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences* 420 (1859), pp. 375-405, 1988.
- Okamoto, Y., Ogawa, M., Maezawa, A., Imanaka, T. **Electronic structure of zeolites studied by X-Ray photoelectron spectroscopy.** *Journal of Catalysis* 112 (2), pp. 427-436, 1988.
- Oliveira, A. C.; Martins, L.; Cardoso, D. **Basic catalytic properties of as-synthesized molecular sieves.** *Microporous and Mesoporous Materials* 120 (3), pp. 206-213, 2009.
- Paillaud, J. L.; Harbuzaru, B.; Patarin, J.; Bats, N. **Extra-large-pore zeolites with two-dimensional channels formed by 14 and 12 rings.** *Science* 304, pp. 990-992, 2004.
- Palić, A., Bronić, J., Brlek, U., Subotić, B. **New insights on the autocatalytic nucleation in zeolite A synthesis.** *CrystEngComm* 13 (4), pp. 1215-1220, 2011.
- Parker, L.M., Bibby, D.M., Patterson, J.E. **Thermal decomposition of ZSM-5 and silicalite precursors.** *Zeolites* 4 (2), pp. 168-174, 1984.
- Payra, P.; Dutta, P. K. in: Auerbach, S. M. (Ed.); Carrado, K. A. (Ed.); Dutta, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology.** New York: Marcel Dekker, Capítulo 1, Zeolites: A Primer, 1184f., 2003.
- Pearson, R.G. **Hard and soft acids and bases.** *Journal of the American Chemical Society* 85 (22), pp. 3533-3539, 1963.
- Pellenq, R.J.-M., Nicholson, D. **In-Crystal Oxygen Polarizability For Porous And Non-Porous Materials.** *Studies in Surface Science and Catalysis* 87 (C), pp. 31-39, 1994.
- Pellenq, R.J.-M., Nicholson, D. **In-framework ion dipole polarizabilities in non-porous and porous silicates and aluminosilicates, determined from Auger electron spectroscopy data.** *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 89 (14), pp. 2499-2508, 1993.
- Perez-Pariente, J.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A. **Crystallization mechanism of zeolite-Beta from (TEA)₂O, Na₂O and K₂O containing aluminosilicate gels.** *Applied Catalysis* 31(1), pp.35-64, 1987.

Perez-Pariente, J.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A. **Factors affecting the synthesis efficiency of zeolite BETA from aluminosilicate gels containing alkali and tetraethylammonium ions.** *Zeolites* 8, pp.46-53, 1988.

Persson, A. E.; Schoeman, B. J.; Sterte, J.; Otterstedt, J. -E. **Synthesis of stable suspensions of discrete colloidal zeolite (Na, TPA)ZSM-5 crystals.** *Zeolites* 15 (7), pp. 611-619, 1995.

Persson, A. E.; Schoeman, B. J.; Sterte, J.; Otterstedt, J. -E. **The synthesis of discrete colloidal particles of TPA-silicalite-1.** *Zeolites* 14 (7), pp. 557-567, 1994.

Petry, D. P.; Haouas, M.; Wong, S. C. C.; Aerts, A.; Kirschhock, C. E. A.; Martens, J. A.; Gaskell, S. J.; Anderson, M. W.; Taulelle, F. **Connectivity Analysis of the Clear Sol Precursor of Silicalite: Are Nanoparticles Aggregated Oligomers or Silica Particles?** *Journal of Physical Chemistry C* 113 (49), pp. 20827-20836, 2009.

Petushkov, A.; Merilis, G.; Larsen, S. C. **From nanoparticles to hierarchical structures: Controlling the morphology of zeolite beta.** *Microporous and Mesoporous Materials* 143 (1), pp. 97-103, 2011.

Pirez, C., Wilson, K., Lee, A.F. **An energy-efficient route to the rapid synthesis of organically-modified SBA-15 via ultrasonic template removal.** *Green Chemistry* 16 (1), pp. 197-202, 2014.

Rajagopalan, K.; Peters, A. W.; Edwards, G. C. **Influence of zeolite particle size on selectivity during fluid catalytic cracking.** *Applied Catalysis* 23 (1), pp. 69-80, 1986.

Ramsaran, A. **Desilicated ZSM-5 zeolite as catalyst for the dehydration of ethanol.** Philosophy Doctor Thesis. Concordia University Montreal, Quebec, Canada, 1996.

Ravishankar, R.; Kirschhock, C.; Schoeman, B. J.; Vanoppen, P.; Grobet, P. J.; Storck, S.; Maier, W. F.; Martens, J. A.; Schryver, F. C.; Jacobs, P. A. **Physicochemical characterization of silicalite-1 nanophase material.** *Journal of Physical Chemistry B* 102 (15), pp. 2633-2639, 1998.

Ravishankar, R.; Kirschhock, C. E. A.; Knops-Gerrits, P.-P.; Feijen, E. J. P.; Grobet, P. J.; Vanoppen, P.; De Schryver, F.C.; Mieke, G.; Fuess, H.; Schoeman, B. J.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A. **Characterization of nanosized material extracted from clear suspensions for MFI zeolite synthesis.** *Journal of Physical Chemistry B* 103 (24), pp. 4960-4964, 1999.

Reichardt, C. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry.** Third Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003, pp. 147-164.

Ren, L., Lie, C., Fan, F., Guo, Q., Liang, D., Feng, Z., Li, C., Li, S., Xiao, F.-S. **UV-Raman and NMR spectroscopic studies on the crystallization of zeolite A and a New Synthetic Route.** *Chemistry - A European Journal* 17 (22), pp. 6162-6169, 2011.

Rodriguez, I., Sastre, G., Corma, A., Iborra, S. **Catalytic activity of proton sponge: Application to Knoevenagel condensation reactions.** *Journal of Catalysis* 183 (1), pp. 14-23, 1999.

Sanhoob, M., Muraza, O., Yamani, Z.H., Al-Mutairi, E.M., Tago, T., Merzougui, B., Masuda, T. **Synthesis of ZSM-12 (MTW) with different Al-source: Towards understanding the effects of crystallization parameters.** *Microporous and Mesoporous Materials* 194, pp. 31-37, 2014.

Schmidt, I.; Madsen, C.; Jacobsen, J. H. **Confined space synthesis. A novel route to nanosized zeolites.** *Inorganic Chemistry* 39 (11), pp. 2279-2283, 2000.

Schoeman, B. J. **Analysis of the nucleation and growth of TPA-silicalite-1 at elevated temperatures with the emphasis on colloidal stability.** *Microporous and Mesoporous Materials* 22 (1-3), pp. 9-22, 1998.

Schüth, F.; Schmidt, W. **Microporous and Mesoporous Materials.** *Advanced Materials* 14 (9), pp. 629-638, 2002.

Serra-Crespo, P., Ramos-Fernandez, E.V., Gascon, J., Kapteijn, F. **Synthesis and characterization of an amino functionalized MIL-101(Al): Separation and catalytic properties.** *Chemistry of Materials* 23 (10), pp. 2565-2572, 2011.

Serrano, D. P.; Aguado, J.; Escola, J. M.; Rodriguez, J. M.; Peral, A. **Hierarchical zeolites with enhanced textural and catalytic properties synthesized from organofunctionalized seeds.** *Chemistry of Materials* 18 (10), pp. 2462-2464, 2006.

Serrano, D. P.; Van Grieken, R.; Sanchez, P.; Sanz, R.; Rodriguez, L. **Crystallization mechanism of all-silica zeolite beta in fluoride medium.** *Microporous and Mesoporous Materials* 46 (1), pp.35-46, 2001.

Song, W.; Justice, R. E.; Jones, C. A.; Grassian, V. H.; Larsen, S. C. **Synthesis, characterization, and adsorption properties of nanocrystalline ZSM-5.** *Langmuir* 20 (19), pp. 8301-8306, 2004.

Stoch, J., Lercher, J., Ceckiewicz, S. **Correlations between XPS binding energies and composition of aluminasilicate and phosphate molecular sieves.** *Zeolites* 12 (1), pp. 81-85, 1992.

Szyja, B. M.; Hensen, E. J. M.; Van Santen, R. A. **Retro-analysis of silicate aggregation in pentasil zeolite formation.** *Catalysis Today* 169, pp. 156-166, 2011.

Tanabe, K.; Hölderich, W. F. **Industrial application of solid acid-base catalysts.** *Applied Catalysis A: General* 181 (2), pp. 399-434, 1999.

Thanh, V. **Synthesis and Characterization of Nanozeolites.** Maitre ès Sciences. Université Laval, Québec, 2006.

Tosheva, L.; Valtchev, V. P. **Nanozeolites: Synthesis, Crystallization Mechanism, and Applications.** *Chemistry of Materials* 17 (10), pp. 2494-2513, 2005.

Tsay, C. S.; Chiang, A. S. T. **The synthesis of colloidal zeolite TPA-silicalite-1.** *Microporous and Mesoporous Materials* 26 (1-3), pp. 89-99, 1998.

Valkenberg, M. H.; Hölderich, W. F. **Preparation and use of hybrid organic-inorganic catalysts.** *Catalysis Reviews - Science and Engineering* 44 (2), pp. 321-374, 2002.

Van der Waal, J. C.; Rigutto, M. S.; Vanbekkum, H. **Synthesis of all-silica zeolite-Beta.** *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 10, pp.1241-1242, 1994.

Van Grieken, R.; Sotelo, J. L.; Menéndez, J. M.; Melero, J. A. **Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5.** *Microporous and Mesoporous Materials* 39 (1-2), pp. 135-147, 2000.

Vieira, K. M. **Preparação e propriedades da zeólita Y contendo cátions alquilamônio lineares.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos – SP, 2007.

Wadlinger, R. L.; Kerr, G. T.; Rosinski, E. J. U.S. Patent 3,308,069, 1967.

Watanabe, R.; Yokoi, T.; Tatsumi, T. **Synthesis and application of colloidal nanocrystals of the MFI-type zeolites.** *Journal of Colloid and Interface Science* 356 (2), pp. 434-441, 2011.

Weitkamp, J. **Zeolites and catalysis.** *Solid State Ionics* 131 (1), pp. 175-188, 2000.

Wenfei, Z.; Jinhua, L.; Yanqiu, L.; Shoufei, S.; Xiaoqian, R.; Min, J. **Knoevenagel condensation reaction over acid-base bifunctional MgO/HMCM-22 catalysts.** *Chinese Journal of Catalysis* 34, pp. 559-566, 2013.

Winiiecki, A.M., Suib, S.L., Occelli, M.L. **X-ray photoelectron spectroscopy investigations of zeolites.** *Langmuir* 4 (3), pp. 512-518, 1988.

Wu, E. L.; Lawton, S. L.; Olson, D. H.; Rohrman, A. C.; Kokotallo, G. T. **ZSM-5 type materials. Factors affecting crystal symmetry.** *The Journal of Physical Chemistry* 83 (27), pp. 2777-2781, 1979.

Xia, Q. H.; Shen, S. C.; Song, J.; Kawi, S.; Hidajat, K. **Structure, morphology, and catalytic activity of beta zeolite synthesized in a fluoride medium for asymmetric hydrogenation.** *Journal of Catalysis* 219 (1), pp.74-84, 2003.

Yamamura, M.; Chaki, K.; Wakatsuki, T.; Okado, H.; Fujimoto, K. **Synthesis of ZSM-5 zeolite with small crystal size and its catalytic performance for ethylene oligomerization.** *Zeolites* 14 (8), pp. 643-649, 1994.

Yoo, K., Kashfi, R., Gopal, S., Smirniotis, P.G., Gangoda, M., Bose, R.N. **TEABr directed synthesis of ZSM-12 and its NMR characterization.** *Microporous and Mesoporous Materials* 60 (1-3), pp. 57-68, 2003.

Zaiku, X.; Qingling, C.; Bo, C.; Chengfang, Z. **Influence of alkalinity on particle size distribution and crystalline structure in synthesis of zeolite beta.** *Crystal Engineering* 4 (4), pp. 359-372, 2001.

Lista de Figuras

Figura 1 – Construção de diferentes estruturas zeolíticas a partir da unidade primária de construção (WEITKAMP, 2000).....	19
Figura 2 – Átomos expostos em função do tamanho da partícula. Calculado para átomos na superfície de uma partícula esférica (THANH, 2006).....	22
Figura 3 – Número de documentos encontrados por ano em busca do termo “MFI” no site www.scopus.com. O termo foi buscado no título, resumo e nas palavras-chave do documento.	24
Figura 4 – Unidade de construção anel de 5 membros (a), visão dos poros (b) e estrutura dos canais retos e sinusoidais (RAMSARAN, 1996).....	26
Figura 5 – Atividade do craqueamento do hexano vs. quantidade total de Al na zeólita ZSM-5 (HAAG, 1994).	27
Figura 6 – Síntese hidrotérmica de zeólitas (CUNDY e COX, 2005).....	29
Figura 7 – Tamanho médio de partícula em função do tempo para diferentes composições (PERSSON et al., 1994).	30
Figura 8 – Aumento do tamanho médio das partículas em função do tempo para misturas de síntese com seguinte composição: 9 TPAOH : 0,1 Na ₂ O : 25 SiO ₂ : x Al ₂ O ₃ : 480 H ₂ O : 100 EtOH onde, S1, x = 0,00; Z1, x = 0,0625; Z2, x = 0,1250; Z3, x = 0,2500 (PERSSON et al., 1995).....	31
Figura 9 – Micrografias para as amostras de Silicalita-1 obtidas com géis envelhecidos a temperatura ambiente por: a) 0, b) 6, c) 12, d) 24, e) 48 e f) 192 h (ČIŽMEK et al., 1997).	32
Figura 10 – Micrografias de MET para amostras com diferentes cristalinidades, obtidas em diferentes tempos de cristalização: (a) 12, (b) 22, (c) 48 e (d) 108 h (VAN GRIEKEN et al., 2000).	33
Figura 11 – Cinética de cristalização e rendimento para as amostras sintetizadas em diferentes temperaturas (AGUADO et al., 2004).....	34
Figura 12 – Micrografias das amostras sintetizadas em diferentes temperaturas (AGUADO et al., 2004).	35
Figura 13 – Correlação entre o tamanho do cristal e a área superficial externa para zeólita ZSM-5 (SONG et al., 2004).	35
Figura 14 – Comparação entre dois estágios iniciais, a 60 °C (a) e 80 °C (b) (LI et al., 1999).	36
Figura 15 – Efeito do tempo de envelhecimento (TE) para amostras cristalizadas a 100 °C com diferentes fontes de sílica: (a) – (c) TEOS, (d) – (f) LUDOX TM (LI et al., 2001).....	37
Figura 16 – MEV das amostras obtidas usando (a) TEOS, (b) LUDOX e (c) Cab-O-Sil, após 10, 15 e 15 h de tratamento hidrotérmico. Escala = 500 nm (MINTOVA et al., 2002a).	38
Figura 17 – Mecanismo proposto pelo grupo de Leuven para a formação da silicalita-1 (KIRSCHHOCK et al., 2000).....	40
Figura 18 – Duas formas enantioméricas para o MFI-Si ₃₃ unidade usada na desconstrução da estrutura MFI (SZYJA et al., 2011).....	41
Figura 19 – Sequencia proposta para o processo de montagem da estrutura MFI a partir da unidade TPA-Si ₃₃ (SZYJA et al., 2011).	42
Figura 20 – Esquema ilustrativo de síntese em espaço confinado (SCHMIDT et al., 2000). ...	44
Figura 21 – Comparação de tamanho e rendimento para amostras sintetizadas com e sem Azul de Metileno (LEW et al., 2007).....	45

Figura 22 – (a) Padrão de DRX, (b) Micrografia de MEV, (c) Curva de DLS e (d) Micrografia de HR-TEM (WATANABE et al., 2011).....	45
Figura 23 – Um dos direcionadores utilizados para a obtenção dos “nanosheets” (CHOI et al., 2009).....	46
Figura 24 – Imagens de MET dos “nanosheets” obtidos por Choi et al. (2009).	47
Figura 25 – Sistemas de canais encontrados na estrutura BEA, (a) e (b) são canais retos e em (c) os canais tortuosos (BÁRCIA et al. 2005).....	48
Figura 26 – Dois polimorfos existentes na estrutura BEA (MIHAILOVA et al., 2005).	49
Figura 27 – Polimorfo C (CAMBLOR et al., 2001).....	50
Figura 28 – Curva de cristalização sob agitação (círculos) e sem agitação (quadrados) (CAMBLOR et al. 1991).....	51
Figura 29 – Curva de cristalização para amostras sintetizadas com razão TEAOH/SiO ₂ de 0,21 a 0,6: Δ 0,6 (estático), \blacktriangle 0,6 (agitado), \square 0,4 (estático), \blacksquare 0,4 (agitado), \diamond 0,21 (estático) e \blacklozenge 0,21 (agitado) (DING et al., 2006).....	53
Figura 30 – Distribuição de tamanho de partículas para as amostras obtidas com ou sem agitação em diferentes razões TEAOH/SiO ₂ (DING et al., 2006).	53
Figura 31 – Curva de cristalização para amostras sintetizadas com diferentes razões H ₂ O/Al ₂ O ₃ : \blacktriangle 500, \blacksquare 750 e \blacklozenge 1130 (DING et al., 2006).....	54
Figura 32 – MEV das amostras com diferentes teores de Na ₂ O: B2 (0,24), B3 (0,28), B4 (0,31) e B5 (0,35) (ZAIKU et al., 2001).....	55
Figura 33 – Dependência entre o volume de microporos e o tamanho dos cristais da zeólita Beta. Linha representam os dados teóricos e os pontos são dados experimentais. (CAMBLOR et al., 1998).	56
Figura 34 – Quantidade de TEA ⁺ associados a defeitos da estrutura (\equiv Si-O ⁻ ...HOSi \equiv) e sítios de Al (\equiv Si-O ⁻ -Al \equiv) (CHAIKITTISILP et al., 2008).....	57
Figura 35 – Seletividade a fases de sílica utilizando diferentes “diquats” como direcionador de estrutura a 175 °C (CAMBLOR et al., 1999).....	58
Figura 36 – Mudanças morfológicas da “all-silica” BEA em função da mistura reacional: a) amostra referência, b) 0,1 e c) 0,3 mols de TEAOH por mol de SiO ₂ (LARLUS et al., 2005).	58
Figura 37 – Estrutura MTW observada ao longo do plano (010) (BAERLOCHER et al., 2007).....	60
Figura 38 – (a) MEV e (b) TEM da síntese da ZSM-12 usando hidróxido de 4-ciclohexil-1,1-dimetilpiperazinio como agente direcionador de estrutura (DE BAERDEMAEKER et al., 2011).....	63
Figura 39 – Diagrama de fases obtido para sínteses usando diferentes direcionadores orgânicos. O direcionador usado para construir o diagrama está a direita na figura.....	64
Figura 40 – Reciclo do catalisador de sílica mesoporosa amino-funcionalizada (MONDAL et al., 2011).....	66
Figura 41 – Proposta de mecanismo ácido-base para a condensação de Knoevenagel (WENFEI et al., 2013).....	67
Figura 42 – Condensação de Knoevenagel usando catalisadores [C _n TMA]-MCM-41. Reação por 30 min usando 20% em massa (MARTINS e CARDOSO, 2007).....	69
Figura 43 – Rendimento da reação de Knoevenagel com reação ao grau de troca iônica para diferentes cátions amônio (Martins et al., 2007a).	70
Figura 44 – Conversão de butiraldeído na condensação de Knoevenagel (em tolueno como solvente) utilizando-se diferentes peneiras moleculares como sintetizadas, a 30 °C, 1 h de reação e 5 % em massa de catalisador (OLIVEIRA et al., 2009).....	70
Figura 45 – Esquema da síntese do método de Mintova.	73
Figura 46 – Esquema da síntese do método de Watanabe.....	74

Figura 47 – Esquema da síntese do método de Mintova para a amostra SiBEA.	77
Figura 48 – Esquema da síntese do método de Mintova para estrutura BEA contendo Al.....	78
Figura 49 – Esquema da síntese da MTW pelo método de Gopal et al. (2001).	81
Figura 50 – Esquema da síntese da estrutura MTW contendo organossilano.	82
Figura 51 – Sistema composto por seis vias. (a) e (b) Sistema sendo montado e (c) colocado em banho termostático (MARTINS, 2008b).	88
Figura 52 – Reator de reuso sendo montado em (a) e com condensador acoplado em (b) (MARTINS, 2008b).	88
Figura 53 – DRX das amostras sintetizadas pelo método de Mintova com diferentes tempos de cristalização e pelo método de Watanabe.	89
Figura 54 – Cristalinidade para as amostras sintetizadas pelos métodos de Mintova e Watanabe.	90
Figura 55 – Isotermas de fisissorção de nitrogênio para as amostras MMFI-1, MMFI-2 e MMFI-3.	91
Figura 56 – Isotermas de fisissorção de nitrogênio para a amostra WMFI-1.....	91
Figura 57 – Diâmetros de partícula obtidos por fisissorção de nitrogênio usando a equação proposta por Song et al. (2004).	92
Figura 58 – MEV para as amostra WMFI-1, MMFI-1, MMFI-2 e MMFI-3.....	93
Figura 59 – Difratoformas de Raios X para as amostra sintetizadas com menor teor de H ₂ O (18 mols) variando o tempo de envelhecimento.....	94
Figura 60 – Difratoformas de Raios X para as amostra MMFI-7 e MMFI-8 sintetizadas com menor teor de H ₂ O (18 mols), variando o tempo de envelhecimento e cristalizadas a 120 °C por 15 h.....	96
Figura 61 – Isotermas de fisissorção de N ₂ para as amostra MMFI-7 e MMFI-8 sintetizadas com menor teor de H ₂ O (18 mols), variando o tempo de envelhecimento e cristalizadas a 120 °C por 15 h.....	97
Figura 62 – MEV para as amostra MMFI-7 e MMFI-8 sintetizadas com menor teor de H ₂ O (18 mols), variando o tempo de envelhecimento e cristalizadas a 120 °C por 15 h.	98
Figura 63 – Difratoforma de raios X para a amostra MMFI-9.	99
Figura 64 – Difratoformas de Raios X para as amostras MMFI-10 e MMFI-11 sintetizadas com 31,5 mols de H ₂ O, variando o tempo de envelhecimento e cristalizadas a 90 °C por 10 h.	100
Figura 65 – Cristalinidade Relativa (%) para as amostras MMFI-7, MMFI-8, MMFI-9, MMFI-10 e MMFI-11.	101
Figura 66 – Isotermas de fisissorção de N ₂ para as amostras MMFI-10 e MMFI-11 sintetizadas com 31,5 mols de H ₂ O, variando o tempo de envelhecimento e cristalizadas a 90 °C por 10 h.	101
Figura 67 – MEV das amostras MMFI-10 e MMFI-11 sintetizadas com 31,5 mols de H ₂ O, variando o tempo de envelhecimento e cristalizadas a 90 °C por 10 h.	102
Figura 68 – Difratoformas das amostras MMFI-12, MMFI-13 e MMFI-14 sintetizadas com 31,5 mols de H ₂ O, variando o tempo de cristalização a 90 °C.....	104
Figura 69 – Cristalinidade Relativa (%) para as amostras MMFI-12, MMFI-13 e MMFI-14.	105
Figura 70 – Isotermas de fisissorção de N ₂ das amostras MMFI-12, MMFI-13 e MMFI-14 sintetizadas com 31,5 mols de H ₂ O, variando o tempo de cristalização a 90 °C.	105
Figura 71 – MEV das amostras MMFI-12, MMFI-13 e MMFI-14 sintetizadas com 31,5 mols de H ₂ O, variando o tempo de cristalização a 90 °C.	106
Figura 72 – Difratoformas das amostras MMFI-15, e MMFI-18 sintetizadas com 31,5 mols de H ₂ O, variando o tempo de cristalização a 70 °C.	108

Figura 73 – DRX das amostras sintetizadas com 48 h de envelhecimento a 25 °C e submetidas a diferentes tempos de tratamento hidrotérmico (24, 48 e 72 h).	109
Figura 74 – Curva de cristalinidade Relativa para as amostras MMFI-15, -16, -17, -18, -19, -20 e -21.	109
Figura 75 – Isotherma de fisissorção de N ₂ das amostras MMFI-20 e MMFI-21.	110
Figura 76 – DRX para as amostras sintetizadas com diferentes razões Si/Al.	111
Figura 77 – Valores de área externa para amostras MFI com diferentes razões Si/Al.	112
Figura 78 – MEV das amostras MFI sintetizadas com diferentes razões Si/Al.	113
Figura 79 – Análise química realizada por EDS as amostras com diferentes razões Si/Al. Esquerda estão os valores da razão Si/Al e a Direita os valores de fração molar de Al.	114
Figura 80 – Análise térmica para série de amostras com diferentes razões Si/Al, a esquerda da figura estão os resultados de TG e a direita a DTA. A esquerda e abaixo estão os valores de TPAOH por cela unitária para cada amostra.	115
Figura 81 – Organossilano usado na síntese das zeólitas TPOAC (3-(trimethoxysilyl)propyl-octadecyl dimethylammonium chloride).	116
Figura 82 – A esquerda DRX das amostras sintetizadas com organossilano nas razões Si/Al = 50, 250 e ∞, a direita MEV das respectivas amostras.	117
Figura 83 – Difratoogramas das amostras SiB-5d e SiB-14d sintetizadas a 100 °C com diferentes tempos de cristalização e usando LUDOX HS 30 como fonte de Si.	119
Figura 84 – Difratoogramas das amostras SiB2-8d e SiB2-11d sintetizadas a 100 °C por diferentes tempo de cristalização e usando TEOS como fonte de Si.	119
Figura 85 – Difratoogramas das amostras SiB3-1, SiB3-2 e SiB3-3 sintetizadas a 140 °C por diferentes tempos de cristalização (3 e 11d) e usando TEOS como fonte de Si.	120
Figura 86 – Difratoogramas das amostras SiB4-1e SiB4-3 sintetizadas a 140 °C por diferentes tempos de cristalização (11 e 17 d) e usando TEOS como fonte de Si.	121
Figura 87 – Difratoogramas das amostras SiB5-2, SiB5-3 e SiB5-4 sintetizadas com teor de H ₂ O de 13,08 mols e por diferentes tempos de cristalização (8 e 14 d) a 140 °C.	121
Figura 88 – Difratoogramas das amostras SiB6-1 e SiB6-2 sintetizadas com teor de H ₂ O de 11,8 mols e por diferentes tempos de cristalização (11 e 14 d) a 140 °C.	122
Figura 89 – Difratoogramas das amostras MBEA-1 (25), MBEA-2 (50), MBEA-3 (83) e MBEA-4 (250) sintetizadas com diferentes razões Si/Al na mistura reacional. TH = Tratamento Hidrotérmico.	123
Figura 90 – Cristalinidade Relativa (%) das amostras MBEA-1, MBEA-2, MBEA-3 e MBEA-4 sintetizadas com diferentes razões Si/Al na mistura reacional.	124
Figura 91 – Tamanho de cristalito para as amostras MBEA-1, MBEA-2 e MBEA-4 sintetizadas com diferentes razões Si/Al na mistura reacional.	124
Figura 92 – Difratoogramas das amostras MBEA-6 sintetizada com razão Si/Al = 500, MBEA-7 e MBEA-8 sintetizadas sem Al na mistura reacional e com diferentes tempos de cristalização.	125
Figura 93 – Difratoogramas das amostras MBEA-9 (12,5), MBEA-10 (83), MBEA-11 (250) e MBEA-12 (500) sintetizadas com diferentes razões Si/Al na mistura reacional. TH = Tratamento Hidrotérmico.	127
Figura 94 – Difratoogramas das amostras MBEA-13, MBEA-14, MBEA-15 e MBEA-16 sintetizadas com razão Si/Al = 500 e diferentes tempos de cristalização (1-4 dias).	128
Figura 95 – Difratoogramas das amostras MBEA-17, MBEA-18 e MBEA-19 sintetizadas com razão Si/Al = 500 e 1000.	129
Figura 96 – Difratoogramas das amostras MBEA-20, MBEA-21, MBEA-22 e MBEA-23 sintetizadas com razão Si/Al = 1000 e com diferentes tempos de cristalização.	130

Figura 97 – Difractogramas das amostras MBEA-24 e MBEA-25 sintetizadas com razão Si/Al = 1000, sem controle da temperatura de envelhecimento e mantendo a temperatura em 25 °C.	130
Figura 98 – DRX da amostra MBEA-26, envelhecida a 25 °C por 24 h e tratada hidrotermicamente a 140 °C por 5 dias.	131
Figura 99 – DRX das amostras MBEA-27, MBEA-28, MBEA-29, MBEA-30 e MBEA-31 (envelhecimento a 45 °C e diferentes tempos de cristalização).	132
Figura 100 – DRX para as amostras sintetizadas com razão Si/Al = 500, envelhecidas a 45 °C e cristalizadas a 140 °C por 1 e 2 dias.	133
Figura 101 – DRX das amostras MBEA-34 e MBEA-35, sintetizadas com envelhecimento a 45 °C por 24 h e cristalização a 140 °C por diferentes tempos.	134
Figura 102 – DRX para amostras sintetizadas com razão Si/Al = 25 e diferentes tempos de cristalização.	135
Figura 103 – DRX para amostras sintetizadas sem Al na mistura reacional por 5 e 11 dias de cristalização.	136
Figura 104 – DRX das amostras MBEA-43, MBEA-44 e MBEA-45 sintetizadas com razão Si/Al = 25, 50 e 250, respectivamente, e suas réplicas (MBEA-46, MBEA-47 e MBEA-48).	137
Figura 105 – DRX das amostras sintetizadas sem Al na mistura reacional com diferentes tempos de síntese.	139
Figura 106 – DRX da amostra MBEA-52 obtida com razão Si/Al = 12,5.	139
Figura 107 - Fração Molar de Al para amostras com estrutura BEA sintetizadas com diferentes razões Si/Al.	140
Figura 108 – Cristalinidade Relativa para amostras com diferentes razões Si/Al.	141
Figura 109 – MEV para amostras BEA-1 (12,5), BEA-2 (25), BEA-3 (50), BEA-4 (250) e BEA-5 (500) com diferentes razões Si/Al e tal como sintetizadas.	142
Figura 110 - ²⁹ Si MAS-RMN para as amostras tal como sintetizadas com diferentes teores de Al.	144
Figura 111 – (a) TG, (b) DTA e (c) quantidade TEA ⁺ por cela unitária associados a defeitos do tipo [≡Si-O ⁻] e [≡Al-O ⁻].	145
Figura 112 – XPS do O1s, Si2p e Al2p das amostras BEA-1, BEA-3 e BEA-5.	147
Figura 113 – (a) e (b) TEM das regiões onde foram realizadas as análise de EDS na amostra BEA-3. (c) HRTEM da amostra BEA-3.	149
Figura 114 – DRX das amostras MTW sintetizadas com diferentes razões Si/Al na mistura reacional.	150
Figura 115 – Valores da fração molar de Al na mistura reacional inicial em função da fração molar de Al determinada no sólido por EDS.	151
Figura 116 – MEV das amostras obtidas pelo método de Gopal et al. (2001) com diferentes razões Si/Al.	153
Figura 117 – (a) TG, (b) DTA e (c) quantidade TEA ⁺ por cela unitária associados a defeitos do tipo [≡Si-O ⁻] e [≡Al-O ⁻] para as amostras MTW.	154
Figura 118 – DRX das amostras MTW sintetizadas com diferentes razões Si/Al e 3 % de organossilano.	156
Figura 119 – DRX das amostras sintetizadas com diferentes razões Si/Al e com 6 % de organossilano.	157
Figura 120 – MEV das amostras obtidas com diferentes razões Si/Al e com 6 % de organossilano.	158
Figura 121 – Razão Si/Al das amostras com estrutura MTW sintetizadas com 6 % de organossilano.	159

Figura 122 – (a) TG e (b) DTA das amostras sintetizadas com 6 % de organossilano e (c) quantidade de orgânico em função da razão Si/Al para amostras com e sem organossilano.	160
Figura 123 – Isotermas de fisissorção de N ₂ para amostras MTW com e sem organossilano, calcinadas e não calcinadas.	161
Figura 124 – Conversão do butiraldeído para as amostras MFI com diferentes razões Si/Al. Condições da reação: 50 °C por 1 h, 4 % de catalisador e tolueno como solvente.	164
Figura 125 – TEM e EDS em diferentes pontos da amostra MFI-ORG-50.	165
Figura 126 – (a) Conversão do butiraldeído para amostras com diferentes razões Si/Al do sólido e (b) e em função do teor de espécies [≡Si-O ⁻][TEA ⁺].	165
Figura 127 – Atividade catalítica para amostras com diferentes razões Si/Al, sintetizadas pelo método de Gopal et al. (2001) com e sem organossilano. Condições de reação: 50 °C por 1 h, 4 % m/m de catalisador e tolueno como solvente.	167
Figura 128 – Conversão do butiraldeído em função da razão Si/Al obtida por EDS para as amostras com 6 % de organossilano.	167
Figura 129 – TEM e EDS da amostra MTW-50-6%, as regiões marcadas indicam onde foi realizada a análise de EDS.	169
Figura 130 – Conversão do butiraldeído para as amostras MFI-ORG-50, BEA-3 e MTW-50-6% em função da constante dielétrica de diversos solventes. Condições de reação: 1h, 50 °C, 4% w/w.	171
Figura 131 – Mecanismo proposto para reação de condensação de Knoevenagel entre o butiraldeído e o cianoacetato de etila usando catalisadores zeolíticos.	172
Figura 132 – Mecanismo proposto para reação de condensação de Knoevenagel entre o butiraldeído e o cianoacetato de etila iniciado pela formação do alcóxido.	173
Figura 133 - Conversão do butiraldeído para as amostras MFI-ORG-50, BEA-3 e MTW-50-6% em função do tempo. Condições de reação: 1h, 50 °C, 4% w/w, solvente: etanol.	174
Figura 134 – Conversão do butiraldeído para as amostras MFI-ORG-50, BEA-3 e MTW-50-6% reutilizadas em outros ciclos de uso. Condições de reação: 1h, 50 °C, 4% w/w, solvente: etanol.	176
Figura 135 – TG (esquerda) para as amostras MFI-ORG-50, BEA-3 e MTW-50-6%, como sintetizadas e após 4 usos. DRX (direita) para as amostras MFI-ORG-50, BEA-3 e MTW-50-6%, como sintetizadas e após 4 usos.	177

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Processos em larga escala que utilizam a zeólita ZSM-5 (HAAG, 1994).....	28
Tabela 2.2 – Influência da alcalinidade no tamanho médio de partícula, concentração de partículas e conversão de SiO ₂ em TPA-Silicalita-1 na mistura reacional com composição molar x TPABr : y TPAOH : 0,1 Na ₂ O : 25 SiO ₂ : 480 H ₂ O : 100 EtOH (PERSSON et al., 1994).....	30
Tabela 2.3 – Características dos dados de adsorção/dessorção de N ₂ para amostras Beta tal como sintetizadas (CAMBLOR et al., 1998).....	55
Tabela 2.4 – Composições de síntese abordadas por diversos autores para a obtenção da zeólita ZSM-12. Tabela reproduzida do trabalho de Jacobs e Martens (1987).....	61
Tabela 2.5 – Condições de reação e rendimento de diversos catalisadores preparados por Kubota et al. (2004).....	68
Tabela 4.1 – Composição química, área externa, rendimento e tamanho de cristal para as amostras BEA.....	143
Tabela 4.2 – Resultados de razão Si/Al, área externa, volume de microporos e mesoporos para as amostras com estrutura MTW.....	162

Apêndice I

Apêndice I

Quadro A1- Resumo das condições de síntese de diversas metodologias publicadas na literatura.

Artigo	Ano	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	TEAOH	H ₂ O	TEABr	HF	Sais (NaCl, KCl)	Outro ADS	Tempo Envelh.	TE (°C)	Tempo Cristal.	TC (°C)	Fonte de SiO ₂	Fonte Al ₂ O ₃	Fonte ADS
Multiple paths to nanocrystalline high silica beta zeolite	2010	1,00	0,020 - 0,125	Não	0,540 - 0,645	15,000	Não	Não	Não	Não	Não	Não	5 - 30 d	140	Fumed Silica	Al-iPr	TEAOH 35 %
Multiple paths to nanocrystalline high silica beta zeolite	2010	1,00	Não	Não	0,400	12,000	Não	Não	Não	Não	Não	Não	7 d	140	Ultrasil VN3SP	Não	TEAOH 35 %
Synthesis and characterization of gallium-beta zeolite from fluoride-containing media	2001	1,00	Não	Não	0,700	8,000	Não	0,700	Não	Não	Não	Não	5 d	170	TEOS	Não	TEAOH 35 %
Synthesis and evaluation of pure-silica-zeolite BEA as low dielectric constant material for microprocessors	2004	1,00	Não	Não	0,600	9,800	Não	0,600	Não	Não	Não	Não	14 d	130	Fumed Silica	Não	TEAOH 35 %
Synthesis in fluoride media and characterisation of aluminosilicate zeolite beta	1998	1,00	Não	Não	0,540	7,000	Não	0,540	Não	Não	Não	Não	1,6 d	140	TEOS	Não	TEAOH 35 %
Spontaneous nucleation and growth of pure silica zeolite-β free of connectivity defects	1996	1,00	Não	Não	0,540	7,250	Não	0,540	Não	Não	Não	Não	39 h	140	TEOS	Não	TEAOH 35 %

Apêndice I

Artigo	Ano	SiO2	Al2O3	Na2O	TEAOH	H2O	TEABr	HF	Sais (NaCl, KCl)	Outro ADS	Tempo Envelh.	TE (°C)	Tempo Cristal.	TC (°C)	Fonte de SiO2	Fonte Al2O3	Fonte ADS
A powerful structure-directing agent for the synthesis of nanosized Al- and high-silica zeolite Beta in alkaline medium	2011	1,00	0,010	Não	0,500	16,000	Não	Não	Não	Sim	Overnight	TA	5 d	140	Fumed Silica	Al-Tri-Sec-But	TEAOH 35 %
Crystallization behavior of zeolite beta with balanced incorporation of silicon and aluminum synthesized from alkali metal cation-free mixture	2008	1,00	0,005 - 0,050	0 ou 0,15	0,500	Não	Não	Não	Sim (0,150)	Não	Não	Não	1 - 8 d	175	Fumed Silica	Al(OH)4 ou Al Metálico	TEAOH Solution
Crystallization mechanism of all-silica zeolite beta in fluoride medium	2001	1,00	Não	Não	0,550	8,97	Não	0,550	Não	Não	Não	Não	65 - 230 h	135	TEOS	Não	TEAOH 35 %
Effect of agitation on the synthesis of zeolite beta and its synthesis mechanism in absence of alkali cations	2006	50,00	1,000	Não	10,5 - 30	750	Não	Não	Não	Não	4 h	TA	0,5 - 8 d	140	Fumed Silica	Al Metálico	TEAOH 35 %
Effect of template concentration and gel dilution on crystallization and particle size of zeolite beta in the absence of alkali cations	2007	50,00	1,000	Não	8 a 30	500 - 1300	Não	Não	Não	Não	Não	Não	0,5 - 8 d	140	Fumed Silica	Al Metálico	TEAOH 35 %
From nanoparticles to hierarchical structures - Controlling the morphology of zeolite beta	2011	25,00	1,000	Não	10	1000	10	Não	Não	Não	14 - 16 h	TA	20 - 96 h	120 - 150	TEOS	NaAlO2	TEAOH e TEABr
High-silica zeolite-β - From stable colloidal suspensions to thin films	2008	25,00	1,000	Não	15	375	Não	Não	Não	Não	Não	Não	1 - 10 d	140	Fumed Silica	Al 2-Butoxide	TEAOH 35 %

Apêndice I

Artigo	Ano	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	TEAOH	H ₂ O	TEABr	HF	Sais (NaCl, KCl)	Outro ADS	Tempo Envelh.	TE (°C)	Tempo Cristal.	TC (°C)	Fonte de SiO ₂	Fonte Al ₂ O ₃	Fonte ADS
Influence of alkalinity on particle size distribution and crystalline structure in synthesis of zeolite beta	2001	50,00	1,000	2,250 - 6,750	2,75	135	Não	Não	Não	Não	Não	Não	60 h	150	Silica Gel	NaAlO ₂	TEAOH 35 %
Influence of framework silicon to aluminium ratio on aluminium coordination and distribution in zeolite Beta investigated by ²⁷ Al MAS and ²⁷ Al MQ MAS NMR	2004	80,00	0,200 - 5,000	Não	43,6 - 53,2	720,4 - 730	Não	43,6 - 53,2	Não	Não	24 h	TA	6 - 28 d	140	TEOS	Al Metálico	TEAOH 35 %
Interlayer stacking disorder in zeolite beta family - a Raman spectroscopic study	2005	1,00	0,066	Não	0,61	7,00	Não	0,61	Não	Não	Não	Não	14 d	170	TEOS	Al Metálico	TEAOH 40 %
Mesoporous zeolite and zeotype single crystals synthesized in fluoride media	2007	90,00	1.000	Não	100	773	Não	100	Não	Não	Não	Não	5 d	140	TEOS	Al-iPr	TEAOH 35 %
Nanocrystalline zeolite beta - The effect of template agent on crystal size	2007	50,00	1,000	Não	10 a 30	500 - 1300	Não	Não	Não	Não	4 h	TA	48 - 197 h	140	Fumed Silica	Al Metálico	TEAOH 20%
Nanocrystalline zeolite beta and zeolite gamma as catalysts in used palm oil cracking for the production of biofuel	2011	1,00	0,020	0,154	6,29	Não	Não	Não	Não	Não	24 h	TA	48 h	140	LUDOX AS-40	Al ₂ (SO ₄) ₃	TEAOH 35 %
Organotemplate-free and fast route for synthesizing beta zeolite	2008	60,00	1	3	32	1300	Não	Não	Não	Não	Não	Não	96 h	140	Fumed Silica	NaAlO ₂	TEAOH
Pure silica zeolite beta membrane - A potential low dielectric constant material for microprocessor application	2007	1,00	Não	Não	0,600	10,10	Não	0,600	Não	Não	Não	Não	14 d	130	Fumed Silica	Não	TEAOH 35 %

Apêndice I

Artigo	Ano	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	TEAOH	H ₂ O	TEABr	HF	Sais (NaCl, KCl)	Outro ADS	Tempo Envelh.	TE (°C)	Tempo Cristal.	TC (°C)	Fonte de SiO ₂	Fonte Al ₂ O ₃	Fonte ADS
Role of ammonium fluoride in crystallization process of beta zeolite	2007	1,00	Não	Não	0,450	5,77	Não	Não	NH ₄ F (0,40)	Não	Não	Não	6 d	140	Fumed Silica	Não	TEAOH 40%
Seed-directed synthesis of zeolites with enhanced performance in the absence of organic templates	2011	62,85	1,000	2,96	5,045	794,44	Não	Não	Não	Não	Não	Não	96 h	140	Fumed Silica	NaAlO ₂	TEAOH 35 %
Structure, morphology, and catalytic activity of β zeolite synthesized in a fluoride medium for asymmetric hydrogenation	2003	32,59	2,2267	0,15	120	Não	Não	Não	KCl (0,90)	Não	Não	Não	40 h	170	Fumed Silica	NaAlO ₂	TEAOH 20%
Synthesis and characterization of large beta zeolite crystals using ammonium fluoride	2006	1,00	Não	Não	0,45	5,8	Não	Não	NH ₄ F (0,40)	Não	Não	Não	6 d	140	Fumed Silica	Não	TEAOH 40%

Apêndice II

Apêndice II

Planilha de síntese da MFI

Síntese da Silicalita-1 (MFI) Nanocristalina

Hidrotérmica

Preto= valor fixo

Vermelho= variável

Azul = Resultado

Composição: 25 SiO₂ : 0,5 Al₂O₃ : 9 TPAOH : 0,13 Na₂O : 788,25 H₂O : 100 EtOH

S. Mintova, V. Valtchev *Micropor. Mesopor. Mater.* 55 (2002) 171-179.

1 SiO₂ : 0,02 Al₂O₃ : 0,36 TPAOH : 0,0052 Na₂O : 31,53 H₂O : 4 EtOH

Relações: Na₂O + H₂O = 2 NaOH

(TEA)₂O + H₂O = 2 TEAOH

Si(OCH₂CH₃)₄ + 2 H₂O = SiO₂ + 4 EtOH

Reagentes

Direcionador TPAOH 20% in H₂O

Fonte de SiO₂ TEOS

Fonte de Alumínio Não

Outros

TPA/SiO₂ 0,36

OH/SiO₂ 0,37

H₂O/SiO₂ 31,53

SiO₂/Al₂O₃ 160

Si/Al

80

Componente no Gel	Razão Molar	MM	Reagente Usado	MM Reagente	Moles de Reagente	Moles de H ₂ O	Moles de Na	Massa de Reagente	Massa Percentual
SiO ₂	1,00	60,08	TEOS	208,33	1,00	0,00	0,00	208,33	24,43
Al ₂ O ₃	0,00625	101,96	Al-iPr	204,24	0,01	0,00	0,00	2,55	0,30
Na ₂ O	0,0052	61,98	NaOH	40,00	0,0104	0,00	0,01	0,42	0,049
(TPA) ₂ O	0,18	388,70	TPAOH 20%	1016,80	0,36	16,25	0,00	366,05	42,93
H ₂ O	31,53	18,02	H ₂ O	18,02	15,28	15,28	0,00	275,33	32,29
EtOH	4,00	46,07	Hidrólise	46,07					
Total						31,53	0,010	852,68	100,00

	TPAOH	20,00	%		MM Solução
		MM	Percentual	%m/MM	Mols
	TPAOH	203,36	20,00	0,098	1,00
	H ₂ O	18,02	80,00	4,440	45,1409545

Massa na Autoclave	50	Massa (g)	40,00	Fator de Conversão	0,04691096	TEOS	9,773
						NaOH	0,020
						Al-iPr	0,120
						TPAOH	17,172
						H ₂ O	12,916
						Total	40,000

Preparação:

1. Pesar 12,916 g H₂O
2. Adicione 0,020 g NaOH
3. Adicione 17,172 g TPAOH (20%)
4. Adicione 0,120 g de Al-iPr
5. Adicione 9,773 g TEOS
5. Agitar por 48 h a 25 °C
6. TH a 70°C por 48h

SOMA: 40,00

Planilha de síntese da BEA

Síntese da Zeólita BETA

Preto= valor fixo Vermelho= variável Azul = Resultado

Composição: 25 SiO₂ : 0,25 Al₂O₃ : 0,35 Na₂O : 4,5 TEAOH : 295 H₂O

Mintova et al. Variation of the Si-Al ratio in nanosized zeolite Beta crystals
Micropor. Mesopor. Mater. 90 (2006) 237-245

Relações: Na₂O + H₂O = 2 NaOH
(TEA)₂O + H₂O = 2 TEAOH

Reagentes			
Direcionador	TEAOH 40% em H ₂ O		
Fonte de SiO₂	TEOS		
Fonte de Al	Isopropóxido de Al		
Outros			

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	100,000
TEA/SiO ₂	0,360
H ₂ O/SiO ₂	11,800

Componente do Gel	Razão Molar	MM	Reagente Usado	MM Reagente	Mols Reagente	Mols de H ₂ O	Mols de Na	Massa Reagente	Massa Percentual
SiO ₂	25,000	60,08	TEOS	208,33	25,000	0,00	0,000	5208,250	43,48
Al ₂ O ₃	0,250	101,96	Al-iPr	204,24	0,500	0,00	0,000	102,120	0,85
Na ₂ O	0,350	61,98	NaOH	40,00	0,700	0,00	0,700	28,000	0,23
(TEA) ₂ O	4,500	276,47	TEAOH 40 %	368,15	9,00	110,32	0,000	3313,350	27,66
H ₂ O	295,000	18,02	H ₂ O	18,02	184,678	184,68	0,000	3327,890	27,78
Total						295,0	0,700	11979,610	100,00

	TEAOH	40,00	%		MM Solução
		MM	Percentual	%m/MM	Mols
	TEAOH	147,26	40,00	0,272	1,00
	H ₂ O	18,02	60,00	3,330	12,2580466

Número de Autoclaves	1
Massa no Autoclave	30

Massa de Gel na S	Fator	Reagente Usado	Massa Reagente g
30	0,0025043	TEOS	13,043
		NaOH	0,070
		Al-iPr	0,256
		TEAOH	8,297
		H ₂ O	8,334
		Total	30,000

Procedimento:
 Dissolver NaOH em H₂O;
 Agitar até ficar transparente;
 Adicionar TEAOH;
 Adicionar o Al-iPr;
 Agitar até ficar transparente;
 Adicionar o TEOS;
 Agitar por 24 h TA
 TH 140 °C por 5 d

TH = Tratamento Hidrotérmico

Planilha de síntese da MTW

Síntese de Zeólita ZSM-12

Preto= valor fixo Vermelho= variável Azul = Resultado
 S. Gopal et al, Micro Meso Mater 49 (2001) 149-156
 Composição: 1,0 Na₂O : 1,0 Al₂O₃ : 80 SiO₂ : 12,7 TEAOH : 1040 H₂O

Reagentes:	
Direcionador	Hidróxido de Tetraetilamônio (35%)
Fonte de SiO₂	Silica Coloidal Ludox (30%)
Fonte de Alumínio	Aluminato de sodio (Riedel de Haen) (54% Al ₂ O ₃ : 41% Na ₂ O : 5% H ₂ O)
Outros	

Razão Si/Al	25
Mols de Al ₂ O ₃	1,6

Componente	Razão	MM	Reagente	MM	Mols	Mols	Mols	Massa	Massa
do Gel	Molar		Usado	Reagente	Reagente	de H ₂ O	de Na	Reagente	Percentual
SiO ₂	80,000	60,08	Ludox (30%)	200,27	80,000	622,36	0,000	16021,333	62,37
TEAOH	12,700	147,26	TEAOH (35%)	368,15	12,700	155,68	0,000	4675,505	18,20
Al ₂ O ₃	1,600	101,96	Aluminato de Na	94,41	3,200	1,68	3,997	302,1037	1,18
H ₂ O	1.040,000	18,02	H ₂ O	18,02	260,286	260,29	0,000	4690,353	18,26
					Total	1040,00	3,997	25689,295	100,00
Aluminato	MM	%m	% Molar	Proporção					
Al ₂ O ₃	101,96	54	0,5296	1,00					
Na ₂ O	61,98	41	0,6615	1,249					
H ₂ O	18,02	5	0,2775	0,524					
MM Aluminato	94,41								

Número de Autoclaves	
Massa no Autoclave	35

Massa de Gel na Síntese	Fator	Regente Usado	Massa Reagente g
35	0,001362435	Ludox	21,828
		TEAOH	6,370
		Aluminato	0,412
		H ₂ O	6,390
		Total	35,000

Procedimento:
 Dissolver Aluminato e TEAOH em H₂O;
 Agitar até ficar transparente;
 Adicionar sílica e agitar até homogeneizar;
 THC 160 °C por 5,5 d

TH = Tratamento Hidrotérmico