

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

DIANA NARA RIBEIRO DE SOUSA

*Estudo Sobre a Síntese de Zeólitas  
Sodalíticas Utilizando Planejamento  
de Experimentos*

São Carlos – SP

2011

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

DIANA NARA RIBEIRO DE SOUSA

*Estudo Sobre a Síntese de Zeólitas  
Sodalíticas Utilizando Planejamento  
de Experimentos*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

São Carlos – SP

2011

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

S725es

Sousa, Diana Nara Ribeiro de.

Estudo sobre a síntese de zeólitas sodalíticas utilizando planejamento de experimentos / Diana Nara Ribeiro de Sousa. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

91 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Síntese. 2. Zeólita. 3. Planejamento experimental. I. Título.

CDD: 660.2844 (20<sup>a</sup>)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE  
**DIANA NARA RIBEIRO DE SOUSA** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-  
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
SÃO CARLOS, EM 09 DE MARÇO DE 2011.

BANCA EXAMINADORA:



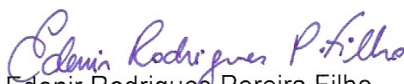
Dilson Cardoso  
**Orientador, UFSCar**



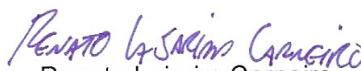
Romilda Fernandez Felisbino  
**UNIFESP**



Leandro Martins  
**UNESP**



Edenir Rodrigues Pereira Filho  
**UFSCar**



Renato Lajarim Carneiro  
**UFSCar**

*Dedico esse trabalho a Thiago, a pessoa que mais me encorajou a lutar por essa conquista e que soube me compreender como ninguém. A você todo o meu respeito, admiração e amor.*

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Raimundo e Verônica, pela educação, incentivo aos estudos e todo o amor.

Aos meus irmãos, Jorge e Bruno, por todo o apoio.

A Thiago, a quem agradeço e continuo a agradecer todos os dias, por todo o conforto nas horas difíceis, amor, carinho e segurança.

Aos meus sogros, Iran e Jacqueline, que me acolheram como filha e me ajudaram muito no início dessa etapa da minha vida.

Aos meus avós queridos, João e Maria Delourdes, por todo o carinho e atenção e por sempre estarem procurando me ajudar.

Aos meus pais de coração, Stênio e Lenice, aos quais tenho muita gratidão e respeito, e a quem devo grande parte dessa conquista.

Ao professor Dilson Cardoso pela orientação e amizade construída nesse tempo de convivência.

A todos os colegas do LabCat, pela amizade, atenção, carinho e todos os momentos de descontração.

A toda a minha família e amigos que mesmo longe ficaram torcendo pelo meu bom êxito.

Aos membros da banca examinadora pelas importantes contribuições.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

## RESUMO

SOUSA, Diana Nara Ribeiro. **Estudo Sobre a Síntese de Zeólitas Sodalíticas Utilizando Planejamento de Experimentos**. 2011. 91 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

Através das condições de síntese utilizadas foi possível explorar diversas variáveis de maneira a se obter diferentes estruturas zeolíticas, cujas principais foram àquelas formadas a partir de unidades sodalíticas (LTA e FAU). A partir de soluções límpidas contendo água, hidróxido de tetrametilamônio, hidróxido de sódio, ortossilicato de tetraetila e isopropóxido de alumínio, diferentes combinações em composições molares desses reagentes foram feitas, e obtidas zeólitas com estrutura LTA, mistura das fases LTA e FAU, FAU e GIS (NaP1). No primeiro planejamento, a estrutura LTA pura foi obtida com alto grau de cristalinidade em 50% dos experimentos, nos outros 50% foram obtidos materiais de baixa cristalinidade (amorfo). As variáveis de síntese mais importantes para obter a estrutura LTA foram o teor de direcionador e a temperatura de cristalização. Nos demais planejamentos, os resultados incluíram misturas das fases LTA e FAU, FAU pura e GIS (NaP1) e ainda grande parte dos experimentos com a presença de material com baixa cristalinidade. Utilizando como resposta a relação entre as intensidades dos picos de difração referentes às estruturas FAU e LTA, observou-se que as variáveis mais significativas para obtenção da estrutura FAU foram o teor de água, o teor de direcionador, o teor de sódio, o tempo de cristalização e o tempo de envelhecimento. FAU pura pode ser obtida quando a razão  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  é fixada em 0,06 para condições particulares das demais variáveis. Assim, através do planejamento estatístico de experimentos foi possível verificar as variáveis de síntese mais importante para formação destas duas estruturas.

**Palavras chave:** Unidades sodalíticas, Síntese, Planejamento de experimentos.

## ABSTRACT

SOUSA, Diana Nara Ribeiro. **Study on the Synthesis of Sodalitic Zeolites Using Design of Experiments**. 2011. 91 p. Dissertation (Master in Chemical Engineering) – Federal University of São Carlos, São Carlos.

Through the synthesis conditions used were possible to exploit different variables in order to obtain different zeolitic structures, whose main were those formed from sodalitic units (LTA and FAU). From clear solutions containing water, tetramethylammonium hydroxide, sodium hydroxide, tetraethyl orthosilicate and the aluminum isopropoxide, different combinations of these reagents in molar compositions were made and obtained zeolites with structure LTA, phase mixture LTA and FAU, FAU, GIS (NaP1). In the first design, the structure LTA pure was obtained with a high degree of crystallinity in 50% of the experiments, the other 50% were obtained materials with low crystallinity (amorphous). The most important synthesis variables to obtain the structure LTA were the content of template and crystallization temperature. In other design, the results included mixtures of phases LTA and FAU, pure FAU and GIS (NaP1) and yet many of the experiments with the presence of material with low crystallinity. Using how response the ratio between the intensities of diffraction peaks related to the LTA and FAU structures, it was observed that the most significant variables to obtain the zeolite FAU were water content, the template content, the sodium content, crystallization time and aging time. FAU structure pure can be obtained when the ratio  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  is fixed at 0.06 to particular conditions of the other variables. Thus through the statistical design of experiments could verify the synthesis variables most important for the formation of these two structures.

**Keywords:** Sodalitic units, Synthesis, Design of experiments.



## SÍMBOLOS E ABREVIações

- AlPO<sub>4</sub> – Aluminofosfatos;
- BC – Baixa Cristalinidade;
- BEA – Estrutura à qual pertence a zeólita Beta;
- CT – Cálculo dos contrastes;
- D<sub>EXT</sub> – Diâmetro em nm assumindo cristais cúbicos;
- EMT – Estrutura zeolítica similar à faujasita;
- EtOH – Etanol;
- FAU – Faujasita, estrutura à qual pertence as zeólitas X e Y;
- G – Geratriz;
- GIS – Gismondina, estrutura à qual pertence a zeólita NaP1 ou P;
- hkl – plano de difração do cristal;
- I – Intensidade do pico de difração da amostra;
- I<sub>FAU</sub> – Intensidade do pico de difração da estrutura FAU;
- I<sub>LTA</sub> – Intensidade do pico de difração da estrutura LTA;
- I<sub>0</sub> – Intensidade do pico de difração da amostra com maior intensidade;
- i-PrOH – Isopropanol;
- LabCat – Laboratório de Catálise;
- LTA – *Linde Type A*, estrutura à qual pertence a zeólita A;
- LUDOX<sup>®</sup> – Marca da sílica coloidal;
- MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão;
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;
- MOR – Estrutura a qual pertence a zeólita Mordenita;
- NaA – Zeólita A na forma sódica;
- NI – Não Identificado;
- NaX – Zeólita X na forma sódica;
- R – Intensidade Relativa;
- S<sub>EXT</sub> – Área externa em m<sup>2</sup>/g obtida por fisissorção de nitrogênio;
- SOD – Estrutura à qual pertence a zeólita Sodalita;
- SBU – *Secondary Building Units* (Unidades Secundárias de Construção);
- t<sub>c</sub> – Tempo de cristalização;
- T<sub>c</sub> – Temperatura de cristalização;

$t_e$  – Tempo de envelhecimento;

$T_e$  – Temperatura de envelhecimento;

TEAOH – Hidróxido de Tetraetilamônio;

TEOS – Ortosilicato de Tetraetila;

TPAOH – Hidróxido de Tetrapropilamônio;

TMA<sup>+</sup> - Cátion tetrametilamônio;

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos;

ZSM-5 – *Zeolity Socony Mobil – 5*, zeólita pertencente à estrutura MFI;

$\theta$  – Ângulo de Bragg;

$\lambda$  – Comprimento de onda da fonte de Raios X.

## BREVE CURRÍCULO DA AUTORA

Diana Nara Ribeiro de Sousa é natural de Russas, interior do estado do Ceará, localizada a 165 km da capital Fortaleza.

Em 2004 ingressou no curso de Licenciatura Plena em Química na Faculdade de Filosofia Dom Aureliano Matos, campos da Universidade Estadual do Ceará, que fica situado na cidade de Limoeiro do Norte, tendo em dezembro de 2008 concluído o curso. Durante o período de graduação desenvolveu trabalhos relacionados à síntese de zeólitas utilizando como matéria prima argilas do grupo caulim, onde sob a orientação do professor Hélio Girão defendeu sua monografia de término de curso intitulada: “*Síntese, Caracterização e Aplicação da Zeólita NaA em Testes Preliminares de Adsorção do Cu (II) em Soluções Aquosas*”. Participou também do Programa de Monitoria Acadêmica, onde foi monitora da disciplina *Química Geral II*.

Em março de 2009 ingressou no Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. Em março de 2011 defendeu sua dissertação intitulada: “*Estudo Sobre a Síntese de Zeólitas Sodalíticas Utilizando Planejamento de Experimentos*”, sob a orientação do Prof. Dr. Dilson Cardoso.

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	ii
<b>RESUMO</b> .....	iii
<b>ABSTRACT</b> .....	iv
<b>SÍMBOLOS E ABREVIACÕES</b> .....	v
<b>BREVE CURRÍCULO DA AUTORA</b> .....	vii
<b>CAPÍTULO I</b> .....	1
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>CAPÍTULO II</b> .....	4
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	4
2.1 ASPECTOS GERAIS .....	4
2.2 ZEÓLITAS FORMADAS A PARTIR DE UNIDADES SODALÍTICAS .....	7
2.3 ZEÓLITAS SINTÉTICAS .....	8
2.4 SÍNTESE DE ZEÓLITAS NANOCRISTALINAS .....	9
2.4.1 Síntese a Partir de Soluções Límpidas e Géis .....	10
2.4.2 Síntese em Espaço Confinado .....	12
2.5 NUCLEAÇÃO E FORMAÇÃO DE ZEÓLITAS COM CRISTAIS NANOMÉTRICOS .....	14
2.6 FATORES QUE INFLUENCIAM NO TAMANHO DOS CRISTAIS .....	18
2.6.1 Tempo e Temperatura de Envelhecimento .....	18
2.6.2 Tempo e Temperatura de Cristalização .....	19
2.6.3 Composição da Mistura Reacional .....	21
2.7 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS .....	23
2.7.1 Conceitos em Planejamento Experimental .....	23
2.7.2 Planejamentos Fatoriais .....	24
2.7.2.1 Planejamentos Fatoriais Completos .....	25
2.7.2.2 Planejamentos Fatoriais Fracionários .....	26
2.7.3 Síntese de Zeólitas Utilizando Planejamento de Experimentos .....	28
<b>CAPÍTULO III</b> .....	31
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	31
3.1 PESQUISA E ESCOLHA DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE .....	31
3.2 ESCOLHA DO TIPO DE PLANEJAMENTO .....	32

3.2.1 Primeiro e Segundo Planejamentos .....	32
3.2.2 Terceiro e Quarto Planejamentos .....	33
3.2.3 Quinto Planejamento .....	33
3.3 REAGENTES E SOLUÇÕES UTILIZADOS .....	34
3.4 SÍNTESE DO MATERIAL .....	34
3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	35
3.5.1 Difração de Raios X .....	35
3.5.2 Resposta utilizada no primeiro planejamento .....	35
3.5.3 Resposta utilizada nos demais planejamentos .....	36
3.5.4 Cálculo dos Contrastos .....	36
3.5.5 Fisissorção de Nitrogênio .....	37
3.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	37
3.5.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	38
<b>CAPÍTULO IV</b> .....	<b>39</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>39</b>
4.1 PRIMEIRO PLANEJAMENTO .....	39
4.2 SEGUNDO PLANEJAMENTO .....	46
4.3 TERCEIRO PLANEJAMENTO .....	54
4.4 QUARTO PLANEJAMENTO .....	59
4.5 QUINTO PLANEJAMENTO .....	62
<b>CAPÍTULO V</b> .....	<b>68</b>
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	<b>68</b>
<b>CAPÍTULO VI</b> .....	<b>70</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>70</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>71</b>
<b>APÊNDICE A</b> .....	<b>81</b>
<b>APÊNDICE B</b> .....	<b>83</b>
<b>APÊNDICE C</b> .....	<b>85</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>89</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>91</b>

## CAPÍTULO I

### 1. INTRODUÇÃO

O rápido crescimento e desenvolvimento de metodologias de síntese de materiais com cristais menores que 100 nm com características controláveis, como tamanho e forma, superfície e composição, tem elevado o potencial de aplicação desses materiais em áreas como catálise, ótica, eletrônica e medicina. As propriedades únicas dos materiais com partículas nanométricas são decorrentes da grande fração de átomos na superfície externa dos cristais, podendo chegar até 49% do total destes, exercendo assim, um papel determinante nas propriedades físicas e mecânicas desses materiais (TJONG; CHEN, 2004).

Nas últimas décadas, zeólitas com cristais de dimensões nanométricas vêm sendo alvo de muitas pesquisas (MINTOVA; VALTCHEV, 2002; HOLMBERG et al., 2003; AGUADO et al., 2004; LARLUS et al., 2006; MORALES-PACHECO et al., 2007; FAN et al., 2008). A nanocristalinidade pode ser entendida como a situação na qual as propriedades físico-químicas da zeólita são em grande parte determinadas pelo aumento da quantidade de átomos nos limites dos cristalitos em sua superfície externa (ALIVISATOS, 1997). A redução do tamanho dos cristais desses materiais pode trazer grandes melhorias no seu desempenho como catalisadores em diversas aplicações (KANTAM et al., 2006; PETUSHKOV et al., 2009; JIA et al., 2010).

As zeólitas assim como a maioria dos catalisadores ácidos, podem apresentar com frequência atividade insuficiente e/ou rápida desativação, principalmente devido à baixa eficiência de difusão. O lento transporte nos microporos das zeólitas leva a baixas taxas de reação ou reações secundárias indesejáveis. Quando os caminhos dos microporos são muito curtos há grandes benefícios na capacidade de sorção e efeitos seletivos. As zeólitas podem ser catalisadores altamente eficientes quando os cristais são pequenos ou quando uma rede de microporos secundários é gerada dentro de uma matriz primária de um grande poro através de efeitos de confinamento (MAJANO et al., 2005).

Diversas características podem influenciar na escolha do tamanho do cristal ótimo da zeólita: a seletividade de forma, por exemplo, requer catalisadores com cristais maiores, no entanto, estes são mais susceptíveis a desativação por coque

devido ao tamanho de seus cristais; a capacidade de difusão em uma matriz é mais facilitada quando os cristais são pequenos, a difusão de moléculas de água e espécies extra-rede podem afetar a estabilidade hidrotérmica nas condições de ativação, em função do tamanho do cristal; na catálise bifuncional, o tamanho do cristal pode influenciar na distância média entre os sítios ácidos e metálicos, e modificar a distribuição dos produtos; a filtração e recuperação dos nanocristais pós síntese é mais difícil que para cristais grandes; e a regeneração do catalisador usado pode ser mais difícil para cristais grandes (RENZO, 1998).

Recentemente, estudos realizados no Laboratório de Catálise – LabCat do departamento de Engenharia Química da UFSCar têm mostrado altos desempenhos de catalisadores zeolíticos com cristais de diferentes tamanhos. Lima (2008) verificou que uma zeólita BEA com cristais da ordem de 20 nm, apresentava uma atividade cerca de 10 vezes maior em relação a uma zeólita Y (FAU) com cristais da ordem de 1  $\mu\text{m}$ , para reação de isomerização do n-hexano. Barsi (2009) também verificou essa diferença de atividade na reação de isomerização do n-heptano para as duas estruturas.

Devido a sua grande aplicação em diversas reações, as zeólitas são os catalisadores mais utilizados na indústria, o que acaba por direcionar muitas pesquisas na busca de materiais cada vez mais eficientes, sendo pela melhoria dos já existentes ou na obtenção de novas estruturas (CUNDY; COX, 2005). Na síntese de zeólitas muitas variáveis estão envolvidas e em muitos casos, uma pequena variação nestas pode levar a modificações nas propriedades físicas e/ou químicas do material ou uma transição de fase. Para estudar as condições de síntese de determinada estrutura, normalmente uma variável é estudada por vez, ao passo que as demais são fixadas, o que pode resultar em longos meses ou até anos de trabalho.

Muitas das pesquisas acadêmicas e/ou industriais são empíricas e fazem uso de extensivos experimentos. Métodos estatísticos podem aumentar significativamente a eficiência desses experimentos e após a aquisição dos dados, muitas informações podem ser obtidas (MONTGOMERY, 2001). Experimentos planejados cuidadosamente podem gerar uma grande quantidade de informações sem muita análise matemática. Caso contrário, se experimentos não forem bem planejados, pode ser impossível obter informações úteis, mesmo com uma análise

ampla e cuidadosa. Esta é a razão pela qual planejar é mais importante que analisar (BOX et al., 1978).

Nesse contexto, tornam-se importantes os estudos para obtenção da zeólita com estrutura FAU (Y) com cristais nanométricos e sua posterior aplicação catalítica. Porém a síntese de zeólitas envolve um grande número de variáveis, um estudo das principais variáveis que exercem influência na obtenção desses cristais, levaria a um trabalho bastante extenso. A metodologia do planejamento de experimentos surge então, como uma ferramenta para auxiliar na obtenção desses resultados de forma mais rápida e objetiva.

Diante do exposto acima, o presente trabalho tem como objetivo principal sintetizar zeólitas com cristais menores que 100 nm, partindo inicialmente das condições para obtenção da zeólita com estrutura FAU. Para isso, será utilizado o planejamento estatístico de experimentos como ferramenta para determinar as principais variáveis de síntese que exercem influência sobre o tamanho desses cristais e na formação da fase zeolítica.

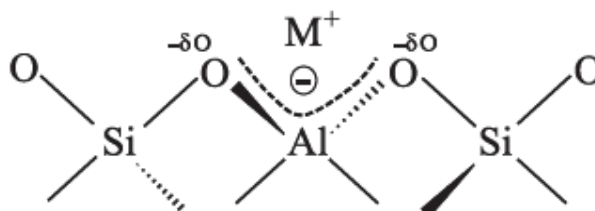


## CAPÍTULO II

### 2. REVISÃO DA LITERATURA

#### 2.1 ZEÓLITAS: ASPECTOS GERAIS

As zeólitas podem ser definidas como aluminossilicatos de estrutura cristalina hidratada constituída por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4^-$  ligados entre si por átomos de oxigênio em comum. Devido à diferença de cargas entre os átomos de Al (+3) e Si (+4) faz-se necessária a presença de cátions para compensar a carga residual negativa gerada pela incorporação de Al na rede, esses cátions podem ser metais alcalinos ou alcalinos terrosos, prótons e complexos catiônicos cujos volumes sejam compatíveis com as cavidades das zeólitas (BRECK, 1984). Na Figura 1 tem-se de forma simplificada a estrutura de uma zeólita.

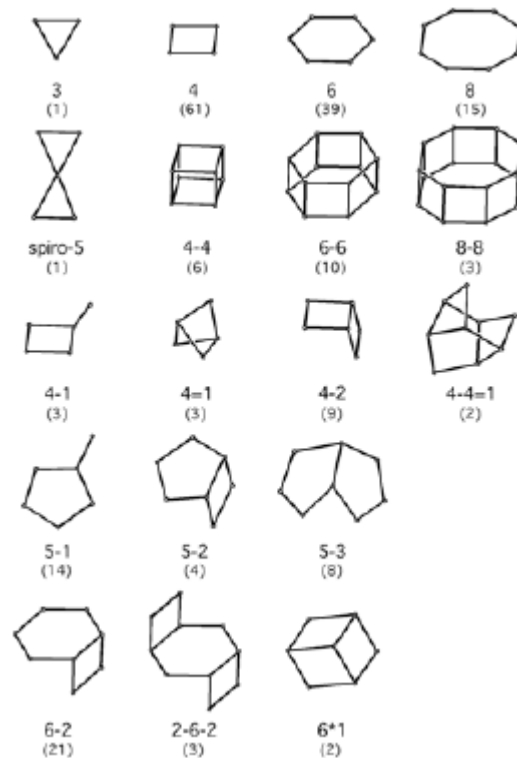


**Figura 2.1** – Esquema da estrutura de uma zeólita (MARTINS; CARDOSO, 2006)

Os cristais das zeólitas possuem poros de dimensões moleculares, com um sistema de canais e cavidades que variam de 0,3 a 1,5 nm, e podem ser ocupados por moléculas de água, sais ou outros adsorbatos (CUNDY; COX, 2003). A acessibilidade dos poros intracristalinos é governada pela abertura criada através do arranjo dos tetraedros ligados entre si. As dimensões livres de uma zeólita são determinantes em uma de suas propriedades mais importantes, o peneiramento molecular, o que as torna capazes de permitir acesso a moléculas de diferentes formas e tamanhos e excluir outras (BARRER, 1982).

As zeólitas podem ter origem natural ou sintética, sua classificação se dá a partir de suas estruturas e consiste de sete grupos, dentro dos quais, as zeólitas são

constituídas por uma subunidade comum de estrutura determinada por um arranjo específico de tetraedros de  $(Al, Si)O_4$ . Estas unidades são chamadas de Unidades Secundárias de Construção (Secondary Building Units) – SBU, as unidades primárias são os tetraedros de  $SiO_4$  e  $AlO_4$  (BAERLOCHER et al., 2001). Na Figura 2.2 são apresentadas essas unidades de construção.

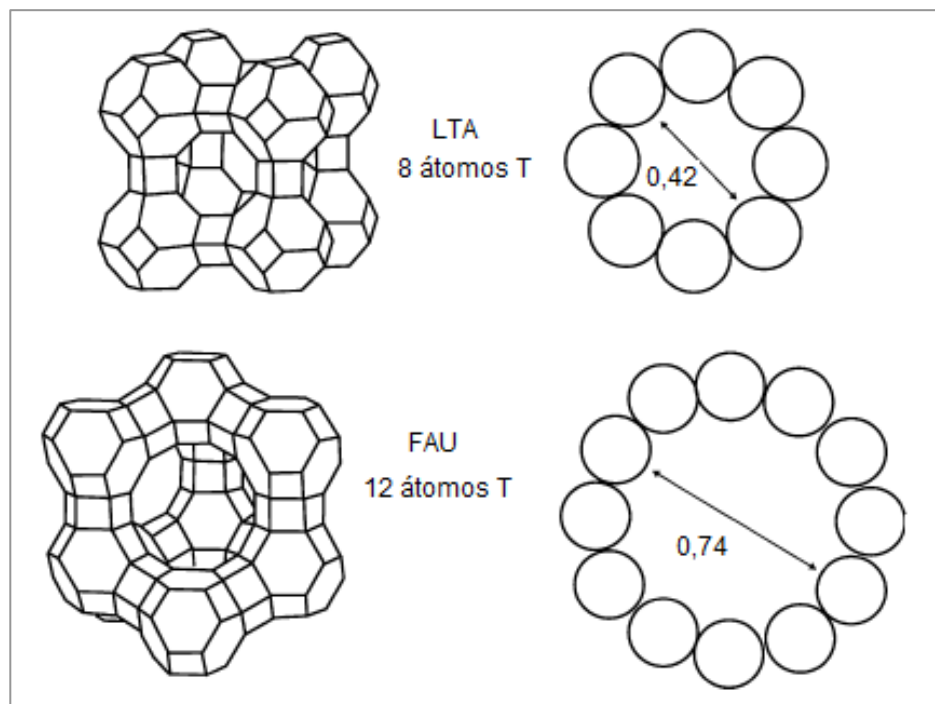


**Figura 2.2** – Unidades Secundárias de Construção (BAERLOCHER et al., 2001)

Grande parte das zeólitas pode ser ainda classificada em três categorias, definidas pelo número de átomos T (8, 10 ou 12 átomos, onde T = Al ou Si) presentes nas aberturas dos microporos mais largos:

- Zeólitas de microporos pequenos: aberturas com 8 átomos (T) e diâmetros livres de 0,30 a 0,45 nm;
- Zeólitas de microporos intermediários: aberturas com 10 átomos (T) e diâmetros livres de 0,45 a 0,60 nm;
- Zeólitas de microporos grandes: aberturas com 12 átomos (T) e diâmetros livres de 0,60 a 0,80 nm (GUINET, 2004).

Na Figura 2.3 podemos observar o exemplo dos tamanhos dos poros das estruturas LTA e FAU.



**Figura 2.3** – Comparação dos diâmetros de poros das estruturas LTA e FAU (TASI et al., 2003)

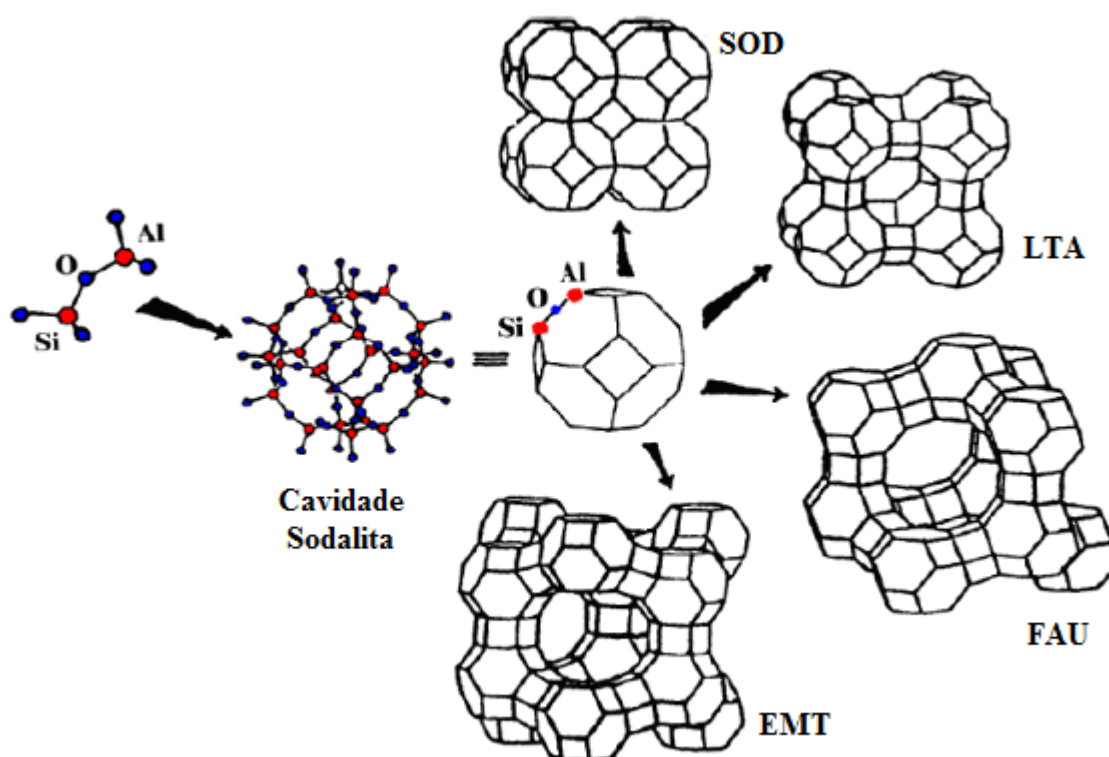
A superfície ácida de uma zeólita é uma das propriedades mais importantes com relação ao seu uso em catálise (WEITKAMP, 2000). A quantidade desses sítios está diretamente relacionada com a razão Si/Al, quanto menor esta relação maior a quantidade de alumínio na rede e também de cátions de compensação, e como consequência, maior o número de sítios ácidos. Em contra partida, um aumento demasiado no teor de alumínio na rede acarretará na geração de sítios fracos, visto que a presença destes átomos está associada ao desbalanceamento de cargas ocasionadas pela substituição isomórfica de ânions de cargas diferentes (MORENO; RAJAGOPAL, 2009). A existência desses sítios relacionados à presença de alumínio na estrutura dá origem aos sítios ácidos de Brønsted, que são os sítios de maior importância para as zeólitas, e que consistem do átomo de hidrogênio disponível para o oxigênio que conecta os tetraedros (BUSCA, 2007; SANTEN; KRAMER, 1995).

A capacidade de troca iônica também possui uma relação direta com a quantidade de alumínio presente na estrutura e é limitada pela quantidade de cátions de compensação disponíveis para troca. Outra propriedade importante para as zeólitas é a sua capacidade de adsorção, que depende da quantidade e do diâmetro dos seus poros, o que permite que elas sejam utilizadas tanto em

processos de separação como purificação (AGUIAR et al., 2002; URSINI et al., 2006).

## 2.2 ZEÓLITAS FORMADAS A PARTIR DE UNIDADES SODALÍTICAS

A cavidade  $\beta$  ou cavidade sodalita é formada pela combinação de 24 tetraedros que formam um octaedro truncado (GIANNETTO, 1989). Diferentes estruturas zeolíticas podem ser obtidas a partir dessa cavidade através da sua combinação com diferentes unidades de construção, gerando estruturas com poros específicos. Na Figura 2.4 são mostradas as diferentes estruturas que podem ser formadas a partir da cavidade sodalita.



**Figura 2.4** – Construção de diferentes estruturas SOD, LTA, FAU e EMT a partir da cavidade sodalita (PAYRA e DUTTA, 2003).

As estruturas FAU e LTA são duas das mais importantes zeólitas em termos de atividade de pesquisa e aplicação em escala industrial (YANG, 2006). Estudos

mostram que a cristalização das fases LTA e FAU são muito sensíveis às condições de síntese, como por exemplo, alcalinidade, razão Si/Al, tempo de envelhecimento e temperatura de síntese. Uma pequena mudança dessas variáveis pode ser decisiva para a formação dessas duas estruturas (OGURA, 2003).

A zeólita com estrutura LTA pode ser descrita como uma combinação de anéis duplos de 4 membros e cavidades sodalita dispostos em forma de cubo. A união dessas cavidades, por quatro de suas faces quadradas, com os anéis duplos de quatro tetraedros conduz a um poliedro, o qual encerra uma grande cavidade conhecida como supercavidade  $\alpha$  de diâmetro interno igual a 1,14 nm, acessível através de poros delimitados por 8 átomos de oxigênio de abertura livre igual a 0,42 nm. A estrutura apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectados entre si, um pela união das supercavidades  $\alpha$  e o outro formado pela conexão alternada de cavidades sodalita e supercavidades  $\alpha$ , acessível por aberturas formadas por 6 átomos de oxigênio e com diâmetro igual a 0,22 nm (GIANNETTO, 1989).

A estrutura FAU compreende as zeólita Y e X, o que as diferenciam são suas razões Si/Al ( $X = 1,0 - 1,5$  e Y acima de 2,5). Sua unidade de construção também é uma cavidade sodalita, no entanto, estas cavidades são conectadas pelas faces hexagonais com anéis duplos de 6 membros. Esse arranjo das cavidades sodalita também leva à formação de uma supercavidade  $\alpha$  que apresenta um diâmetro interno de 1,24 nm. A combinação da supercavidade com as unidades sodalíticas e os anéis de 6 membros cria uma estrutura de canais secundários com 0,22 nm (BRAGA; MORGON, 2007).

### 2.3 ZEÓLITAS SINTÉTICAS

Desde a sua descoberta pelo mineralogista A. F. Cronsted em 1756 e após o relato da primeira estrutura sintética, levinita, por St. Claire Deville em 1862, as zeólitas foram se tornando materiais de grande interesse em função do conhecimento de suas propriedades e conseqüentemente sua potencial aplicabilidade nas mais diversas áreas. Embora existindo um grande número de zeólitas naturais, a busca por materiais novos ou a melhoria dos já existentes para fins cada vez mais específicos, vem se intensificando ao longo dos anos (GUINET;

RIBEIRO, 2004; LUZ, 1995). Ajustando-se variáveis que participam do processo de síntese, como temperatura, pressão, concentração dos reagentes, tempo, pH, fontes de alumínio e silício e os cátions de compensação, zeólitas com propriedades específicas e estruturalmente diferentes podem ser obtidas (BRAGA; MORGON, 2007).

No final da década de 40, Robert Milton já havia começado a investir na preparação de zeólitas sintéticas, chegando a obter as zeólitas A, P e X em temperaturas de 100 °C. Em 1951 Milton e Breck conseguiram sintetizar cerca de 20 estruturas, algumas desconhecidas e outras relacionadas com zeólitas minerais conhecidas. Neste período, Breck sintetizou a zeólita Y, que posteriormente ganhou grandes aplicações em catálise. Por serem de natureza puramente inorgânica em suas composições, não havia sido feita nenhuma tentativa de síntese de zeólitas na presença de cátions orgânicos, até que no início da década de 60, Barrer e Denny relataram a síntese de zeólitas na presença do cátion tetrametilamônio. Na década de 70, Flanigen, Lok e Wilson, descobriram uma nova geração de peneiras moleculares com composição baseada em aluminofosfatos, denominadas  $AlPO_4$  (FLANIGEN; RABO, 2001; RABO; SCHOONOVER, 2001; JEWUR, 1985). Nos dias atuais já se tem conhecimento de cerca de 130 estruturas zeolíticas diferentes (BAERLOCHER et al., 2001).

## 2.4 SÍNTESE DE ZEÓLITAS NANOCRISTALINAS

Zeólitas são usualmente cristalizadas sob condições hidrotérmicas, em pH básico e com temperaturas entre 25 °C e 200 °C, a partir de géis contendo fontes de sílica e alumina, agentes básicos e cátions de metais alcalinos. Em muitos casos, a síntese da zeólita requer a presença de um composto orgânico (geralmente sais de amônio quaternário, aminas, álcoois, etc.) que podem permanecer no interior dos poros e atuar diretamente como direcionador para formação de determinada estrutura (SERRANO; GRIEKEN, 2001).

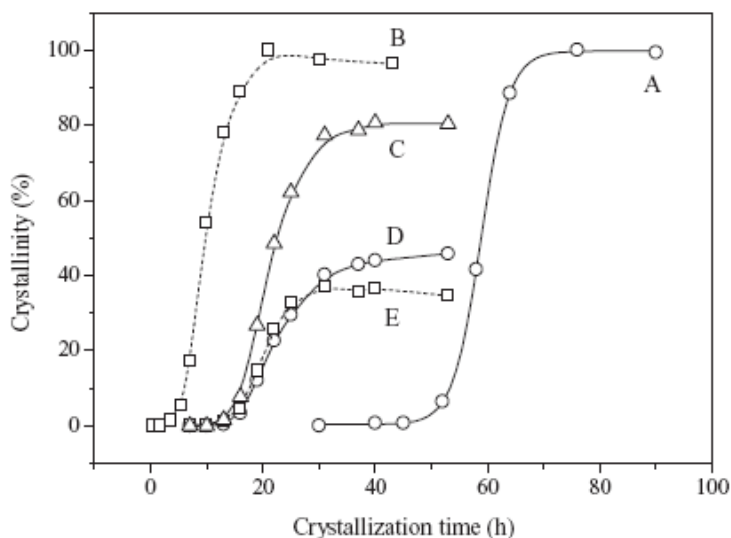
A síntese de zeólitas nanocristalinas tem sido realizada, em sua maioria, a partir de soluções coloidais ou géis que contêm grandes quantidades de direcionadores de estrutura. A síntese desses materiais requer uma distribuição homogênea dos núcleos viáveis, sendo que, a formação destes núcleos deve ser

favorecida em relação ao crescimento dos cristais. Temperaturas de cristalização relativamente baixas são usadas para minimizar o tamanho final dos cristais, o que leva a longos tempos de cristalização e baixos rendimentos. A recuperação do material é feita através de sucessivos ciclos de centrifugação em altas rotações (TOSHEVA; VALTCHEV, 2005; LARSEN, 2007; KECHT et al., 2004).

#### **2.4.1 Síntese a Partir de Soluções Límpidas e Géis**

Zeólitas com estruturas LTA e FAU com cristais menores que 100 nm, têm sido comumente sintetizadas a partir de soluções límpidas ou géis contendo grandes quantidades de cátions tetrametilamônio como direcionador de estrutura (ZHU et al., 1998; HOLMBERG et al., 2003; SONG et al., 2005; MORALES-PACHECO et al., 2009;). A estrutura FAU também tem sido sintetizada sem a presença de direcionador de estruturas, onde pelo ajuste das variáveis de síntese foi possível obter cristais entre 150 e 200 nm (KIM, 2009).

Estudos mostram que a formação das fases LTA e FAU é fortemente influenciada pelo teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  na mistura reacional. Hu e colaboradores (2009) verificaram que para quantidades de  $\text{Na}_2\text{O}$  entre 0,024 e 0,168 mols, a fase obtida muda gradualmente da estrutura FAU para LTA, passando por uma mistura de fases, quando o teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  é aumentado. Utilizando duas fontes de  $\text{Na}^+$  (NaOH e NaBr) os autores comprovaram que a seleção das fases está estritamente relacionada à quantidade de  $\text{Na}^+$  independente da fonte utilizada. Os autores observaram também que utilizando os teores de  $\text{Na}_2\text{O}$  adequados há uma diferença significativa no tempo de cristalização para as fases puras e para suas misturas. Na Figura 2.5 podemos observar que o tempo necessário para formação da FAU é muito superior ao da LTA, e à medida que o teor de LTA aumenta na mistura esse tempo diminui.



**Figura 2.5** – Curvas de cristalização para diferentes misturas reacionais: (A) FAU pura; (B) LTA pura; (C) Compósito FAU/LTA; (D) FAU no compósito FAU/LTA; (E) LTA no compósito FAU/LTA (HU et al., 2009).

Fan e colaboradores (2006) investigaram a influência dos cátions  $\text{TMA}^+$  e  $\text{Na}^+$  na determinação das fases LTA e FAU. Os resultados mostraram que o teor de  $(\text{TMA})_2\text{O}$  não exerce influência significativa no processo de determinação das estruturas, enquanto que o teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  foi novamente a variável decisiva para determinação das fases. Para teores de  $\text{Na}_2\text{O}$  menores que 0,08 mols FAU pura foi obtida após 48 horas de envelhecimento e 180 horas de tratamento hidrotérmico; para teores entre 0,1 e 0,2 mols uma mistura de fases foi formada e para teores acima de 0,3 mols LTA pura foi obtida após envelhecimento por 48 horas e 12 horas de tratamento hidrotérmico.

Zhu e colaboradores (1998) sintetizaram as zeólitas com estrutura LTA e FAU no sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(TMA)}_2\text{O-NaCl-H}_2\text{O}$  obtendo cristais da ordem de 100-500 nm para zeólita LTA e 80 nm para a estrutura FAU, utilizando diferentes composições e condições de síntese para ambas estruturas e temperatura de cristalização de  $100^\circ\text{C}$ . As razões  $(\text{TMA})_2\text{O/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{NaCl/Al}_2\text{O}_3$  mostraram uma influência essencial no tamanho final dos cristais da estrutura LTA, enquanto que para zeólita FAU a quantidade de NaCl teve grande influência no rendimento e cristalinidade da estrutura.

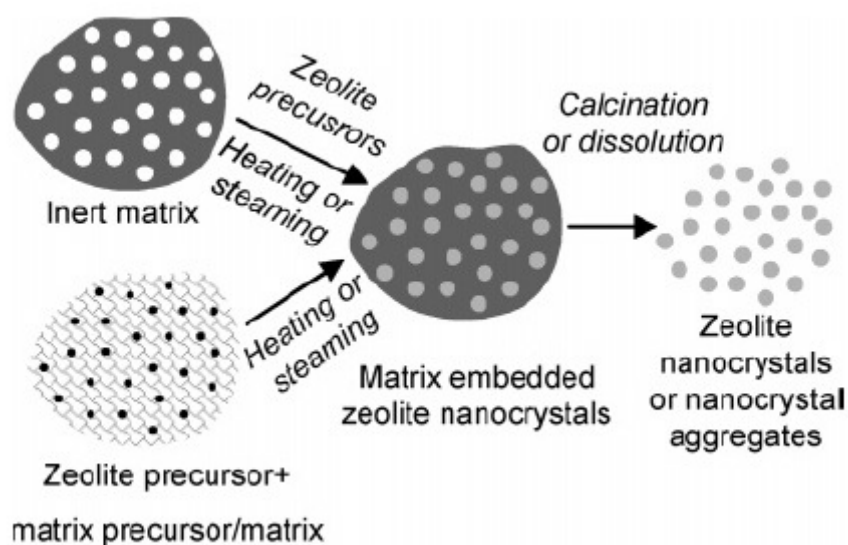
Kecht e colaboradores (2004) investigaram a cinética de cristalização da zeólita GIS utilizando soluções límpidas contendo hidróxido de tetrametilamônio



como direcionador de estruturas, por períodos de 0 a 13 dias. A solução precursora inicial, somente envelhecida por 20 h à temperatura ambiente revelou a presença de duas classes de partículas amorfas com diâmetros entre 2-5 nm e 300-600 nm. Após 4 dias de cristalização além de material amorfo havia também a presença de material cristalino, evidenciado pelo aparecimento de picos no difratograma de raios X. Após 7 dias de cristalização houve uma uniformização no tamanho dessas partículas, com diâmetros em torno de 30 nm e com picos de difração característicos da estrutura GIS, que se intensificam para a amostra tratada durante 9 dias. Com 13 dias de tratamento térmico, o material é completamente transformado em GIS, mostrando que a cinética de cristalização dessa estrutura possui uma dependência linear em relação ao tempo de tratamento térmico para os períodos compreendidos entre 4 e 13 dias.

#### **2.4.2 Síntese em Espaço Confinado**

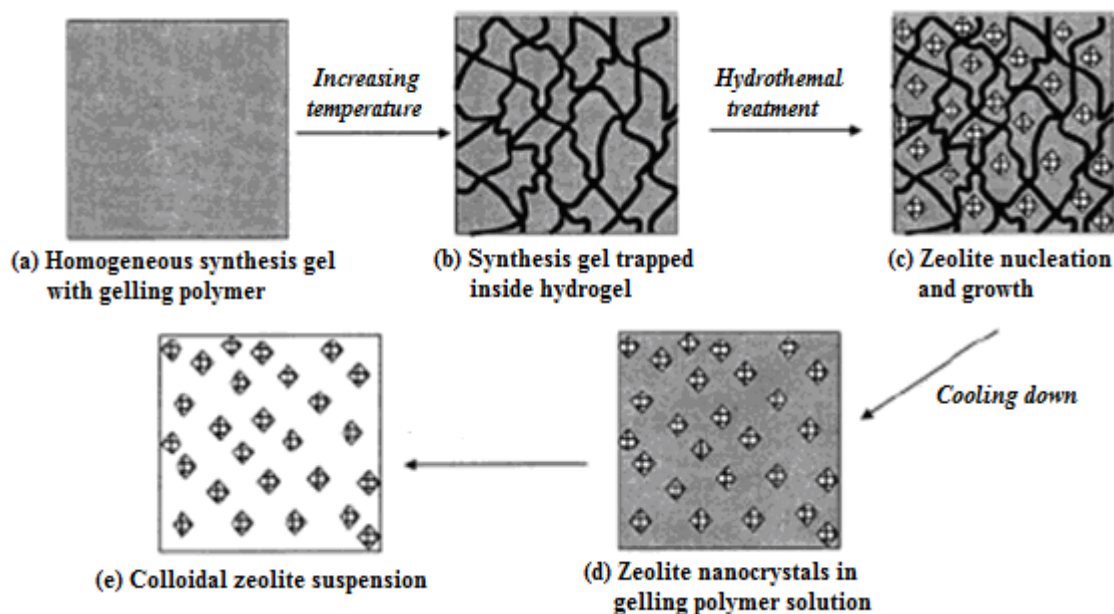
Na síntese de zeólitas a partir de soluções límpidas ou géis o tamanho dos cristais geralmente é controlado pelo ajuste na composição de síntese da mistura reacional e/ou nas condições de cristalização do material. Através da metodologia de síntese em espaço confinado obtêm-se cristais com dimensões controláveis por meio da limitação do crescimento do cristal em mesoporos de uma matriz inerte, dessa forma o tamanho do cristal será limitado ao diâmetro do mesoporo utilizado (SCHIMIDT et al., 2000). Na Figura 2.6 tem-se a representação esquemática do processo de síntese de zeólitas em espaço confinado.



**Figura 2.6** – Síntese em espaço confinado (TOSHEVA; VALTCHEV, 2005).

Inicialmente, Madsen e Jacobsen (1999) realizaram a síntese da ZSM-5 com cristais entre 8 e 30 nm, usando duas fontes de carbono como suportes. Os carbonos foram impregnados com soluções lípidas contendo TPAOH, NaOH, etanol, isopropóxido de alumínio e água, com subsequente impregnação com TEOS. Essa mistura foi submetida a tratamento hidrotérmico em autoclave a 180 °C por 48h. A remoção do carbono foi feita por decomposição em mufla a 550 °C por 6h.

Wang e colaboradores (2003) utilizaram como matriz o polímero termorreversível metilcelulose para síntese das zeólitas NaA e NaX em sistema  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ . A composição do gel foi ajustada em proporções molares adequadas para obtenção das referidas estruturas. Análises por microscopia eletrônica de varredura mostraram cristais entre 20 e 180 nm para zeólita NaA, com a maioria dos cristais menor que 100 nm, já para zeólita NaX os cristais ficaram entre 10 e 100 nm. Após a remoção do polímero os cristais apresentaram tamanhos de 120 e 165 nm para NaX e NaA, respectivamente. Para fins de comparação, zeólita NaA foi sintetizada sem o polímero e apresentou cristais entre 1 e 2  $\mu\text{m}$ . A ilustração esquemática do processo de obtenção das zeólitas é mostrada na Figura 2.7.



**Figura 2.7** – Representação esquemática da síntese de zeólitas usando polímero termorreversível (WANG, 2003).

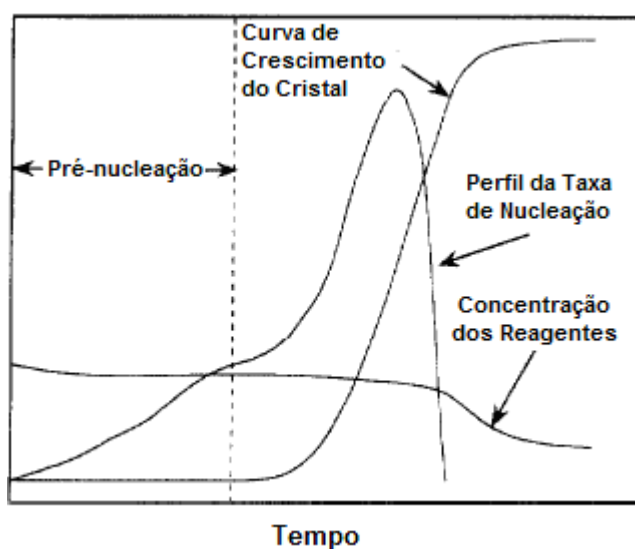
## 2.5 NUCLEAÇÃO E FORMAÇÃO DE ZEÓLITAS COM CRISTAIS NANOMÉTRICOS

O crescimento dos cristais de materiais em escala nanométrica, inevitavelmente, envolve o processo de precipitação de uma fase sólida em solução. Para que a nucleação ocorra, no caso da formação de nanopartículas, a solução deve ser supersaturada, sendo que o processo de precipitação consiste basicamente na nucleação seguida pelo crescimento das partículas (BURDA et al., 2005).

Geralmente existem três processos de nucleação: nucleação homogênea, nucleação heterogênea e nucleação secundária. A nucleação homogênea ocorre na ausência de uma interface sólida através da combinação de moléculas do soluto para produzir núcleos. Após a formação dos núcleos a partir da solução, há o crescimento destes através da adição molecular, esses núcleos continuam a crescer até que se atinge a concentração de equilíbrio do precipitado. A uniformidade da distribuição de tamanho é conseguida através de um período curto de nucleação que gera todas as partículas obtidas no final da reação, seguida pelo processo de

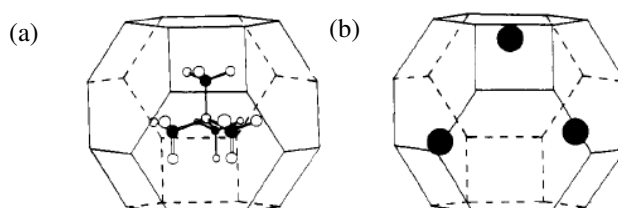
auto-crescimento. Partículas monodispersas podem ser obtidas nessa fase através do impedimento da reação de forma rápida ou fornecendo fontes de reagentes para manter a condição de supersaturação durante a reação. Além do crescimento por adição molecular as partículas podem crescer através da sua agregação com outras, o que se denomina crescimento secundário. A taxa de crescimento por agregação de partículas é muito maior do que por adição molecular. Depois que essas partículas atingem um tamanho estável, elas crescem através da combinação com pequenos núcleos instáveis e não por colisão com outras partículas estáveis (BURDA et al., 2005).

As características qualitativas do crescimento de cristais de zeólitas a partir de géis precursores podem ser ilustradas na Figura 2.8. A curva de crescimento do cristal representa a porcentagem do produto sólido cristalino, determinado por difração de raios X. O perfil da taxa de nucleação não é uma medida direta, extraída a partir da distribuição de tamanho de partícula e taxa de crescimento linear dos cristais da zeólita. Um núcleo é considerado uma das partículas de tamanho crítico, o qual segue uma taxa de crescimento linear seguido pelo crescimento dos cristais. Esses perfis de taxa de nucleação mostram tipicamente um período inicial durante o qual a nucleação não é tão pronunciada, seguindo por um período de aumento na taxa de nucleação. A taxa de nucleação passa por um máximo após o qual a mesma diminui (NIKOLAKIS et al., 1998).



**Figura 2.8** - Representação esquemática da taxa de nucleação, crescimento do cristal e concentração de nutrientes na síntese de zeólitas (NIKOLAKIS et al., 1998)

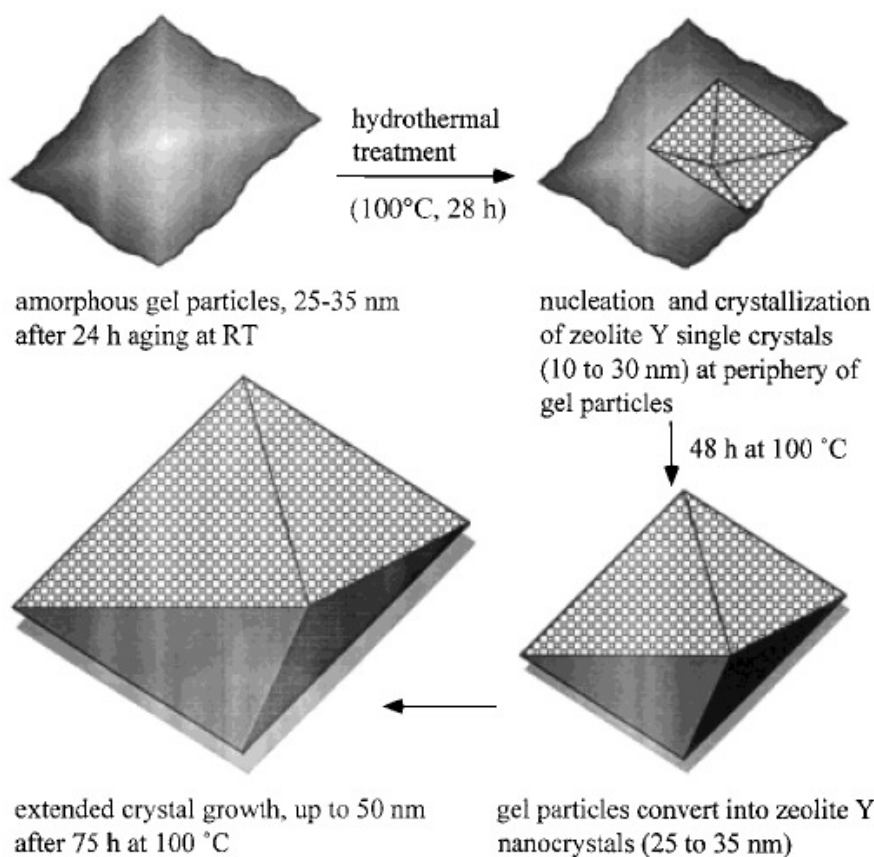
Durante a síntese da zeólita os poros dos núcleos são presumivelmente ocupados por solventes e/ou íons ou outras moléculas de direcionadores, em grande parte, da mesma maneira como são os poros do cristal final. Essas moléculas podem contribuir para estabilização dos núcleos e ou para a estabilização do volume do cristal final (POPE, 1998). Na Figura 2.9, é possível observar a localização dos cátions  $\text{TMA}^+$  e  $\text{Na}^+$  em cavidades sodalita.



**Figura 2.9** - Ilustração esquemática de cátions  $\text{TMA}^+$  (a) e  $\text{Na}^+$  (b) nas cavidades sodalita (DAVIS; LOBO, 1992)

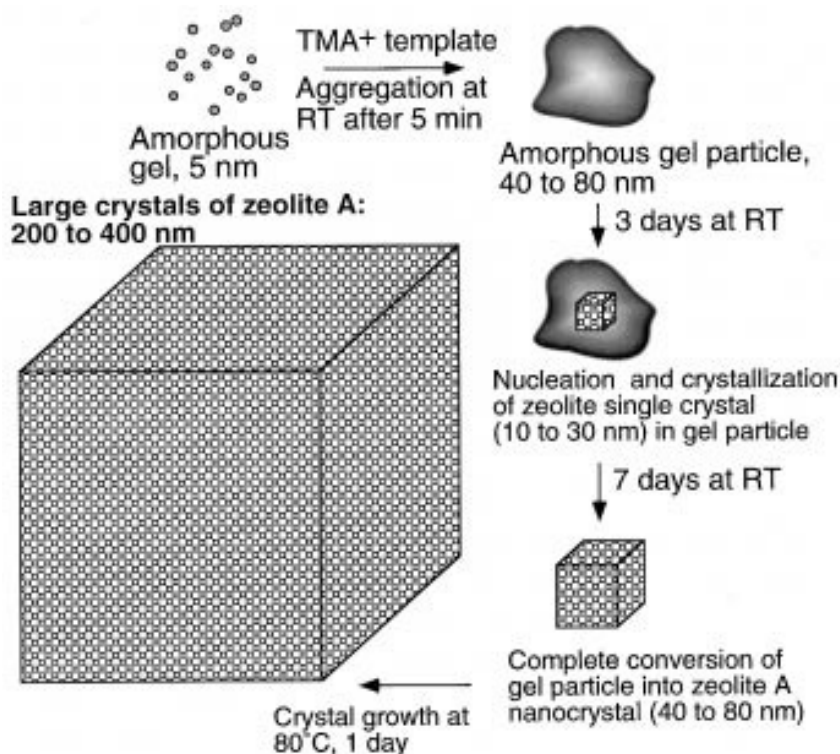
Em virtude da sua complexidade, os mecanismos de nucleação e cristalização das zeólitas ainda não foram totalmente elucidados. Alguns autores têm se dedicado a esclarecer as etapas de formação de cristais a partir de sistemas coloidais.

Mintova e Valtchev (1999a) investigaram os mecanismos que envolvem os processos de formação de gel, nucleação e crescimento dos cristais da zeólita Y em um sistema coloidal. A partir da mistura reacional de síntese envelhecida por 24 h em temperatura ambiente, evidenciou-se a presença de partículas amorfas entre 25 e 35 nm, que seriam posteriormente, as precursoras para a etapa de nucleação dos cristais da zeólita Y. Após aquecimento a 100 °C por 28 h nanopartículas cristalinas com tamanhos de 10 a 20 nm puderam ser observadas, com a presença ainda, de agregados amorfs. Com tempos de cristalização superiores a 28 h os agregados amorfs vão desaparecendo e os cristais já existentes vão aumentando de tamanho. Após períodos prolongados de 75 h de cristalização, os cristais chegam a atingir 50 nm. A partir desse estudo o modelo proposto para os mecanismos que envolvem a cristalização da zeólita Y é apresentado na Figura 2.10.



**Figura 2.10** – Esquema proposto para o mecanismo de crescimento da zeólita Y em solução coloidal (MINTOVA; VALTCHEV, 1999a)

Mintova e colaboradores (1999b) também propuseram um mecanismo de formação de nanocristais da zeólita com estrutura LTA. A partir de uma solução límpida contendo todos os reagentes necessários, exceto o direcionador hidróxido de tetrametilamônio, foram observadas partículas com diâmetro entre 5 e 10 nm. Após adição e subsequente mistura do direcionador por 5 minutos, foram formados agregados com tamanhos de 40 a 80 nm. Após 3 dias de envelhecimento à temperatura ambiente, cristalitos da ordem de 10 a 30 nm foram identificados, além de agregados amorfos entre 30 e 60 nm. Transcorridos 7 dias de envelhecimento foram observadas partículas cristalinas com diâmetros entre 40 e 80 nm. Uma mistura reacional envelhecida por 10 dias foi submetida a tratamento térmico a 80°C por 1 e 2 dias, onde foram observados cristais entre 200 e 400 nm. Um esquema geral de formação dos nanocristais da estrutura LTA proposto pelos autores é mostrado na Figura 2.11.



**Figura 2.11** – Representação esquemática do mecanismo proposto para o crescimento dos cristais da zeólita com estrutura LTA (MINTOVA et al., 1999b).

## 2.6 FATORES QUE INFLUENCIAM NO TAMANHO DOS CRISTAIS

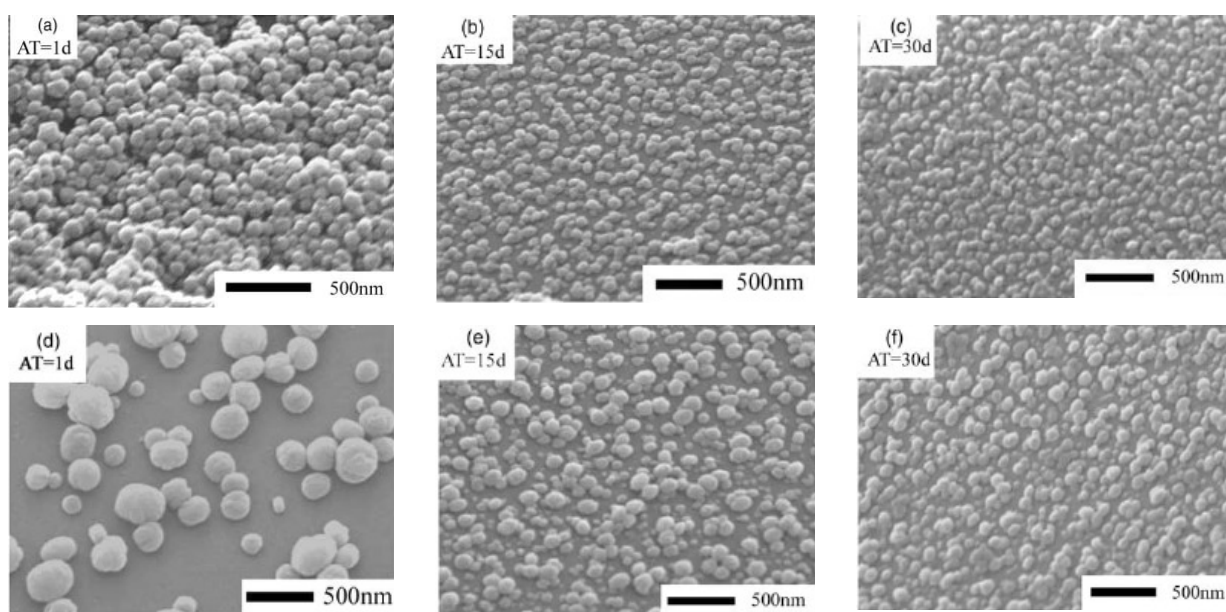
### 2.6.1 Tempo e Temperatura de Envelhecimento

O processo de envelhecimento é conhecido por aumentar a concentração de espécies de sílica e alumina dissolvidas na solução e é muitas vezes uma etapa crítica na determinação do produto final. Estudos experimentais mostraram que a dissolução do sol de sílica ocorre durante este período, com reações de polimerização e condensação de espécies de silicatos e aluminatos em espécies oligoméricas em solução (COX et al., 1997). Além de ser uma variável de síntese muito importante no controle do tamanho dos cristais, o envelhecimento também pode ser útil para garantir a pureza da fase desejada (CUNDY; COX, 2005).

Valtchev e colaboradores (2004) realizaram a síntese da estrutura MFI combinando longos tempos de envelhecimento com rápidos tempos de cristalização. Os autores investigaram tempos de envelhecimento entre 0 e 60 dias sob

temperatura de 25 °C. O aumento do tempo de envelhecimento de 14 para 23 dias foi acompanhado por uma redução significativa no tamanho dos cristais em intervalos de 3-6 µm para 0,3-0,5 µm, respectivamente. Cristais entre 170 e 260 nm foram obtidos em tempos de envelhecimento superiores há 45 dias.

Li e colaboradores (2001) investigaram o efeito do tempo de envelhecimento na cinética de nucleação e cristalização da silicalita-1 utilizando duas fontes de sílica (TEOS e LUDOX-Sílica coloidal). O aumento no tempo de envelhecimento mostrou um acentuado efeito na cinética de cristalização e tamanho dos cristais do material obtido. A redução no tamanho dos cristais foi mais pronunciada para as sínteses usando LUDOX como fonte de sílica, como pode ser observada na Figura 2.12. No entanto foi verificado também que a substituição da fonte de sílica por TEOS ocasiona uma diminuição no período de nucleação da estrutura.



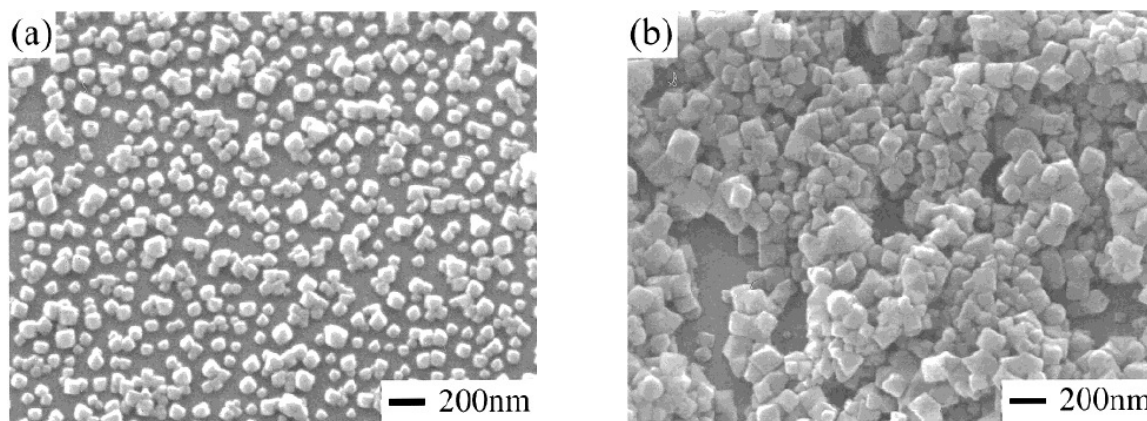
**Figura 2.12** – Efeito do tempo de envelhecimento no tamanho dos cristais tratados a 100 °C com diferentes fontes de sílica (a)-(c) TEOS e (d)-(f) Ludox TM (LI, et al., 2001).

### 2.6.2 Tempo e Temperatura de Cristalização

Li e colaboradores (2002) realizaram a síntese da zeólita Y com diferentes temperaturas de cristalização e observaram um aumento considerável no tamanho dos cristais da zeólita quando a temperatura passou de 100 °C para 130 °C, como mostrado na Figura 2.13. No entanto, observou-se uma redução no tempo de

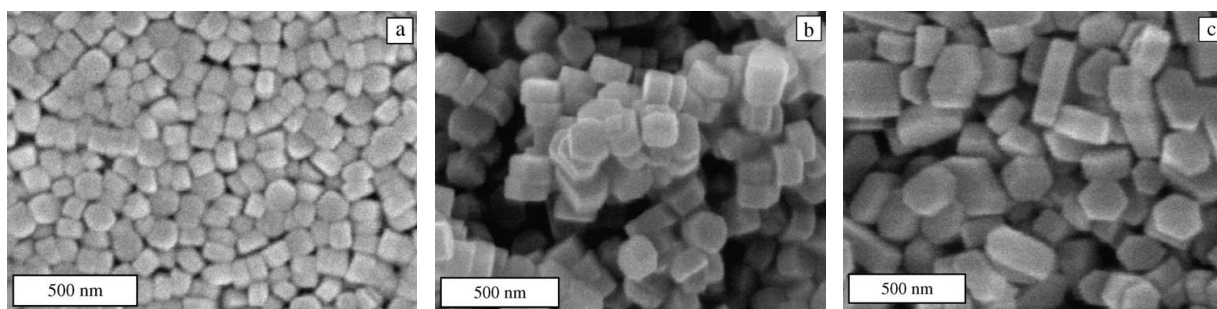


cristalização de 7 para 3 dias, para as amostras tratadas a 100°C e 130°C, respectivamente, mostrando que o tempo e a temperatura de cristalização são variáveis correlacionadas.



**Figura 2.13** – Imagens por MEV da zeólita Y para diferentes temperaturas de tratamento térmico: (a) 100°C e (b) 130°C (LI et al., 2002).

Além do estudo do efeito do tempo de envelhecimento Valtchev e colaboradores (2004) observaram que ao submeter amostras da silicalita-1, envelhecidas durante 45 dias, por diferentes tempos de tratamento hidrotérmico, houve um aumento considerável no tamanho dos cristais obtidos. Na Figura 2.14 pode-se observar a evolução do tamanho desses cristais. Os autores observaram ainda, que não houve diferenças no tamanho dos cristais e nos rendimentos de amostras que foram tratadas termicamente por 60 e 120 minutos, o que eles atribuíram ao esgotamento das espécies reativas da mistura reacional.

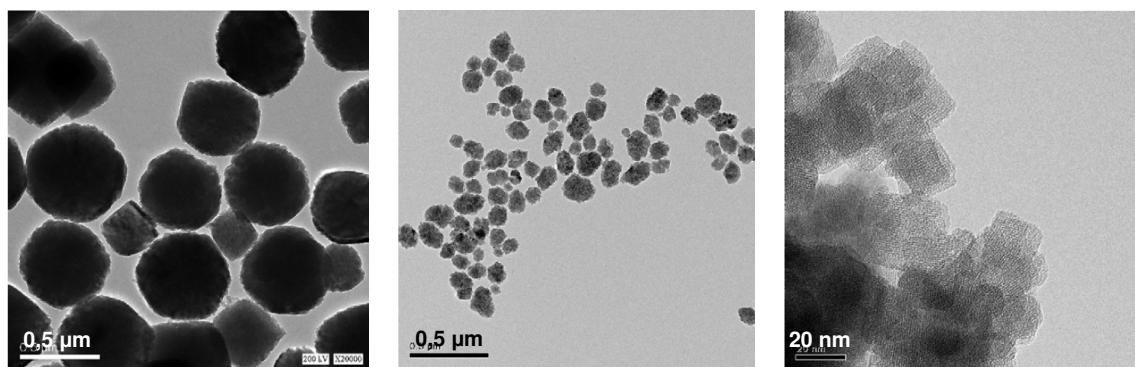


**Figura 2.14** – MEV de amostras de silicalita-1 envelhecidas por 45 dias e submetidas a diferentes tempos de tratamento hidrotérmico: (a) 15 min; (b) 30 min; (c) 120 min (VALTCHEV et al., 2004).

### 2.6.3 Composição da Mistura Reacional

Além dos aspectos físicos envolvidos na síntese de zeólitas, muita atenção deve ser dada para composição da mistura reacional, no que diz respeito às proporções molares das espécies químicas envolvidas e as fontes destas. A escolha dos reagentes que serão fontes de silício, alumínio, do cátion de compensação, bem como a adição de sais, afeta fortemente além do tamanho do cristal final, a sua morfologia e o tempo necessário para que esse material seja cristalizado (ZHU et al., 1998).

Ding e Zheng (2007) investigaram a influência do teor de direcionador de estrutura no tamanho dos cristais da zeólita BEA no sistema TEAOH-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. Através de análises por microscopia eletrônica de transmissão, foi observado que o tamanho das partículas da zeólita BEA diminuiu de 500 para 30 nm, quando a quantidade de TEAOH aumentou de 10 para 30 mols, na mistura reacional de síntese. Os autores atribuíram isso ao fato de que ao se aumentar a quantidade de direcionador na mistura reacional aumenta-se a taxa de dissolução das espécies de sílica e alumina de forma que mais e menores espécies híbridas (orgânico-inorgânico) podem ser formados. Na Figura 2.15, são mostradas as micrografias da zeólita beta, com diferentes teores de direcionador.

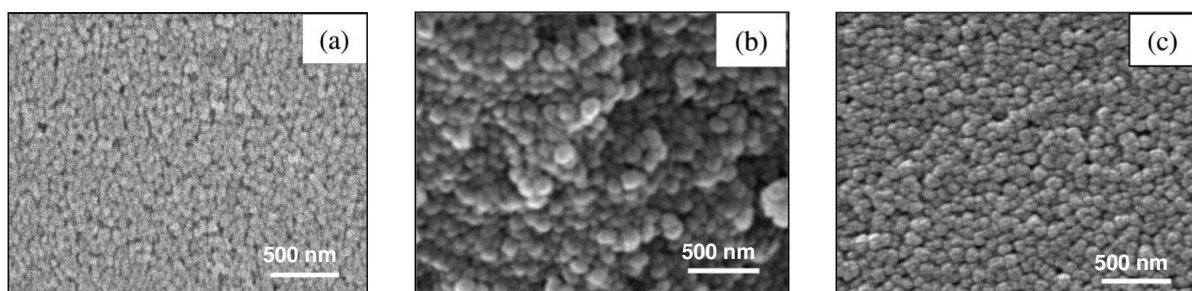


**Figura 2.15** – MET da zeólita beta: (a) TEAOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 10; (b) TEAOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 20; (c) TEAOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30 (DING; ZHENG, 2007).

Soydas e colaboradores (2009) verificaram um pronunciado efeito no tamanho dos cristais de silicalita-1 para diferentes concentrações do direcionador de estruturas (TEAOH). Ao se aumentar a concentração do direcionador de 5 para 30

mols, observou-se uma diminuição no tamanho dos cristais de 3500 para 350 nm, com progressiva diminuição do período de nucleação de 100h para 20 h, respectivamente.

A influência da fonte de sílica na síntese de nanocristais da estrutura MFI foi bem estudada por Mintova e colaboradores (2002 e 2003). A partir de suas observações verificou-se que o tamanho das espécies primárias das misturas contendo precursores de síntese é fortemente dependente do tipo de fonte de sílica utilizada, que conseqüentemente, terão grande influência na determinação do tamanho dos cristais finais. Enquanto as partículas precursoras da mistura reacional que continha ortossilicato de tetraetila (TEOS) eram da ordem de 2,5 nm, aquelas preparadas a partir da sílica precipitada estavam em torno de 45 nm. Na Figura 2.16 temos uma comparação das amostras de silicalita-1 com diferentes fontes de sílica.



**Figura 2.16** – MEV da silicalita-1 obtida a partir de: (a) TEOS; (b) Sílica coloidal (Ludox LS 30); (c) Sílica Fumed (Cab-O-Sil) por 10, 15 e 15h de tratamento hidrotérmico, respectivamente (MINTOVA, VALTCHEV, 2002)

Sharma e colaboradores (2008) investigaram a influência da alcalinidade na síntese da zeólita MOR utilizando soluções de hidróxido de sódio com concentrações que variaram de 2,0 a 8,0 mol/L. A variação da alcalinidade não provocou mudanças significativas no tamanho dos cristais, por outro lado, a morfologia sofre alteração para amostras que não foram sintetizadas com TEOS como fonte de sílica e no tamanho dos cristais.

## 2.7 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

### 2.7.1 Conceitos em Planejamento Experimental

Usualmente, os métodos de planejamento e otimização de processos ou sistemas baseiam-se na execução de experimentos de forma univariacional, ou seja, onde uma variável é estudada por vez enquanto as outras estão fixas (BARROS NETO et al., 2007). No entanto, ao se realizar experimentos dessa forma podemos estar desperdiçando uma série de informações que podem ser obtidas a partir do conjunto de dados obtidos pelo experimentador.

A execução de experimentos planejados traz uma série de vantagens dentre os métodos univariacionais. O primeiro aspecto envolve a redução do número de experimentos ou repetições, melhorando a qualidade da informação obtida através dos resultados; os fatores ou variáveis são analisados simultaneamente, ou seja, é possível calcular efeitos de interação entre estas. Além disso, pode-se otimizar mais de uma resposta ao mesmo tempo; permite calcular e avaliar dados estatísticos como o erro experimental; e depende mais do conhecimento do profissional em sua área de atuação que de seus conhecimentos em estatística (RODRIGUES; IEMMA, 2005).

Na execução de uma pesquisa utilizando a ferramenta do planejamento de experimentos é importante considerar algumas etapas:

- Reconhecer e analisar o problema;
- Escolher os fatores e níveis;
- Selecionar a(s) resposta(s);
- Escolher o planejamento experimental;
- Executar os experimentos;
- Analisar os resultados estatisticamente;
- Fazer as conclusões e recomendações necessárias (MONTGOMERY, 2001).

Cabe aqui salientar algumas definições importantes utilizadas em planejamento experimental (BARROS NETO et al., 1996; MONTGOMERY, 2001):

- Fatores – são as variáveis experimentais controladas pelo experimentador, podendo ser quantitativas ou qualitativas;

- Resposta – aquilo que sofre influência com a variação dos fatores e que também pode ser quantitativa ou qualitativa;
- Níveis – valores codificados que os fatores assumem.
- Efeito – alteração produzida na resposta por uma mudança no nível de um fator.

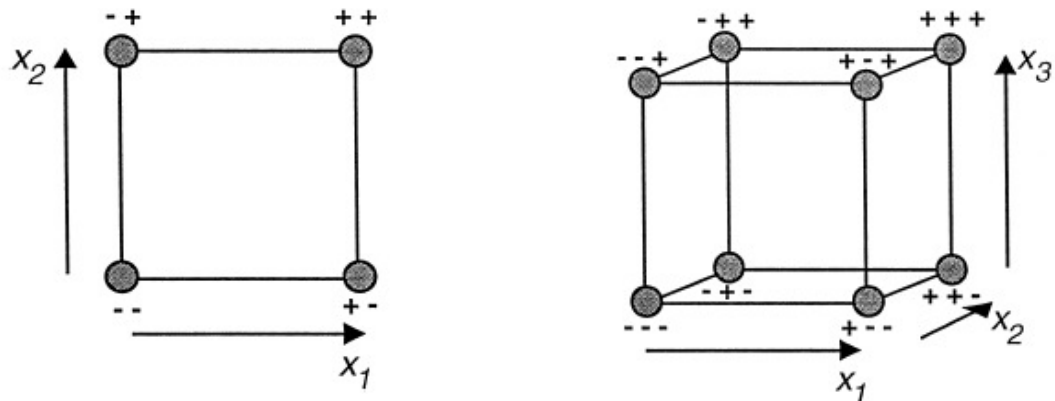
Na maioria das vezes, o planejamento e otimização de determinado sistema envolve o estudo de um grande número de variáveis. Neste caso, experimentos para triagem são bastante úteis para se determinar as variáveis experimentais e as interações entre estas, que têm influência significativa sobre a(s) resposta(s) de interesse, como é o caso dos planejamentos fatoriais fracionados (LUNDSTEDT et al., 1998).

### 2.7.2 Planejamentos Fatoriais

Nesse tipo de planejamento os efeitos de um número de diferentes fatores ou variáveis são investigados simultaneamente, consistindo de todas as combinações que podem ser formadas a partir de diferentes fatores (COCHRAN e COX, 1992). Esses planejamentos são extremamente úteis quando se tem um grande número de variáveis que podem influenciar em determinada resposta, principalmente os fatoriais de dois níveis. São bastante econômicos e fáceis de usar e podem fornecer uma grande quantidade de informações valiosas (BOX et al., 1978).

No estudo do efeito de um fator sobre determinada resposta é preciso fazê-lo variar e observar o resultado dessa variação em pelo menos dois níveis. Supondo que existam  $k$  fatores a serem investigados cada um em dois níveis, o planejamento consistirá de  $2^k$  experimentos. Os níveis dos fatores em estudo são geralmente, codificados com os sinais – (nível inferior) e + (nível superior) (BARROS NETO et al., 1996).

O tamanho do domínio experimental é definido de acordo com a quantidade de variáveis a serem investigadas. Com duas ou três variáveis em estudo, o domínio do planejamento experimental pode ser visualizado de maneira simples. Para duas variáveis e dois níveis os experimentos irão descrever os vértices de um quadrado, para três variáveis serão descritos pelos vértices de um cubo, como mostra a Figura 2.17 (LUNDSTEDT et al., 1998).



**Figura 2.17** – Experimentos de um planejamento com 2 e 3 variáveis em um fatorial de dois níveis, respectivamente (LUNDSTEDT et al, 1998).

Os planejamentos fatoriais são muito usados em laboratório e/ou locais onde as fontes externas de variação podem ser muito bem controladas. O erro experimental pode ser determinado através da realização dos experimentos em duplicata, o que em muitos casos não é tão viável, ou através da adição dos pontos centrais nos experimentos. Esses planejamentos podem ser executados nas formas completo ou fracionário, o que irá depender, principalmente, do número de variáveis envolvidas (RODRIGUES; IEMMA, 2005).

### 2.7.2.1 Planejamentos Fatoriais Completos

Os planejamentos fatoriais completos são mais adequados quando se tem um número pequeno de variáveis, no máximo 4, devido ao grande número de experimentos necessários quando se tem um número de variáveis superior a este. Esses planejamentos são construídos em forma de tabela onde em cada experimento todas as combinações possíveis dos níveis são feitas a partir das variáveis codificadas, um exemplo de uma matriz de um planejamento fatorial completo é mostrado na Tabela 2.1 (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

**Tabela 2.1** – Planejamento fatorial completo  $2^3$ 

<b>Exp.</b>	<b><math>X_1 (V_1)</math></b>	<b><math>X_2 (V_2)</math></b>	<b><math>X_3 (V_3)</math></b>
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1

Os efeitos das variáveis sobre a resposta em estudo são quantificados a partir da multiplicação do nível de cada variável pela resposta. O cálculo dos efeitos de cada variável é obtido pela Equação 2.1.

$$EF = \frac{\sum_{i=1}^{n/2} y_{i(+)} - \sum_{i=1}^{n/2} y_{i(-)}}{n/2} \quad \text{Eq. (2.1)}$$

Em que:  $n$  = número de ensaios

$y_{i(+)}$  e  $y_{i(-)}$  são as observações para os níveis superior (+) e inferior (-), respectivamente (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

### 2.7.2.2 Planejamentos Fatoriais Fracionários

Uma das desvantagens dos planejamentos fatoriais completos é o fato de que quando se deseja estudar muitos fatores ao mesmo tempo, o número de experimentos necessários aumenta significativamente com o aumento do número de variáveis. Por exemplo, em um fatorial com dois níveis e sete variáveis ( $2^7$ ) seriam necessários 128 experimentos, o que em algumas situações pode ser inviável.

O número de efeitos de interação de ordem alta também aumenta significativamente com o número de fatores e muitas vezes esses efeitos têm valores pequenos e são destituídos de qualquer importância prática. Os efeitos principais tendem a serem maiores que as interações de dois fatores, que por sua vez são mais importantes que as interações de três fatores e assim por diante. Essa tendência se acentua para efeitos de ordem mais alta. Como esses efeitos em geral não são significativos, não há necessidade de fazer todos os ensaios de um planejamento completo só para determiná-los (BARROS NETO et al., 1996).

Planejamentos fatoriais fracionários são bastante úteis quando se deseja determinar quais variáveis exercem influência na resposta em estudo. Na construção desse tipo de planejamento parte-se de uma matriz de um planejamento completo, os valores dos níveis codificados para as colunas restantes são obtidos pela multiplicação das colunas dos níveis codificados de outros fatores. Se tivermos, por exemplo, um planejamento  $2^{3-1} = 2^2$  totalizando 4 experimentos, a matriz desse planejamento será como a mostrada na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2** – Planejamento fatorial fracionário  $2^{3-1}$

<i>Exp.</i>	$X_1 (V_1)$	$X_2 (V_2)$	$X_3 (V_1V_2)$
1	-1	-1	1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	1

O produto obtido a partir da multiplicação das colunas é conhecido como geratriz ou relação geradora do fatorial fracionário. Ela define a meia fração, permitindo completar os sinais da matriz do planejamento, o que torna possível calcular todos os contrastes. Cada possível fração de um planejamento completo é definida por uma ou mais relações geradoras (BARROS NETO et al., 1996). Um dos problemas dos fatoriais fracionários está no fato de que os efeitos principais são misturados com os efeitos de interação e essa mistura cresce com o aumento da fração do planejamento (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Um planejamento cuja notação é  $2^{4-1}$  é uma meia fração de um fatorial completo  $2^4$ , ou seja, a metade dos experimentos:



$$\frac{1}{2}(2^4) = 2^{-1}2^4 = 2^{4-1} = 8$$

A presença do valor -1 no expoente indica que o fatorial completo foi dividido por dois. Se o expoente fosse -2, ele teria sido dividido em quatro partes e assim por diante.

Os planejamentos fatoriais podem ter vários tipos de resolução, e esta é determinada pelas suas relações geradoras. O número de fatores que compõem o termo mais curto presente nessas relações é, por definição, a resolução do planejamento. As resoluções mais usadas na prática vão de três a cinco. O planejamento  $2^{4-1}$  é um exemplo de fatorial fracionário de resolução quatro. Num fatorial de resolução quatro os efeitos principais não se misturam com as interações de dois fatores, mas estas, por sua vez, misturam-se entre si. A notação empregada para representar a resolução de um planejamento é um índice de algarismos romanos. Nesse caso, por exemplo, escreve-se  $2_{IV}^{4-1}$  (BARROS NETO et al., 1996).

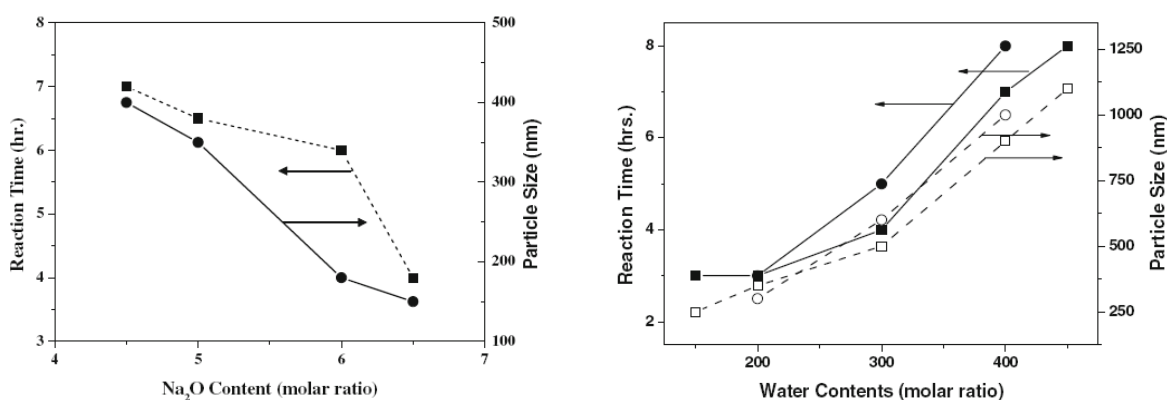
Os diferentes tipos de resoluções que podem ser utilizados em um planejamento apresentam algumas características importantes com relação ao confundimento dos efeitos:

- Resolução III – Não confunde efeitos principais entre si, mas os confunde com efeitos de interação entre dois fatores;
- Resolução IV – Não confunde efeitos principais entre si e nem efeitos de interação entre dois fatores, mas confunde efeitos principais com efeitos de interação entre três variáveis e os efeitos entre duas variáveis se confundem com outros efeitos, inclusive entre eles;
- Resolução V – Os efeitos principais são confundidos com efeitos de interação entre quatro variáveis e os efeitos de interação entre duas variáveis são confundidos com efeitos de interação entre três variáveis (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

### 2.7.3 Síntese de Zeólitas Utilizando Planejamento de Experimentos

Kim e colaboradores (2009) otimizaram a composição de síntese da zeólita Y com cristais entre 150 e 200 nm utilizando um planejamento fatorial  $2^3$ , onde as variáveis estudadas foram os teores de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Todas as misturas reacionais passaram por uma etapa de envelhecimento por 18 h a 25°C antes da

crystalização a 100°C por 5 h. No sistema em estudo, os autores observaram que maiores teores de Na<sub>2</sub>O favorecem a formação de zeólita Y com cristais menores pelo fato de aumentar as taxas de nucleação. O teor de H<sub>2</sub>O mostrou-se importante em relação ao tamanho dos cristais obtidos; os resultados mostraram que o aumento do teor de água favorece a distância entre os nutrientes na solução devendo, portanto ter efeitos na nucleação e crescimento dos cristais, podendo levar a redução do número de núcleos e ocasionando o crescimento dos cristais. Os resultados mostraram que para amostras com mesma alcalinidade, o aumento do teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favorece a não aglomeração das partículas. Os efeitos dos teores de Na<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>O são mostrados na Figura 2.18.



**Figura 2.18** – Influência do teor de Na<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>O no tamanho dos cristais da zeólita Y (KIM et al., 2009).

Zhang e colaboradores (2009) utilizaram um planejamento fatorial fracionário 2<sup>4-1</sup>, para investigar a influência das variáveis H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, OH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/SiO<sub>2</sub> na síntese da zeólita ZSM-5, com o objetivo de otimizar a composição do gel de síntese. A resposta utilizada no cálculo dos efeitos dessas variáveis foi a cristalinidade relativa das amostras sintetizadas, em relação a uma amostra padrão, que variaram entre 10,4% e 100%. Depois de realizada análise de variância os autores verificaram que todas as variáveis são importantes de acordo com a seguinte ordem: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/SiO<sub>2</sub> > OH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub> > H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>, sendo ainda que as variáveis H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram efeitos de interação bastante significativos.

Karami e Rohani (2009) utilizaram um planejamento fatorial  $2^4$  para verificar o efeito das variáveis tempo de envelhecimento, tempo de cristalização, a velocidade de agitação e alcalinidade utilizando como resposta a pureza da zeólita Y, expressa em termos do grau de cristalinidade. Foram obtidas amostras cristalinas com purezas que variaram entre 12 e 38% nos 16 experimentos realizados. Através do modelo obtido verificou-se que a variável mais significativa no estudo foi o tempo de envelhecimento, o que segundo os autores pode ser explicado pelo fato de que longos tempos de envelhecimento favorecem o processo de nucleação, uma grande quantidade de núcleos disponíveis facilitaria a etapa de cristalização subsequente.

## CAPÍTULO III

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 PESQUISA E ESCOLHA DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE

Inicialmente foram selecionados artigos na literatura relacionados à síntese da zeólita com estrutura FAU (Y), por se tratar de uma estrutura já estudada em nosso laboratório e com ampla aplicação industrial. Depois de selecionados os artigos, foi gerada uma planilha na qual constavam as variáveis de síntese estudadas pelos autores, como mostrado na Tabela 1 do Apêndice A. Em seguida, foram selecionados os artigos que apresentavam zeólita Y com cristais menores ou iguais a 100 nm, posteriormente esses artigos foram agrupados por similaridade da fonte de sílica e a partir desse grupo foram definidas as variáveis de maior interesse.

Na definição dos valores de algumas variáveis que apresentavam muita discrepância de um artigo para o outro, os valores de seus níveis foram determinados a partir da média dos valores selecionados. Na Tabela 3.1 são descritas as variáveis escolhidas para o estudo e os valores de seus níveis.

**Tabela 3.1** – Descrição das variáveis e seus níveis no primeiro planejamento

<i>Variáveis</i>	<i>Descrição</i>	<i>Níveis</i>	
		<i>-1</i>	<i>1</i>
$T_e$ (°C)	Temperatura de envelhecimento	25	45
$t_e$ (dias)	Tempo de envelhecimento	1	5
$T_c$ (°C)	Temperatura de cristalização	90	130
$t_c$ (dias)	Tempo de cristalização	1	3
$Na_2O/Al_2O_3$	Razão molar	0,2	1,0
$TMA_2O/Al_2O_3$	Razão molar	0,7	3,5
$H_2O/Al_2O_3$	Razão molar	210	350

### 3.2 ESCOLHA DO TIPO DE PLANEJAMENTO

Na escolha do tipo de planejamento a ser utilizado é de essencial importância levar em consideração o número de variáveis em estudo e assim poder utilizar o planejamento mais adequado. Como o número de variáveis escolhidas para a execução de desse trabalho, foi relativamente grande, optou-se por começar com um planejamento fatorial do tipo fracionário com dois níveis para triagem das variáveis mais importantes.

#### 3.2.1 Primeiro e Segundo Planejamentos

Após definidas as variáveis e o tipo de planejamento a ser utilizado, a matriz dos experimentos foi gerada conforme ilustrado na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2** – Matriz do primeiro e segundo planejamentos fatorial fracionário  $2^{7-3}$

<i>Geratrizes</i> →	1	2	3	4	1235	1346	12347
<i>Experimento</i>	$T_e$	$t_e$	$T_c$	$t_c$	$Na_2O/Al_2O_3$	$(TMA)_2O/Al_2O_3$	$H_2O/Al_2O_3$
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1
2	1	-1	-1	-1	1	1	-1
3	-1	1	-1	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1	-1	1	1
5	-1	-1	1	-1	1	1	-1
6	1	-1	1	-1	-1	-1	1
7	-1	1	1	-1	-1	1	1
8	1	1	1	-1	1	-1	-1
9	-1	-1	-1	1	-1	1	-1
10	1	-1	-1	1	1	-1	1
11	-1	1	-1	1	1	1	1
12	1	1	-1	1	-1	-1	-1
13	-1	-1	1	1	1	-1	1
14	1	-1	1	1	-1	1	-1
15	-1	1	1	1	-1	-1	-1
16	1	1	1	1	1	1	1

A única diferença entre esses dois planejamentos está na razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , que no primeiro planejamento foi igual a 3,5 e do segundo planejamento em diante foi aumentada para 5,0. As razões para essa mudança serão mais bem esclarecidas no decorrer dos resultados e discussão.

### 3.2.2 Terceiro e Quarto Planejamentos

A partir dos resultados obtidos nos planejamentos anteriores a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) foi fixada em  $25^\circ\text{C}$  do terceiro planejamento em diante. O planejamento passou então de  $2^{7-3}$  para  $2^{6-3}$ , onde o número de experimentos foi reduzido de 16 para 8, respectivamente.

A matriz utilizada no terceiro e quarto planejamentos é mostrada na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3** – Matriz do terceiro e quarto planejamento fatorial fracionário  $2^{6-3}$

<i>G</i> =	1	2	3	12	23	123
<i>Exp</i>	$t_c(\text{d})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$t_c(\text{d})$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$(\text{TMA})_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$
1	-1	-1	-1	1	1	-1
2	1	-1	-1	-1	1	1
3	-1	1	-1	-1	-1	1
4	1	1	-1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	1	-1	1
6	1	-1	1	-1	-1	-1
7	-1	1	1	-1	1	-1
8	1	1	1	1	1	1

G – Geratriz

### 3.2.3 Quinto Planejamento

Considerando os resultados obtidos nos planejamentos anteriores, nesse planejamento, a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) foi fixada em  $130^\circ\text{C}$  e a razão  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  foi fixada em 0,06.

Como o número de variáveis foi ainda mais reduzido, o planejamento passou de  $2^{6-1}$  para  $2^{4-1}$ . A matriz utilizada é mostrada na Tabela 3.4.

**Tabela 3.4** – Matriz do quinto planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$ 

<i>G</i> =	1	2	3	123
<i>Exp</i>	$t_e(d)$	$t_c(d)$	$(TMA)_2O/Al_2O_3$	$H_2O/Al_2O_3$
1	-1	-1	-1	210
2	1	-1	-1	350
3	-1	1	-1	350
4	1	1	-1	210
5	-1	-1	1	350
6	1	-1	1	210
7	-1	1	1	210
8	1	1	1	350

G - Geratriz

### 3.3 REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes e soluções utilizados neste trabalho foram os seguintes:

- Isopropóxido de Alumínio –  $C_9H_{21}O_3Al$  (Aldrich-98%);
- Ortossilicato de tetraetila - TEOS (ACROS-98%);
- Hidróxido de tetrametilamônio –  $TMAOH.5H_2O$  (Sigma-Aldrich-97%);
- Hidróxido de Sódio – NaOH (Sólido ou em solução).

### 3.4 SÍNTESE DO MATERIAL

O procedimento de síntese utilizado nesse trabalho seguiu uma metodologia usual para síntese de zeólitas onde quantidades adequadas dos reagentes foram calculadas, conforme ilustrado na Tabela 1 do Apêndice B, para obedecer a uma composição de síntese com as seguintes proporções molares:  $xNa_2O:3,5SiO_2:1,0Al_2O_3:y(TMA)_2O:zH_2O:13,6EtOH:6i-PrOH$  (primeiro planejamento) e  $xNa_2O:5,0SiO_2:1,0Al_2O_3:y(TMA)_2O:zH_2O:20EtOH:6i-PrOH$  (demais planejamentos), em que x, y e z são variáveis em estudo. A metodologia de síntese consistiu das seguintes etapas:

- Foram pesadas quantidades adequadas de hidróxido de sódio e hidróxido de tetrametilamônio e ambos foram dissolvidos em água destilada até a obtenção de uma solução límpida;
- A essa solução foram adicionadas quantidades estequiométricas de isopropóxido de alumínio, essa mistura permaneceu sob agitação a 40 °C até a completa dissolução do isopropóxido;
- Após atingir temperatura ambiente foi adicionado ortossilicato de tetraetila (TEOS) e a mistura foi deixada sob agitação em temperatura ambiente até obter novamente uma solução límpida.
- A mistura reacional obtida foi então submetida à etapa de envelhecimento e cristalização de acordo com a matriz do planejamento. Transcorridas essas etapas, o produto obtido foi submetido a sucessivos ciclos de centrifugação até pH próximo a 8 e seco a 60 °C por aproximadamente 18 horas.

As amostras foram identificadas da seguinte forma: PxEz, onde Px refere-se ao número do planejamento e Ez refere-se ao número do experimento. Essa terminologia foi adotada para todos os planejamentos realizados.

### **3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS**

#### **3.5.1 Difração de Raios X**

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X para determinação da fase formada, utilizando o método do pó em um difratômetro Rigaku (Multiflex) com tubo de Cu e filtro de Ni operando com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$ ). O goniômetro foi utilizado com uma velocidade de  $2^\circ 2\theta.\text{min}^{-1}$ , varrendo os ângulos na faixa de 5 a  $35^\circ (2\theta)$ .

#### **3.5.2 Resposta Utilizada no Primeiro Planejamento**

A resposta utilizada no primeiro planejamento foi a cristalinidade relativa à amostra mais cristalina desse conjunto de experimentos calculada a partir da equação abaixo:



$$R = \frac{I(622)}{I_0(622)} \times 100 \quad \text{Eq. (3.1)}$$

Em que:

$I$  – Intensidade do pico de difração da amostra ( $hkl = 622 - 2\theta \approx 24^\circ$ ).

$I_0$  – Intensidade do pico de difração da amostra com maior intensidade ( $hkl = 622 - 2\theta \approx 24^\circ$ ).

### 3.5.3 Resposta Utilizada nos Demais Planejamentos

Nos demais planejamentos onde houve mistura de fases a resposta utilizada foi calculada a partir da equação abaixo:

$$R = \frac{I_{FAU}(111)}{I_{FAU}(111) + I_{LTA}(200)} \quad \text{Eq. (3.2)}$$

Em que:

$I_{FAU}$  – Intensidade do pico de difração da estrutura FAU ( $hkl = 111 - 2\theta \approx 6,19^\circ$ ).

$I_{LTA}$  – Intensidade do pico de difração da estrutura LTA ( $hkl = 200 - 2\theta \approx 7,18^\circ$ ).

### 3.5.4 Cálculo dos Contrastes

A partir da resposta utilizada para cada planejamento foi realizado o cálculo dos efeitos para verificar as variáveis mais significativas em estudo utilizando a equação 3.3:

$$CT = \frac{\sum_{i=1}^{n/2} y_{i(+)} - \sum_{i=1}^{n/2} y_{i(-)}}{n/2} \quad \text{Eq. (3.3)}$$

Em que:

n = número de ensaios

$y_{i(+)}$  e  $y_{i(-)}$  são as observações dos níveis superior (+) e inferior (-), respectivamente.

### 3.5.5 Fisissorção de Nitrogênio

A fisissorção de nitrogênio foi utilizada para a determinação da área externa das amostras onde houve a formação de fases puras, tal como sintetizadas (com a presença do direcionador orgânico). 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 50 °C por 2 h. Essa temperatura foi escolhida no intuito de não provocar a degradação do composto orgânico que se encontrava dentro dos poros da estrutura, para que os dados obtidos por esta técnica, pudessem ser diretamente relacionados a área externa do material. Os valores de área externa foram utilizados para estimar o diâmetro de partícula a partir da equação abaixo:

$$D_{EXT} = 4061/S_{EXT} \quad \text{Eq. (3.4)}$$

Em que:

$D_{EXT}$  é o diâmetro em nm assumindo cristais cúbicos.

$S_{EXT}$  é a área externa em  $m^2/g$  obtida por fisissorção de nitrogênio (SONG et al., 2005.b).

### 3.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Microscopia eletrônica de varredura foi utilizada 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 40 min. Em seguida, algumas gotas do sobrenadante foram depositadas em um porta-amostra de alumínio, após a completa evaporação do solvente, as amostras foram entregues para metalização. A análise foi realizada em um microscópio eletrônico Phillips XL 30 FEG, o equipamento foi operado em 25 kV.

### **3.5.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

Microscopia eletrônica de transmissão foi realizada em um microscópio eletrônico da marca Philips CM-120. Pequenas quantidades do pó foram dispersas em metanol para desaglomeração em banho ultrassônico por um período superior a 60 minutos. O sobrenadante foi gotejado em grades de cobre recobertas com filme de carbono amorfo, apropriadas para essa técnica.

## CAPÍTULO IV

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 PRIMEIRO PLANEJAMENTO

Através das condições utilizadas foram obtidos materiais de baixa cristalinidade e materiais cristalinos com picos de difração correspondentes a estrutura LTA. Para uma melhor visualização dos resultados os experimentos foram divididos em dois grupos. Na Figura 4.1 são apresentados os difratogramas de Raios X do grupo de experimentos onde foram obtidos materiais com baixa cristalinidade.

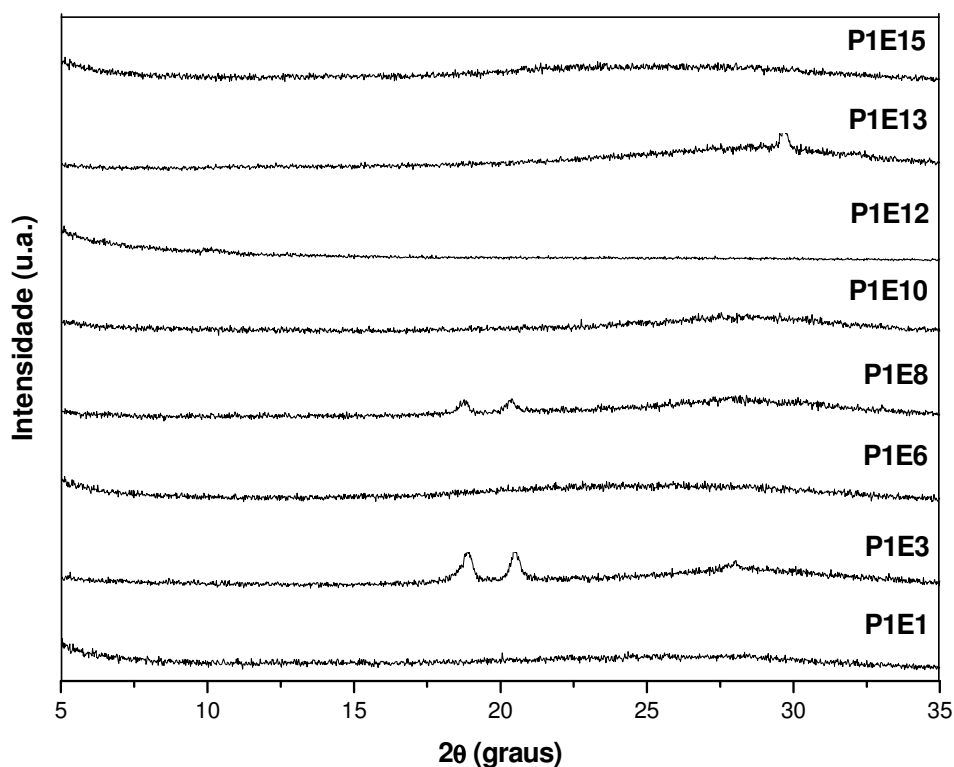
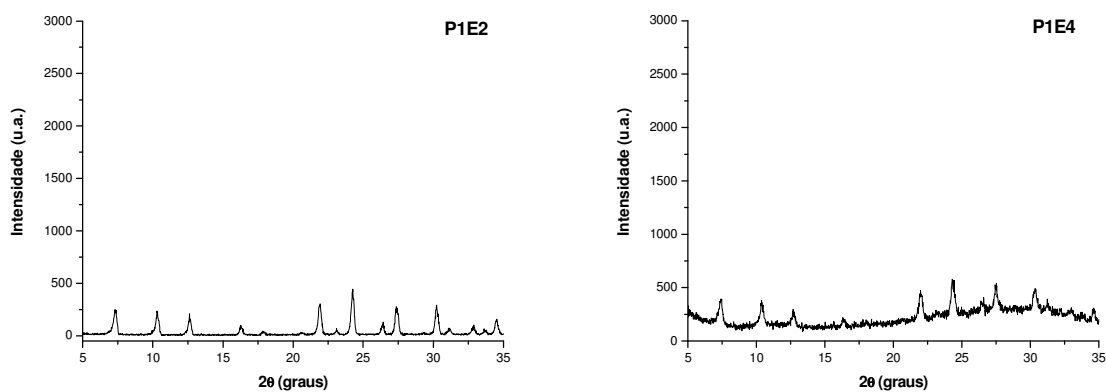


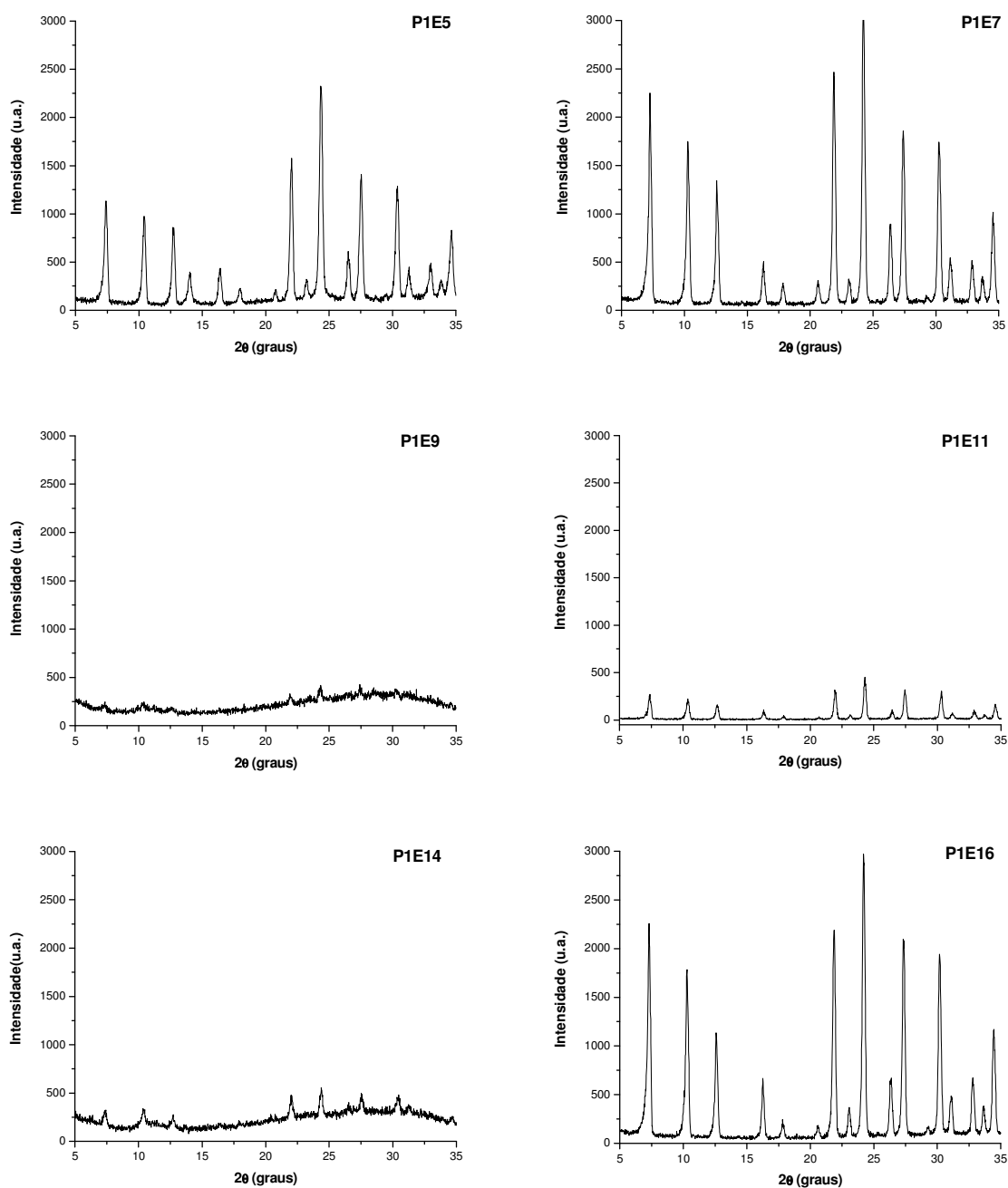
Figura 4.1 – Difratogramas das amostras com baixa cristalinidade do primeiro planejamento

Uma análise qualitativa desse conjunto de experimentos não permite afirmar ainda quais variáveis estão exercendo maior influência na obtenção desses materiais, com exceção da razão molar  $\text{TMA}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , que em 100% desse conjunto de experimentos está no seu nível inferior, que corresponde à razão molar de 0,7. Esse resultado pode ser um indício de que quando essa razão está no nível inferior a quantidade de cátions de compensação ( $\text{TMA}^+$  e  $\text{Na}^+$ ) não foi suficiente para promover a organização das espécies de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ocasionando assim, a não formação da estrutura.

Na Figura 4.2 são apresentados os difratogramas do segundo grupo de experimentos, que corresponde às amostras onde houve a formação de material cristalino. Todas as amostras possuem picos de difração característicos da estrutura LTA. As diferenças nas larguras dos picos de difração podem estar sugerindo que foram obtidos cristais de diferentes tamanhos para essa estrutura. Ainda pode-se perceber que nos experimentos P1E4, P1E9 e P1E14 ainda há grande parte de material não cristalizado, que pode ser facilmente visualizado pela elevação da linha de base do difratograma entre  $2\theta = 22^\circ - 35^\circ$ .



**Figura 4.2** – Difratogramas das amostras cristalinas do primeiro planejamento



**Figura 4.2** – Difratogramas das amostras cristalinas do primeiro planejamento (continuação)

A partir dos resultados obtidos nesse planejamento verificou-se que em 50% dos experimentos, que corresponde a 8 experimentos houve a formação da estrutura LTA e nos 50% restantes, que também corresponde a 8 experimentos, não houve formação de material cristalino. Na Tabela 4.1 são mostradas de forma resumida as condições utilizadas em cada experimento e o seu respectivo resultado.

**Tabela 4.1** – Resultados do primeiro planejamento

<i>Exp</i>	$T_e(^{\circ}\text{C})$	$t_e(\text{d})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$t_c(\text{d})$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$(\text{TMA})_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	<i>Resultado</i>
1	25	1	90	1	0,2	0,7	350	BC
2	45	1	90	1	1,0	3,5	210	LTA
3	25	5	90	1	1,0	0,7	210	BC
4	45	5	90	1	0,2	3,5	350	LTA
5	25	1	130	1	1,0	3,5	210	LTA
6	45	1	130	1	0,2	0,7	350	BC
7	25	5	130	1	0,2	3,5	350	LTA
8	45	5	130	1	1,0	0,7	210	BC
9	25	1	90	3	0,2	3,5	210	LTA
10	45	1	90	3	1,0	0,7	350	BC
11	25	5	90	3	1,0	3,5	350	LTA
12	45	5	90	3	0,2	0,7	210	BC
13	25	1	130	3	1,0	0,7	350	BC
14	45	1	130	3	1,0	3,5	210	LTA
15	25	5	130	3	0,2	0,7	210	BC
16	45	5	130	3	1,0	3,5	350	LTA

BC – Baixa Cristalinidade

Embora as condições experimentais de partida desse estudo tenham sido determinadas a partir de dados para obtenção da estrutura FAU, não foi possível obtê-la nos experimentos realizados nesse primeiro planejamento. Os dados obtidos foram então utilizados para verificar quais variáveis estão exercendo maior influência na formação da estrutura LTA, podendo-se dessa forma, ter um indicativo também de quais variáveis deveriam ser modificadas para a realização de um próximo planejamento, no intuito de obter a estrutura FAU.

A resposta utilizada neste caso, foi a cristalinidade relativa à amostra com difração mais intensa do conjunto, tomando como referência o pico em  $2\theta = 23,96^{\circ}$  que corresponde ao plano cristalográfico (622). Na Tabela 4.2 têm-se os valores das intensidades dos picos observados para as amostras cristalinas e os valores das respostas calculadas.

**Tabela 4.2** – Resposta numérica observada para as amostras cristalinas do primeiro planejamento

<b>Amostra</b>	<b>Intensidade (2<math>\theta</math> ~ 24°)</b>	<b>Resposta (%)</b>
P1E2	433	14
P1E4	338	11
P1E5	2167	72
P1E7	3025	100
P1E9	166	5
P1E11	446	15
P1E14	306	10
P1E16	2921	97

Os contrastes das variáveis foram calculados utilizando o software Excel<sup>®</sup> da Microsoft, os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.3 e o detalhamento dos cálculos realizados pode ser encontrado na Tabela 1 do Apêndice C.

**Tabela 4.3** – Contrastes das variáveis no primeiro planejamento

<b>Variável</b>	<b>Descrição</b>	<b>Contrastes</b>
1	Temperatura de envelhecimento	- 7
2	Tempo de envelhecimento	15
3	Temperatura de cristalização	29
4	Tempo de cristalização	- 9
5	Razão Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9
6	Razão TMA <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40
7	Razão H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15

A partir dos contrastes calculados pode-se verificar que as variáveis que mais contribuíram para a formação da estrutura LTA foram o tempo de envelhecimento, a temperatura de cristalização e as razões (TMA)<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As variáveis temperatura de envelhecimento e tempo de cristalização apresentaram contrastes relativamente baixos e negativos, se comparados aos observados para as demais variáveis. Isso significa que nas condições em estudo, a mudança do nível inferior



para superior, para essas duas variáveis, não está favorecendo o processo de cristalização da estrutura.

Levando em consideração o fato de que em todos os experimentos onde não houve a formação de estrutura cristalina a razão  $(TMA)_2O/Al_2O_3$  estava no nível inferior, era de se esperar que essa variável apresentasse um contraste significativo para formação da estrutura. Os resultados obtidos sugerem que o nível superior da razão  $(TMA)_2O/Al_2O_3$  pode ter proporcionado um acréscimo na taxa de nucleação e crescimento dos cristais, favorecendo assim a cinética de cristalização da estrutura, o que corrobora com os dados obtidos por Ding e colaboradores (2007).

O aumento do tempo de envelhecimento de 1 para 5 dias pode ter contribuído para a diminuição do período de indução e uma aceleração do processo de cristalização, que provavelmente foi ocasionado pelo aumento da quantidade de núcleos viáveis durante essa etapa (CIZMEK, 1997). O uso da temperatura de cristalização de 130°C em comparação com a de 90°C acarreta uma aceleração da taxa de crescimento dos cristais para um determinado tempo, propiciando assim um aumento no tamanho destes, com isso, picos mais intensos e bem definidos são observados no difratograma de Raios X para diferentes amostras (BAYATI, 2008).

A isoterma de fisissorção para a amostra P1E16 é apresentada na Figura 4.3.

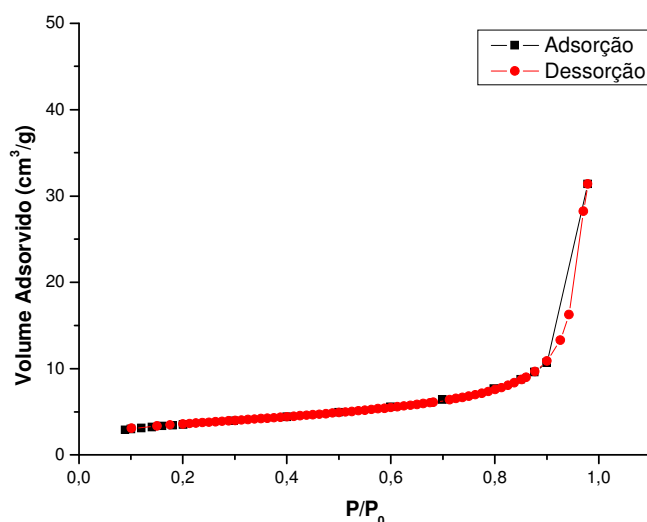
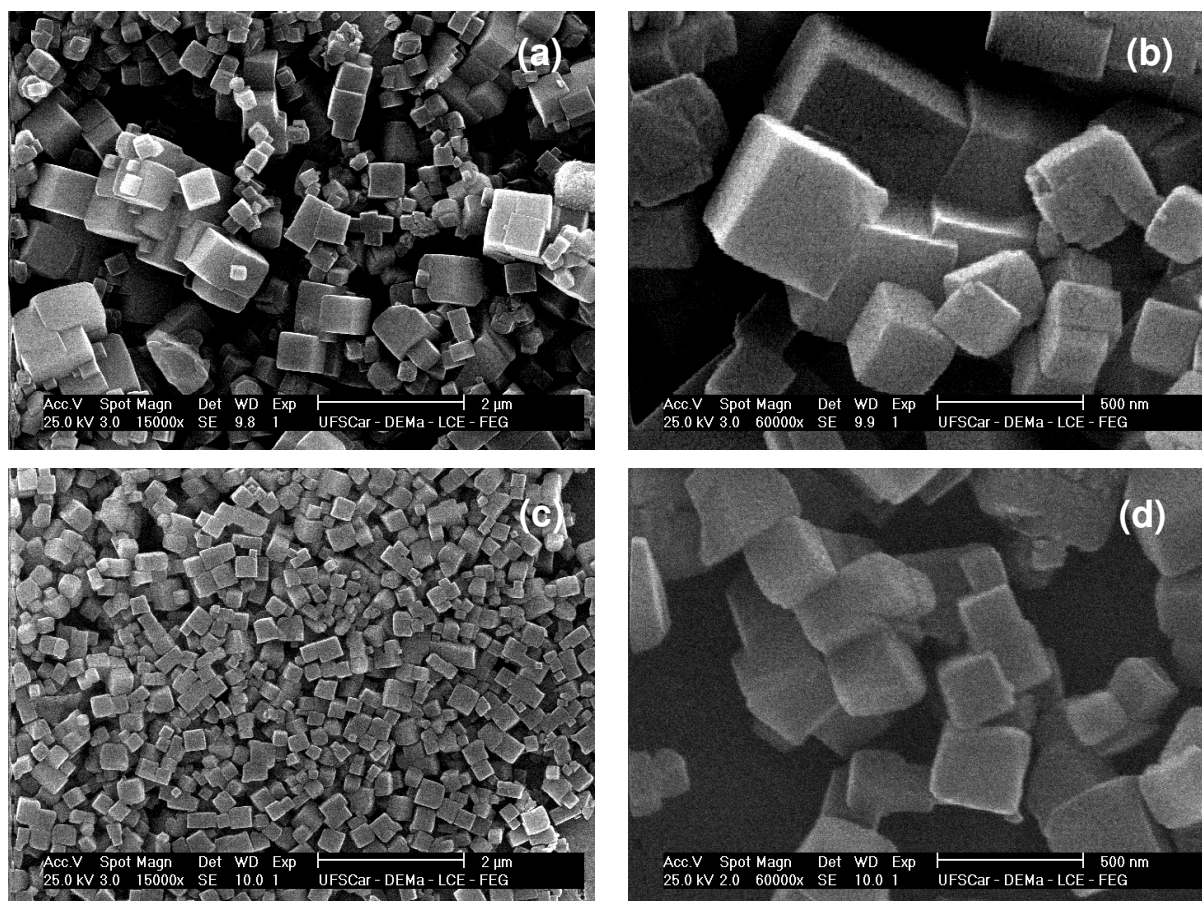


Figura 4.3 – Isoterma de fisissorção da amostra P1E16

A isoterma de fisissorção para essa amostra apresenta um perfil de tipo III característica de sólidos não porosos, isso se deve ao fato de que a amostra não foi submetida ao processo de calcinação para remoção do direcionador que está ocluindo os poros da estrutura. A amostra apresentou uma área externa de 12,79 m<sup>2</sup>/g e o diâmetro de partícula estimado a partir desse valor foi de 317 nm, mostrando que para as condições de síntese estudadas não foi possível obter material com cristais nanométricos.

As amostras P1E11 e P1E16 foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, as micrografias podem ser observadas na Figura 4.4.



**Figura 4.4** – MEV das amostras P1E11 (a) e (b); P1E16 (c) e (d).

Através das imagens obtidas verificou-se que as amostras apresentaram partículas com morfologia bem definida. A amostra P1E16 apresentou boa uniformidade no tamanho de partícula com diâmetro médio de 300 nm, valor bastante próximo do observado pelos dados de fisissorção de nitrogênio. Já a

amostra P1E11 apresentou bastante heterogeneidade em relação ao tamanho de partícula, com diâmetros que chegaram a atingir 500 nm.

## 4.2 SEGUNDO PLANEJAMENTO

A partir dos resultados obtidos no primeiro planejamento, foram feitas mudanças nos valores dos níveis de algumas variáveis com intuito de tentar obter a estrutura faujasita. As variáveis que sofreram alterações foram o tempo de envelhecimento, cujo nível superior passou de 5 para 3 dias; a razão  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  que teve os seus níveis inferior e superior reduzidos de 0,2 para 0,06 e de 1,0 para 0,28, respectivamente; e a variável razão  $(\text{TMA})_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  que teve o seu nível inferior aumentado de 0,7 para 1,75. Na escolha dos novos valores também foram levadas em consideração as informações da literatura consultada anteriormente. Na Tabela 4.4 são apresentados os níveis das variáveis em estudo para esse segundo planejamento.

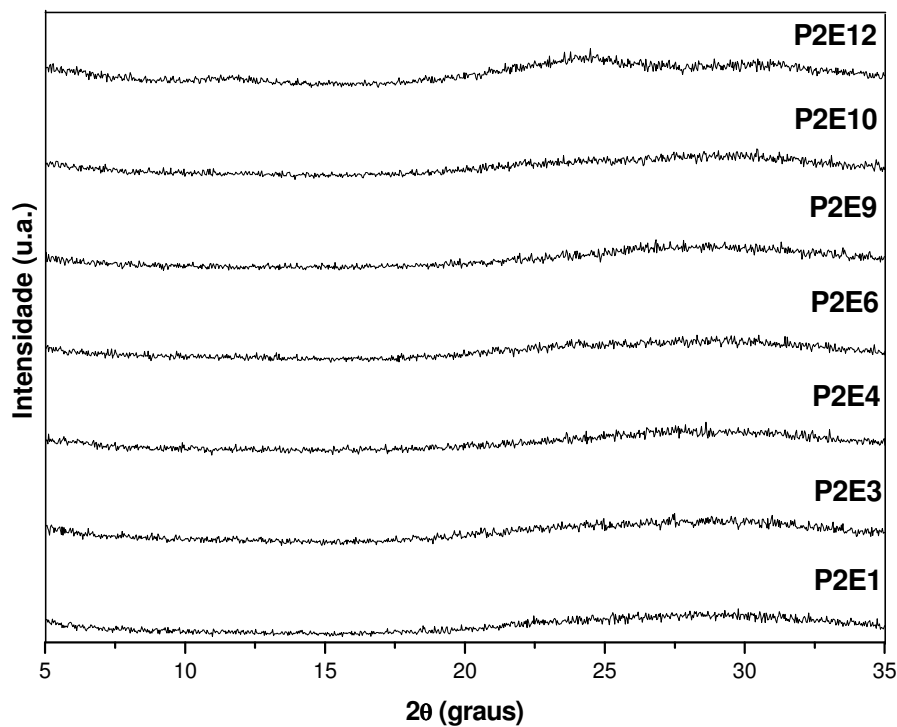
**Tabela 4.4** – Descrição das variáveis e seus níveis do segundo planejamento

<i>Variáveis</i>	<i>Descrição</i>	<i>Níveis</i>	
		<i>-1</i>	<i>1</i>
$T_e$ (°C)	Temperatura de envelhecimento	25	45
$t_e$ (dias)	Tempo de envelhecimento	1	3
$T_c$ (°C)	Temperatura de cristalização	90	130
$t_c$ (dias)	Tempo de cristalização	1	3
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Razão molar	0,06	0,28
$(\text{TMA})_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Razão molar	1,75	3,5
$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Razão molar	210	350

Além das mudanças realizadas nos níveis das variáveis mencionadas anteriormente, foi mudada também a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 3,5 para 5,0, o que teoricamente, favoreceria a formação de uma estrutura de maior razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , como é o caso da FAU em relação à LTA. Na execução desse planejamento foi

utilizada uma matriz com a mesma configuração da utilizada no primeiro planejamento, visto que o número de variáveis permaneceu constante.

Nesse planejamento, em grande parte dos experimentos, também não houve a formação de material cristalino. Na Figura 4.5 são apresentados os difratogramas de Raios X desse conjunto de materiais.



**Figura 4.5** – Difratogramas das amostras com baixa cristalinidade do segundo planejamento

Mesmo depois das alterações feitas nesse planejamento em relação ao primeiro, ainda há uma grande região do domínio experimental explorado, em que os valores dos níveis utilizados para as variáveis ainda não estão sendo suficientes para que haja a formação de estruturas cristalinas. Isso indica que novas mudanças ainda devem ser feitas para execução de um próximo planejamento, a fim de favorecer a formação de estruturas cristalinas.

Na Figura 4.6 são apresentados os difratogramas do conjunto de experimentos onde houve a formação de estruturas cristalinas.

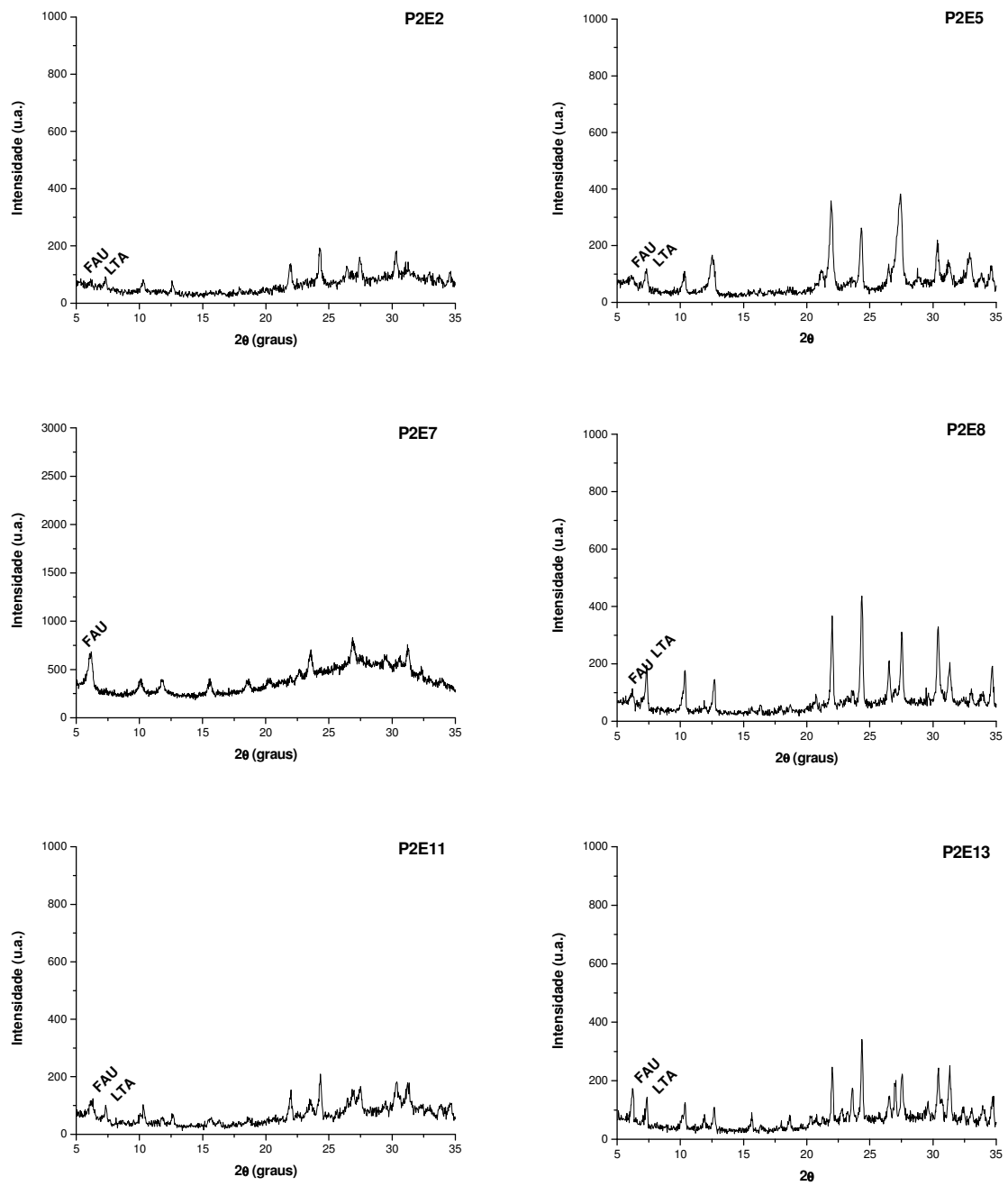
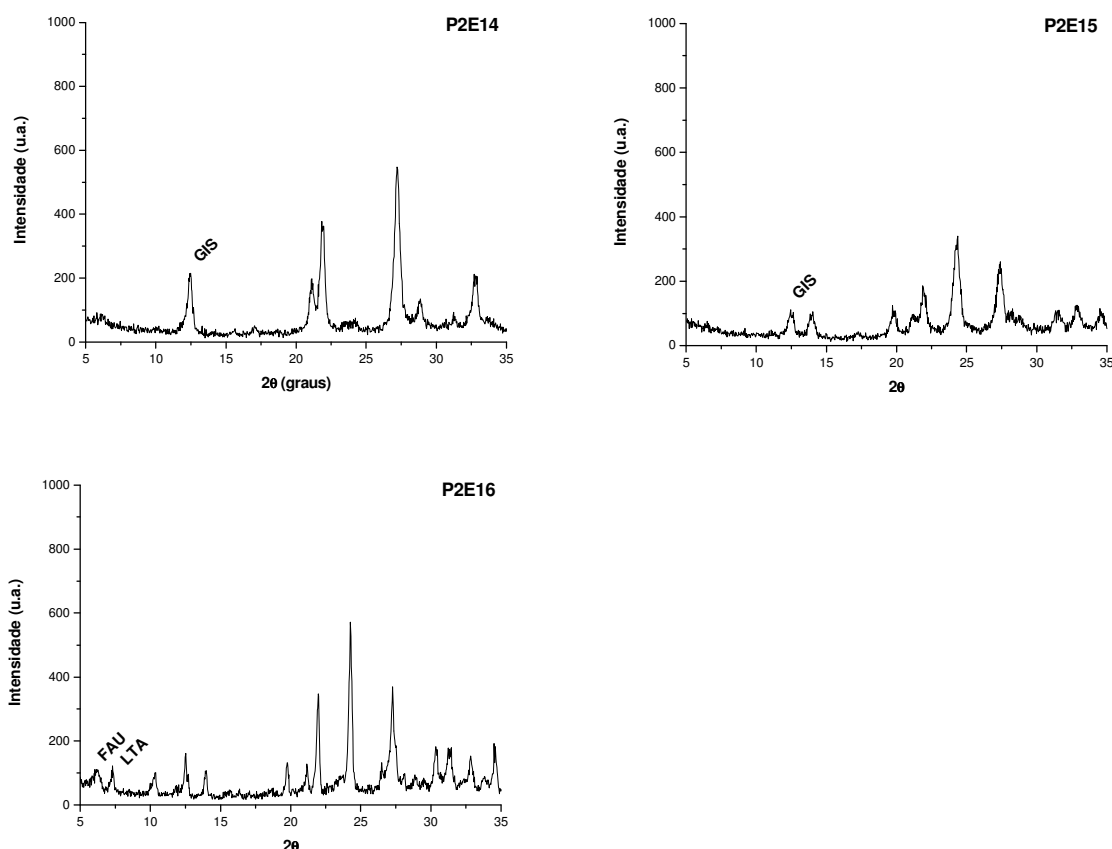


Figura 4.6 – Difratoogramas das amostras cristalinas do segundo planejamento



**Figura 4.6** – Difratogramas das amostras cristalinas do segundo planejamento (continuação)

As mudanças realizadas mostram que o deslocamento do domínio experimental favoreceu a formação da estrutura FAU pura para um dos dezesseis experimentos e mistura das fases LTA e FAU, o que não havia sido possível no primeiro planejamento. O aumento da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  também pode ser um aspecto importante a ser levado em consideração para a formação dessa estrutura.

Neste planejamento houve ainda a formação de duas outras fases nos experimentos P2E14 e P2E15, que estão relacionados à estrutura GIS (NaP1) não pura. Essa estrutura é uma fase de impureza comum na síntese da zeólita do tipo FAU, especialmente sob condições de altas temperaturas de síntese ou longos tempos de cristalização (ZHU, 2009).

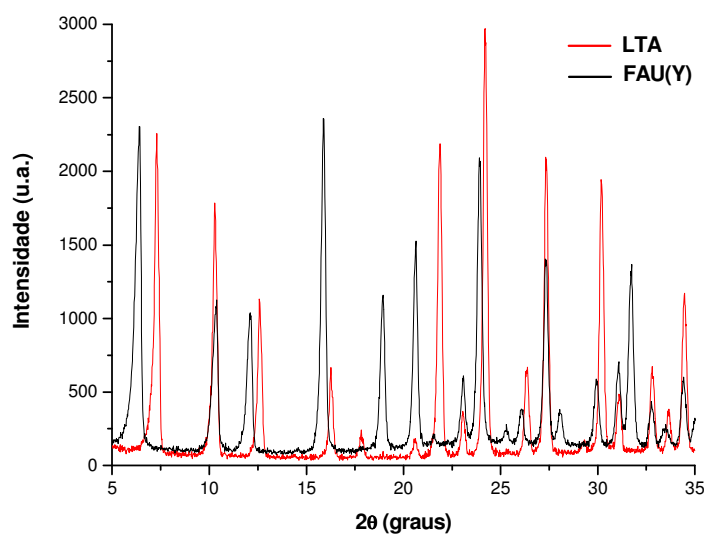
Na Tabela 4.5 é apresentado um resumo dos resultados desse planejamento com suas respectivas condições experimentais.

**Tabela 4.5** – Resultados do segundo planejamento

<b>Exp</b>	<b><math>T_e</math>(°C)</b>	<b><math>t_e</math>(d)</b>	<b><math>T_c</math>(°C)</b>	<b><math>t_c</math>(d)</b>	<b><math>Na_2O/Al_2O_3</math></b>	<b><math>(TMA)_2O/Al_2O_3</math></b>	<b><math>H_2O/Al_2O_3</math></b>	<b>Resultado</b>
1	25	1	90	1	0,06	1,75	350	BC
2	45	1	90	1	0,28	3,5	210	LTA+FAU
3	25	3	90	1	0,28	1,75	210	BC
4	45	3	90	1	0,06	3,5	350	BC
5	25	1	130	1	0,28	3,5	210	LTA+FAU
6	45	1	130	1	0,06	1,75	350	BC
7	25	3	130	1	0,06	3,5	350	FAU
8	45	3	130	1	0,28	1,75	210	LTA+FAU
9	25	1	90	3	0,06	3,5	210	BC
10	45	1	90	3	0,28	1,75	350	BC
11	25	3	90	3	0,28	3,5	350	LTA+FAU
12	45	3	90	3	0,06	1,75	210	BC
13	25	1	130	3	0,28	1,75	350	LTA+FAU
14	45	1	130	3	0,06	3,5	210	GIS
15	25	3	130	3	0,06	1,75	210	GIS
16	45	3	130	3	0,28	3,5	350	LTA+FAU

BC – Baixa Cristalinidade

Com base nos resultados obtidos o estudo foi direcionado para identificar as variáveis que estão exercendo maior influência na formação das fases LTA e FAU. Essa análise foi feita utilizando como resposta a relação entre as intensidades dos picos de difração em  $2\theta \approx 6,19^\circ$  para estrutura FAU, que corresponde ao plano (111) e  $2\theta \approx 7,18^\circ$  para estrutura LTA, que corresponde ao plano (200). Esses picos foram escolhidos pelo fato de serem os que apresentam uma melhor definição da formação de ambas as fases, visto que em ângulos maiores os picos para essas duas estruturas são muito próximos, como pode ser observado na Figura 4.7.



**Figura 4.7** – Padrões de difração para as estruturas FAU e LTA.

A relação de maior interesse para o estudo foi  $FAU/(FAU+LTA)$ , haja vista que no primeiro planejamento a estrutura LTA pura pôde ser obtida. No entanto, a relação  $LTA/(FAU/LTA)$ , foi utilizada para fins de comparação dos contrastes obtidos para as duas estruturas. Na Tabela 4.6 é apresentado o conjunto de valores correspondentes às intensidades dos picos utilizados na resposta para as duas relações.

**Tabela 4.6**– Resposta numérica observada para as amostras cristalinas do segundo planejamento

<b>Amostra</b>	<b><math>I_{FAU}</math></b>	<b><math>I_{LTA}</math></b>	<b><math>I_{FAU}/(I_{FAU} + I_{LTA})</math></b>	<b><math>I_{LTA}/(I_{LTA} + I_{FAU})</math></b>
P2E2	33,10	49,10	0,403	0,597
P2E7	47,44	0	1,000	0
P2E8	63,41	154,66	0,291	0,709
P2E11	64,33	59,80	0,518	0,482
P2E13	114,28	98,58	0,537	0,463
P2E16	55,47	83,41	0,399	0,601



A partir desses dados o contraste de cada variável foi calculado utilizando o mesmo procedimento utilizado no primeiro planejamento. Na Tabela 4.7 são apresentados os resultados desses contrastes e o detalhamento dos cálculos pode ser visto na Tabela 2 do Apêndice C.

**Tabela 4.7** – Contrastes das variáveis no segundo planejamento

<i>Variável</i>	<i>Descrição</i>	<i>Contraste FAU</i>	<i>Contraste LTA</i>
1	Temperatura de envelhecimento	- 0,120	0,120
2	Tempo de envelhecimento	0,159	0,091
3	Temperatura de cristalização	0,163	0,087
4	Tempo de cristalização	- 0,030	0,030
5	Razão Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,144	0,357
6	Razão TMA <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,187	0,063
7	Razão H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,220	0,030

Através da análise desses contrastes é possível verificar que todas as variáveis parecem ser importantes para a formação da FAU, visto que todas possuem valores muito próximos, com exceção do tempo de cristalização, que além de ter um contraste baixo em relação aos outros é negativo. As variáveis que apresentaram contrastes altos e/ou negativos para a formação da estrutura FAU apresentaram contrastes baixos e/ou positivos para a formação da estrutura LTA, e vice versa. Nesse sentido, a discussão dos resultados foi focada na formação de apenas uma das estruturas, a FAU, já que as conclusões para a estrutura LTA podem ser correlacionadas.

De acordo com esse critério, as variáveis que estão exercendo maior influência para formação da estrutura FAU em relação à LTA são: razão H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > razão TMA<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > temperatura de cristalização > tempo de envelhecimento.

Maiores teores de água na mistura reacional estão favorecendo a diluição das espécies em solução como, por exemplo, o teor de Na<sub>2</sub>O, que para o sistema em estudo, pode trazer grandes consequências na determinação das fases. Embora o contraste calculado mostre que maiores teores de Na<sub>2</sub>O estariam favorecendo a formação da estrutura FAU em relação à LTA, estudos realizados por Hu e colaboradores (2009) e Yang e colaboradores (2006), mostraram que o teor de Na<sub>2</sub>O

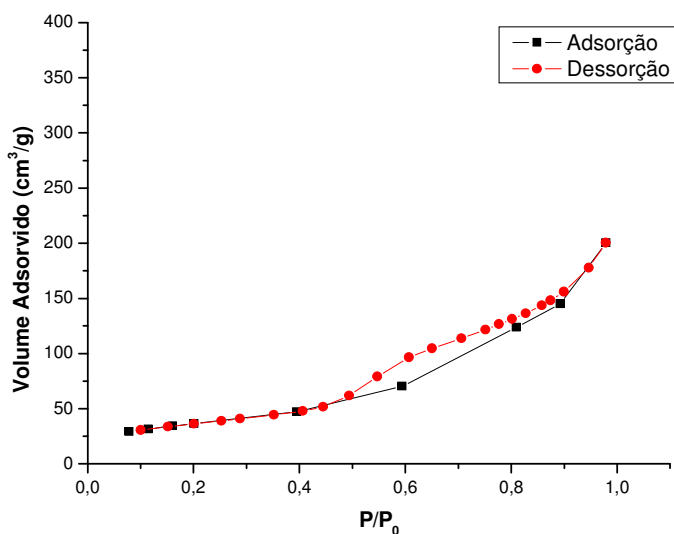
é um dos fatores determinantes na obtenção dessas duas estruturas. Os autores observaram que a formação da estrutura FAU é favorecida em teores baixos de  $\text{Na}_2\text{O}$  em relação à LTA. Além disso, os resultados do primeiro planejamento confirmam que para teores altos de  $\text{Na}_2\text{O}$  só é possível a formação da estrutura LTA.

O cátion  $\text{TMA}^+$  (tetrametilamônio) é normalmente o direcionador orgânico utilizado na síntese das estruturas LTA e FAU (HOLMBERG, 2003; LARLUS, 2006). A utilização desse cátion impõe uma restrição à densidade de carga da estrutura, por ser muito volumoso, ele influencia na distribuição dos átomos de alumínio na rede, resultando em produtos com maior razão Si/Al (CUNDY, 2003). Nesse sentido, pode-se afirmar que maiores teores de  $(\text{TMA})_2\text{O}$  estão favorecendo a formação da estrutura FAU, que possui razão Si/Al maior que a LTA, porque o cátion  $\text{TMA}^+$  está limitando a incorporação de alumínio na rede.

Como relatado no item 2.4.1 do capítulo II, a etapa de envelhecimento promove o aumento da concentração de espécies de sílica e alumina dissolvidas em solução, o que favorece o processo de cristalização da estrutura. Estudos realizados por Fan e colaboradores (2006), mostraram que o tempo de envelhecimento tem uma influência significativa na determinação da fase final, onde longos tempos de envelhecimento favorecem a formação da zeólita FAU, e do contrário, para curtos tempos de envelhecimento, a estrutura LTA é facilitada. Ogura e colaboradores (2003) também observaram que longos tempos de envelhecimento são necessários para formação das unidades de construção da estrutura FAU.

Deve-se destacar também o fato de que a temperatura de envelhecimento e o tempo de cristalização apresentaram contrastes negativos, ou seja, quando houve mudanças dos níveis inferiores para superiores não se observou melhora na cristalinidade da estrutura FAU. Alguns autores observaram que o processo de envelhecimento em temperaturas próximas a ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) favorece o processo de nucleação e cristalização da FAU, por meio da formação de uma maior quantidade de núcleos viáveis (KORUGLU, 2002; GINTER, 1992).

A isoterma de fisissorção para a amostra P2E7, que é o único experimento onde houve a formação de FAU pura, é apresentada na Figura 4.8.



**Figura 4.8** – Isoterma de fisissorção da amostra P2E7

A isoterma de fisissorção para essa amostra apresenta um perfil do tipo III, que é característica de material não poroso. Isso se deve ao fato de que a amostra não foi submetida ao processo de calcinação para remoção do direcionador orgânico, que está ocluindo os poros da estrutura. A formação de histerese na isoterma provavelmente está relacionada à mesoporosidade entre as partículas. O material apresentou uma área externa de 131,98 m<sup>2</sup>/g, que é comparável aos valores de área externa obtidos para zeólitas com cristais nanométricos (SONG, 2005.a). O diâmetro de partícula estimado por esse valor de área externa foi de aproximadamente 31 nm.

### 4.3 TERCEIRO PLANEJAMENTO

Com base nas considerações que foram feitas a partir dos resultados obtidos no segundo planejamento foram realizadas modificações nos níveis das seguintes variáveis:

- Fixação da temperatura de envelhecimento em 25 °C, visto que essa variável apresentou um efeito negativo na formação da estrutura FAU em relação à LTA;

- Aumento do nível inferior da temperatura de cristalização de 90°C para 110°C, objetivando favorecer a formação de estruturas cristalinas, visto que em quase todos os experimentos onde não houve a cristalização de nenhuma das fases, a temperatura estava no nível inferior. Esse valor foi escolhido por se tratar de um valor médio entre as temperaturas utilizadas, com a finalidade de não fugir do domínio experimental em estudo;
- Aumento do nível inferior da razão  $\text{TMA}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 1,75 para 2,6, que também é um valor médio dos teores utilizados nos planejamentos anteriores, já que na maioria dos ensaios do conjunto de experimentos com baixa cristalinidade ela estava no nível baixo.
- Aumento do nível inferior da razão  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 0,06 para 0,09, pois a maioria dos experimentos com baixa cristalinidade também podem ser relacionados ao nível inferior dessa variável, e a diminuição do nível superior de 0,28 para 0,18, pois mesmo depois das mudanças realizadas do primeiro para o segundo planejamento ele ainda parece estar alto para a formação da estrutura FAU.

Na Tabela 4.8 são ilustradas as variáveis em estudo para esse planejamento e os valores de seus respectivos níveis.

**Tabela 4.8** – Descrição das variáveis e seus níveis utilizados no terceiro planejamento

<i>Variáveis</i>	<i>Descrição</i>	<i>Níveis</i>	
		<i>-1</i>	<i>1</i>
$t_e$ (dias)	Tempo de envelhecimento	1	3
$T_c$ (°C)	Temperatura de cristalização	110	130
$t_c$ (dias)	Tempo de cristalização	1	3
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Razão molar	0,09	0,18
$(\text{TMA})_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Razão molar	2,6	3,5
$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Razão molar	210	350

Os difratogramas de raios X das amostras obtidas nesse planejamento são mostrados na Figura 4.9.

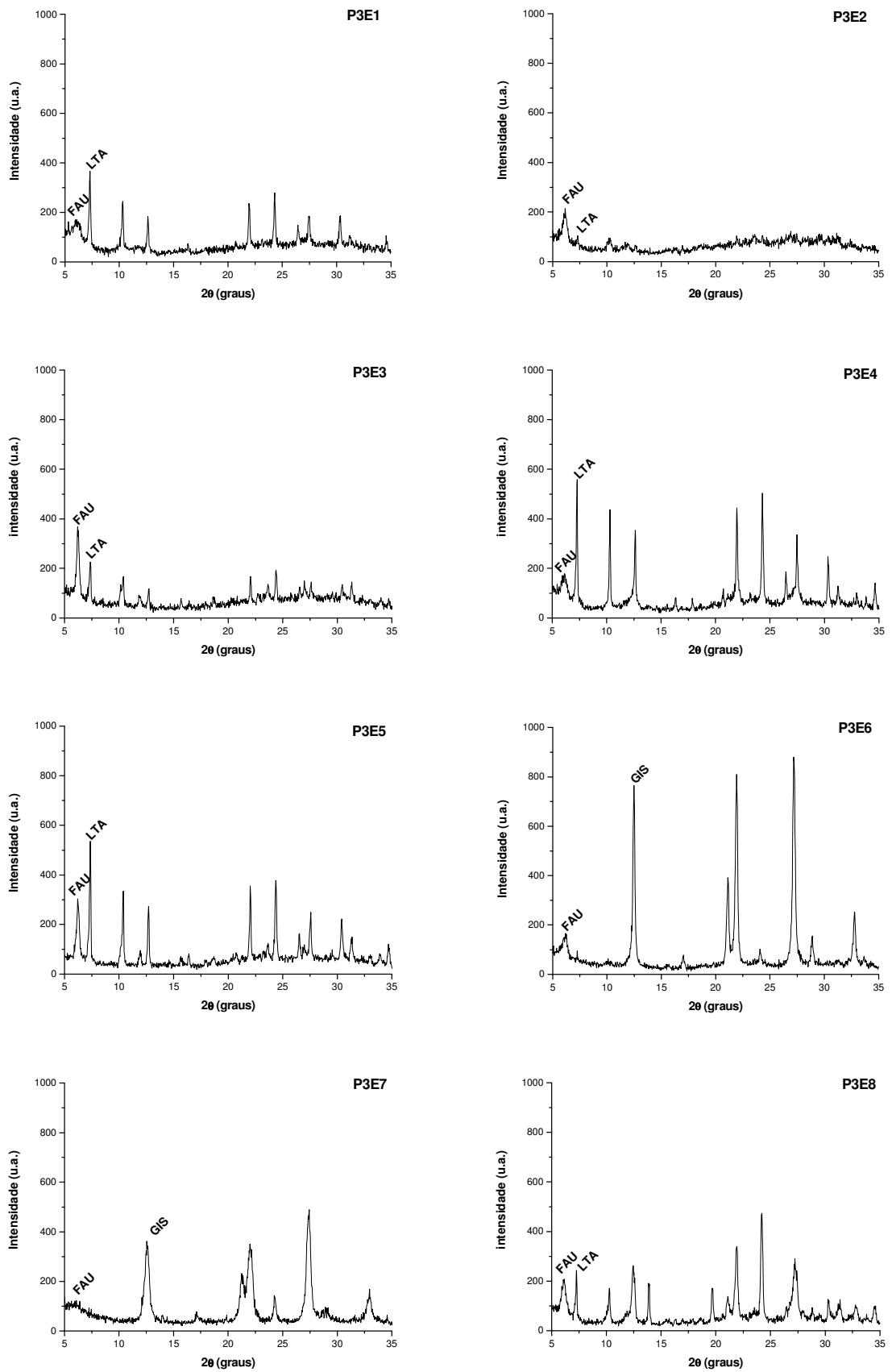


Figura 4.9 – Difratomogramas das amostras sintetizadas no terceiro planejamento.

As mudanças nos valores dos níveis das variáveis provocaram resultados satisfatórios neste planejamento, principalmente no que se refere à formação de estruturas cristalinas em todos os experimentos. É importante observar que no segundo planejamento a maioria dos experimentos com baixa cristalinidade podiam ser associados, principalmente com as variáveis, temperatura de cristalização e as razões  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TMA}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Na Tabela 4.9 têm-se os resultados do terceiro planejamento com suas respectivas condições de síntese.

**Tabela 4.9** – Resultados do terceiro planejamento

<i>Exp</i>	<i>t<sub>e</sub>(d)</i>	<i>T<sub>c</sub>(°C)</i>	<i>t<sub>c</sub>(d)</i>	<i>Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>(TMA)<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Resultado</i>
1	1	110	1	0,18	3,5	210	LTA+FAU
2	3	110	1	0,09	3,5	350	LTA+FAU
3	1	130	1	0,09	2,6	350	LTA+FAU
4	3	130	1	0,18	2,6	210	LTA+FAU
5	1	110	3	0,18	2,6	350	LTA+FAU
6	3	110	3	0,09	2,6	210	GIS+FAU
7	1	130	3	0,09	3,5	210	GIS+FAU
8	3	130	3	0,18	3,5	350	LTA+FAU

Os efeitos das variáveis foram calculados partindo das mesmas relações utilizadas no segundo planejamento. Esses resultados são mostrados na Tabela 4.10 e o detalhamento dos cálculos pode ser visto na Tabela 3 do Apêndice C.

**Tabela 4.10** – Contrastes das variáveis no terceiro planejamento

<i>Variáveis</i>	<i>Descrição</i>	<i>Contraste FAU</i>	<i>Contraste LTA</i>
1	Tempo de envelhecimento	0,038	-0,038
2	Temperatura de cristalização	- 0,015	0,014
3	Tempo de cristalização	- 0,246	-0,254
4	Razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	- 0,067	0,567
5	Razão $\text{TMA}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,053	-0,052
6	Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,444	0,056

Através dos resultados obtidos observa-se que as variáveis mais significativas para obtenção da estrutura FAU em relação à LTA para esse planejamento, foram a razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , o tempo de cristalização e a razão  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . As variáveis tempo de envelhecimento e razão  $(\text{TMA})_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  continuam com a mesma tendência do segundo planejamento, o que reforça as observações realizadas.

Da mesma forma que no segundo planejamento, a razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  foi a variável mais significativa, e no caso deste planejamento, esse efeito ainda foi mais pronunciado. Novamente isso pode estar relacionado à diluição do teor de  $\text{Na}_2\text{O}$ , levando em consideração que nesse planejamento temos 50% de  $\text{Na}_2\text{O}$  para o nível inferior dessa variável, em relação ao segundo planejamento, o que poderia ter tornado o contraste dessa variável ainda mais pronunciado para esse planejamento. Essa ideia é coerente quando observamos que o contraste desta variável é pequeno em relação à formação da estrutura LTA, indicando que menores teores de água favorecem a concentração de  $\text{Na}_2\text{O}$  na mistura reacional, o que facilita a formação dessa estrutura.

A razão  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentou o terceiro maior contraste para esse planejamento, no entanto ele é negativo, ou seja, a mudança do nível inferior (0,09) para superior (0,18) não está favorecendo a formação da estrutura FAU, o que está de acordo com os resultados reportados na literatura (HU et al, 2009; YANG et al, 2006; FAN, 2006) e com o contraste observado para a estrutura LTA.

Com as alterações realizadas nesse planejamento, a temperatura de cristalização que no segundo planejamento tinha o terceiro maior contraste positivo, passou a ser a variável menos significativa e com um contraste negativo, indicando que os níveis utilizados nesse planejamento não estão promovendo mudanças significativas na determinação das fases.

O tempo de cristalização passou da variável menos significativa no segundo planejamento para a segunda mais importante nesse planejamento, com relação à formação de ambas as estruturas. Comparando os dois planejamentos, pode-se sugerir que o aumento do nível inferior da temperatura de cristalização de  $90^\circ\text{C}$  para  $110^\circ\text{C}$ , provocou mudanças significativas na cinética de cristalização das estruturas. É importante observar que nesse planejamento o tempo de cristalização possui o mesmo efeito para as duas estruturas, mostrando que essa variável é bastante significativa para ambas as estruturas.

Outro aspecto importante a ser observado é que com os resultados desse planejamento pode-se verificar que em sua grande maioria, os experimentos com baixa cristalinidade do planejamento anterior, provavelmente estavam relacionados com o nível inferior da temperatura de cristalização e não com o nível inferior do teor de Na<sub>2</sub>O. Mesmo obtendo materiais cristalinos ainda não foi possível explorar o domínio experimental onde haja somente a formação da estrutura FAU, indicando que os teores de Na<sub>2</sub>O utilizados até agora, ainda são altos para as condições do sistema utilizado, reafirmando assim, o efeito que essa variável apresentou nesse planejamento.

#### 4.4 QUARTO PLANEJAMENTO

No intuito de verificar a possibilidade de formação da estrutura FAU pura, foi realizado um novo planejamento onde a principal mudança realizada foi nos níveis da variável razão Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As demais variáveis permaneceram iguais ao terceiro planejamento. Com base nos dados da literatura citados até o momento, a razão Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é uma das variáveis mais decisivas para determinação das estruturas FAU e LTA, por isso essa variável foi o foco desse planejamento.

Na Tabela 4.11 são apresentadas as variáveis e seus níveis utilizados para esse planejamento.

**Tabela 4.11** – Descrição das variáveis e seus níveis utilizados no quarto planejamento

<i>Variáveis</i>	<i>Descrição</i>	<i>Níveis</i>	
		<i>-1</i>	<i>1</i>
t <sub>e</sub> (dias)	Tempo de envelhecimento	1	3
T <sub>c</sub> (°C)	Temperatura de cristalização	110	130
t <sub>c</sub> (dias)	Tempo de cristalização	1	3
Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Razão molar	0,03	0,06
(TMA) <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Razão molar	2,6	3,5
H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Razão molar	210	350

Na Figura 4.10 são apresentados os difratogramas das amostras sintetizadas neste planejamento.



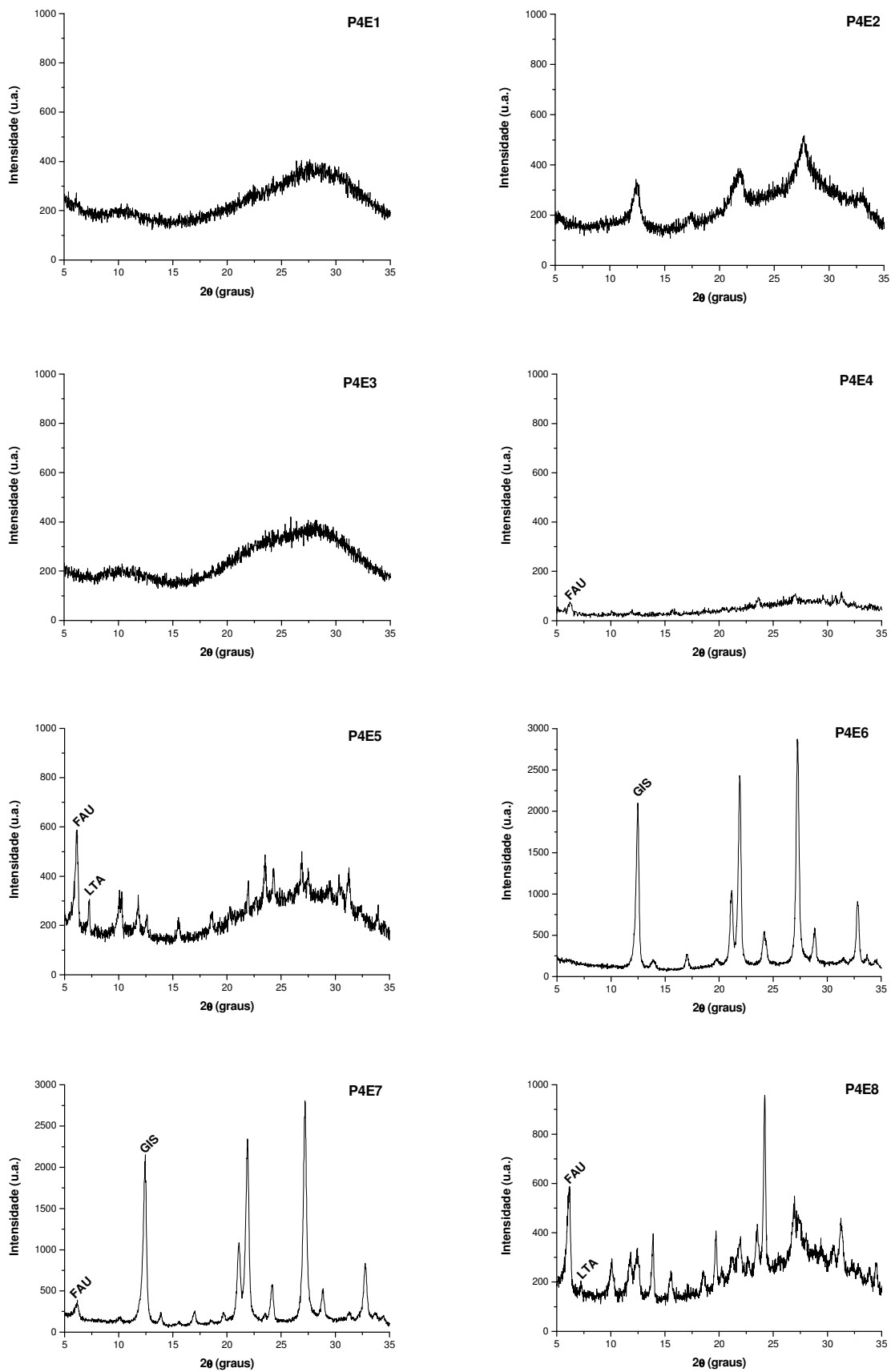


Figura 4.10 – Difratoigramas das amostras sintetizadas no quarto planejamento.

Na Tabela 4.12 são apresentados os resultados obtidos neste planejamento e suas respectivas condições de síntese.

**Tabela 4.12** – Resultados do quarto planejamento

<i>Exp</i>	<i>t<sub>e</sub>(d)</i>	<i>T<sub>c</sub>(°C)</i>	<i>t<sub>c</sub>(d)</i>	<i>Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>(TMA)<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Resultado</i>
1	1	110	1	0,06	3,5	210	BC
2	3	110	1	0,03	3,5	350	NI
3	1	130	1	0,03	2,6	350	BC
4	3	130	1	0,06	2,6	210	FAU
5	1	110	3	0,06	2,6	350	FAU+LTA
6	3	110	3	0,03	2,6	210	GIS
7	1	130	3	0,03	3,5	210	GIS+FAU
8	3	130	3	0,06	3,5	350	FAU+LTA

NI – Não identificado

Analisando os resultados mostrados na Tabela 4.11 podemos verificar que os materiais de baixa cristalinidade e a formação da estrutura GIS podem ser associados ao nível inferior da razão  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Através dos resultados obtidos nesse planejamento tornou-se inviável a obtenção de uma resposta numérica para fins de determinação dos contrastes das variáveis. O que se pode concluir para esse planejamento é que para as condições em estudo a utilização de teores tão baixos de  $\text{Na}_2\text{O}$  provavelmente não está sendo suficiente para promover a organização da estrutura, indicando que para este sistema essa razão é inviável.

A isoterma de fisissorção para a amostra P4E4, que embora ainda contenha material não cristalizado, trata-se de uma estrutura FAU pura, é mostrada na Figura 4.11.

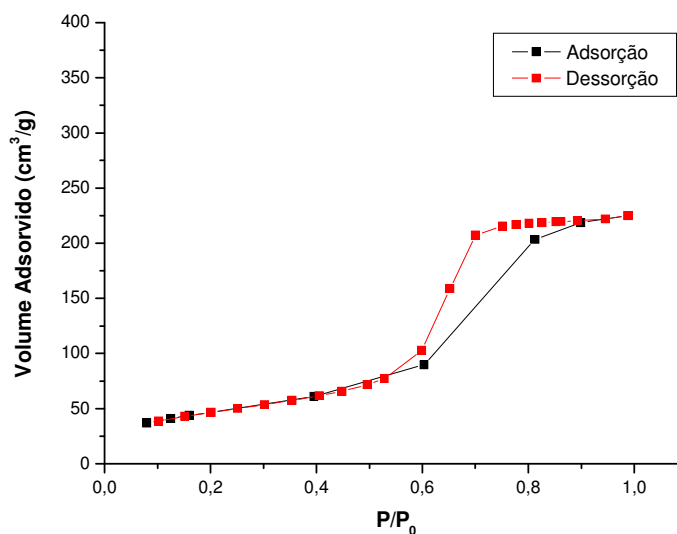


Figura 4.11 – Isoterma de fisissorção da amostra P4E4

A isoterma dessa amostra também possui perfil de tipo III, a formação de histerese provavelmente está relacionada com a mesoporosidade entre cristais. O material apresentou área externa de 171,97 m<sup>2</sup>/g e o tamanho de partícula estimado por esse valor foi de aproximadamente 24 nm.

#### 4.5 QUINTO PLANEJAMENTO

Baseado nos resultados obtidos nos planejamentos anteriores verificou-se que a melhor condição para obter a estrutura FAU pura, concentra-se nos níveis superiores do tempo de envelhecimento e temperatura de cristalização. Nesse sentido, foi realizado um planejamento onde os níveis do tempo de envelhecimento foram aumentados de 1 e 3 dias para 4 e 5 dias, visto que essa variável se mostrou importante na determinação das fases e também para tentar eliminar a presença de material não cristalizados nos experimentos onde houve a formação de mistura de fases e da estrutura FAU. O nível superior do tempo de cristalização passou de 3 para 2 dias, já que segundo a resposta utilizada no terceiro planejamento, isso poderia favorecer a formação da estrutura FAU e levando em consideração que para

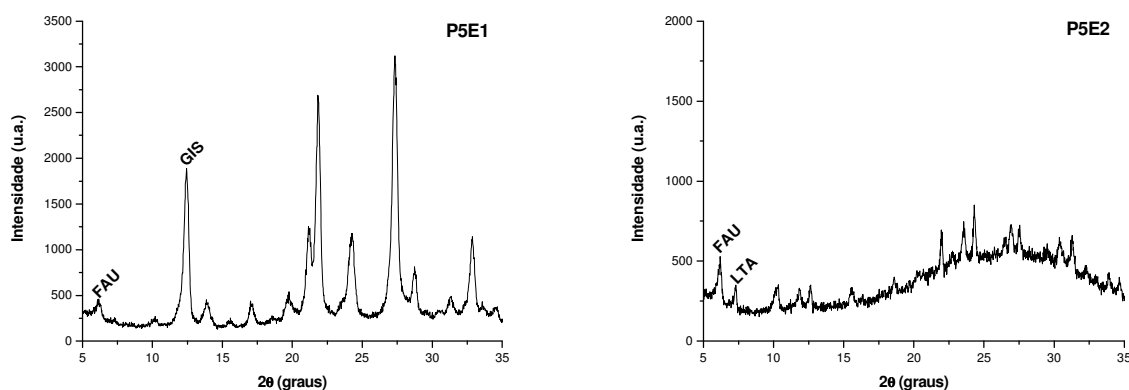
os dois experimentos dos planejamentos anteriores onde houve a formação desta estrutura, o tempo de cristalização foi de 1 dia.

A temperatura de cristalização foi fixada em 130°C e a razão  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  foi fixada em 0,06. Ambos os valores foram escolhidos com base nas melhores condições onde houve a formação da FAU pura no terceiro e quarto planejamentos. As razões  $(\text{TMA})_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  foram as mesmas utilizadas no terceiro planejamento. As variáveis e seus níveis utilizados para esse planejamento são apresentados na Tabela 4.13.

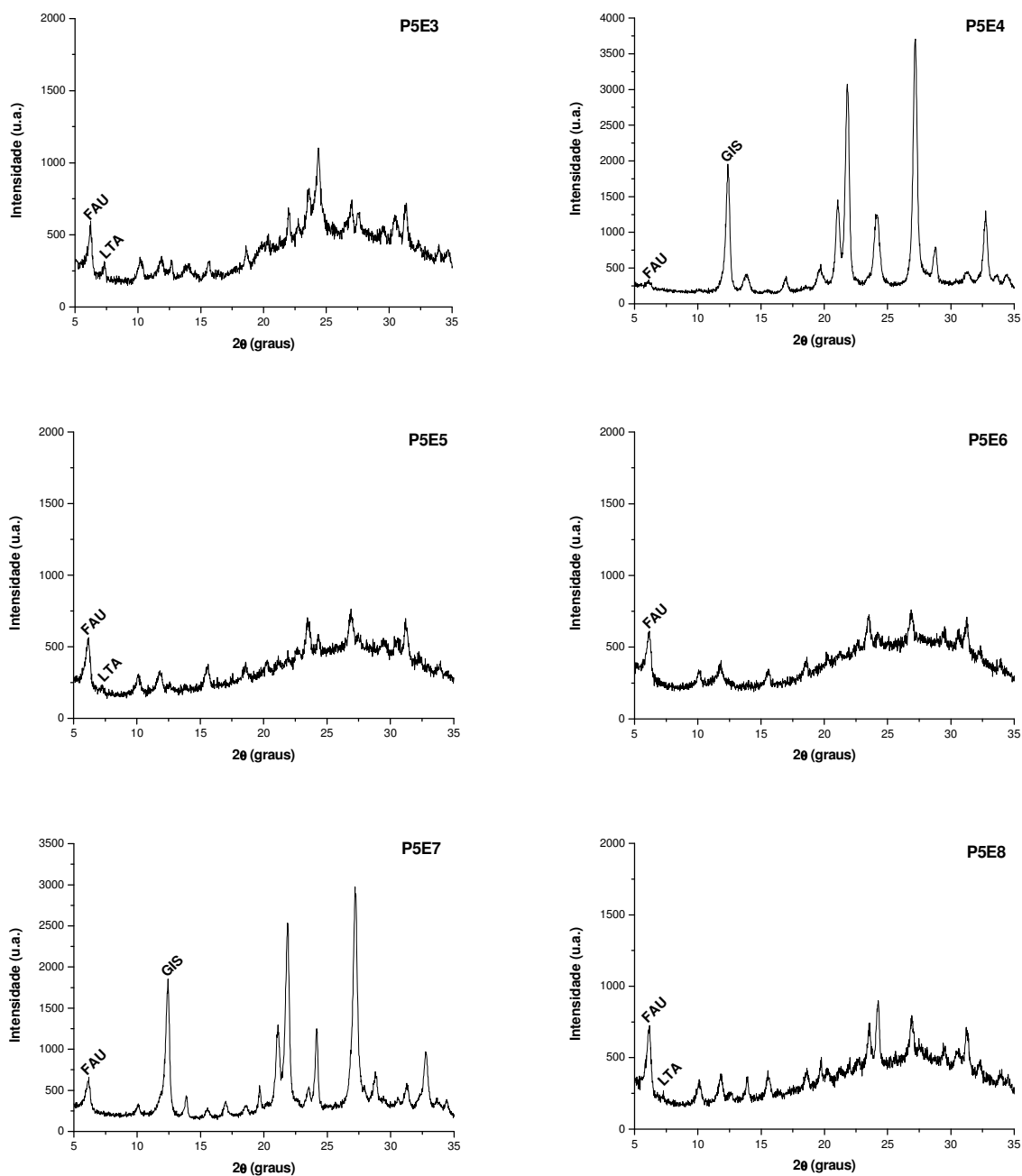
**Tabela 4.13** – Descrição das variáveis e seus níveis utilizados no quinto planejamento

<i>Variáveis</i>	<i>Descrição</i>	<i>Níveis</i>	
		<i>-1</i>	<i>1</i>
$t_e$ (dias)	Tempo de envelhecimento	4	5
$t_c$ (dias)	Tempo de cristalização	1	2
$(\text{TMA})_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Razão molar	2,6	3,5
$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Razão molar	210	350

Na Figura 4.12 são apresentados os difratogramas obtidos para esse planejamento.



**Figura 4.12** – Difratogramas das amostras sintetizadas no quinto planejamento.



**Figura 4.12** – Difratogramas das amostras sintetizadas no quinto planejamento (continuação).

Na Tabela 4.14 são mostrados os resultados obtidos nesse planejamento com suas respectivas condições de síntese, onde é possível observar que mesmo depois das mudanças realizadas só foi possível obter a estrutura FAU pura em um dos oito experimentos.

**Tabela 4.14** – Resultados do quinto planejamento

<i>Exp</i>	<i>t<sub>e</sub>(d)</i>	<i>t<sub>c</sub>(d)</i>	<i>(TMA)<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Resultado</i>
1	4	1	2,6	210	FAU+GIS
2	5	1	2,6	350	FAU+LTA
3	4	2	2,6	350	FAU+LTA
4	5	2	2,6	210	FAU+GIS
5	4	1	3,5	350	FAU+LTA
6	5	1	3,5	210	FAU
7	4	2	3,5	210	FAU+GIS
8	5	2	3,5	350	FAU+LTA

Utilizando a mesma resposta do terceiro planejamento foi realizado o cálculo dos contrastes para essas variáveis. É importante destacar que para os experimentos onde houve a mistura de fases FAU e GIS a resposta atribuída foi zero, já que na relação da resposta utilizada só estão envolvidos os picos das estruturas FAU e LTA. Os resultados são mostrados na Tabela 4.15 e o detalhamento dos cálculos é mostrado na Tabela 4 do Apêndice C.

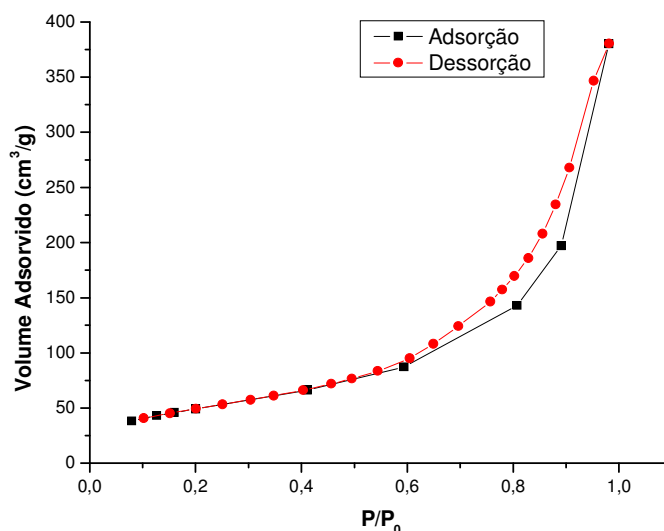
**Tabela 4.15** – Efeitos das variáveis no quinto planejamento

<i>Variáveis</i>	<i>Descrição</i>	<i>Contraste</i>
1	Tempo de envelhecimento	0,228
2	Tempo de cristalização	-0,233
3	Razão TMA <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,322
4	Razão H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,530

As tendências dos contrastes obtidos nesse planejamento foram bastante similares às observadas no terceiro planejamento, o que reafirma as observações feitas até agora. O aumento do tempo de envelhecimento mostrou uma melhora considerável na relação entre os picos das estruturas FAU e LTA, quando comparados ao terceiro planejamento, visto que nos experimentos P5E5 e P5E8 a presença da fase LTA é bastante sutil, mostrando assim a importância da etapa de envelhecimento na determinação das fases.

A partir dos resultados desse planejamento pode-se observar que as quatro variáveis em estudo são significativas para obtenção da estrutura FAU. A fixação da razão  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  em 0,06 mostrou-se ser uma condição suficiente para a formação da estrutura FAU, no entanto, os tempos de cristalização e envelhecimento ainda devem ser mais bem investigados.

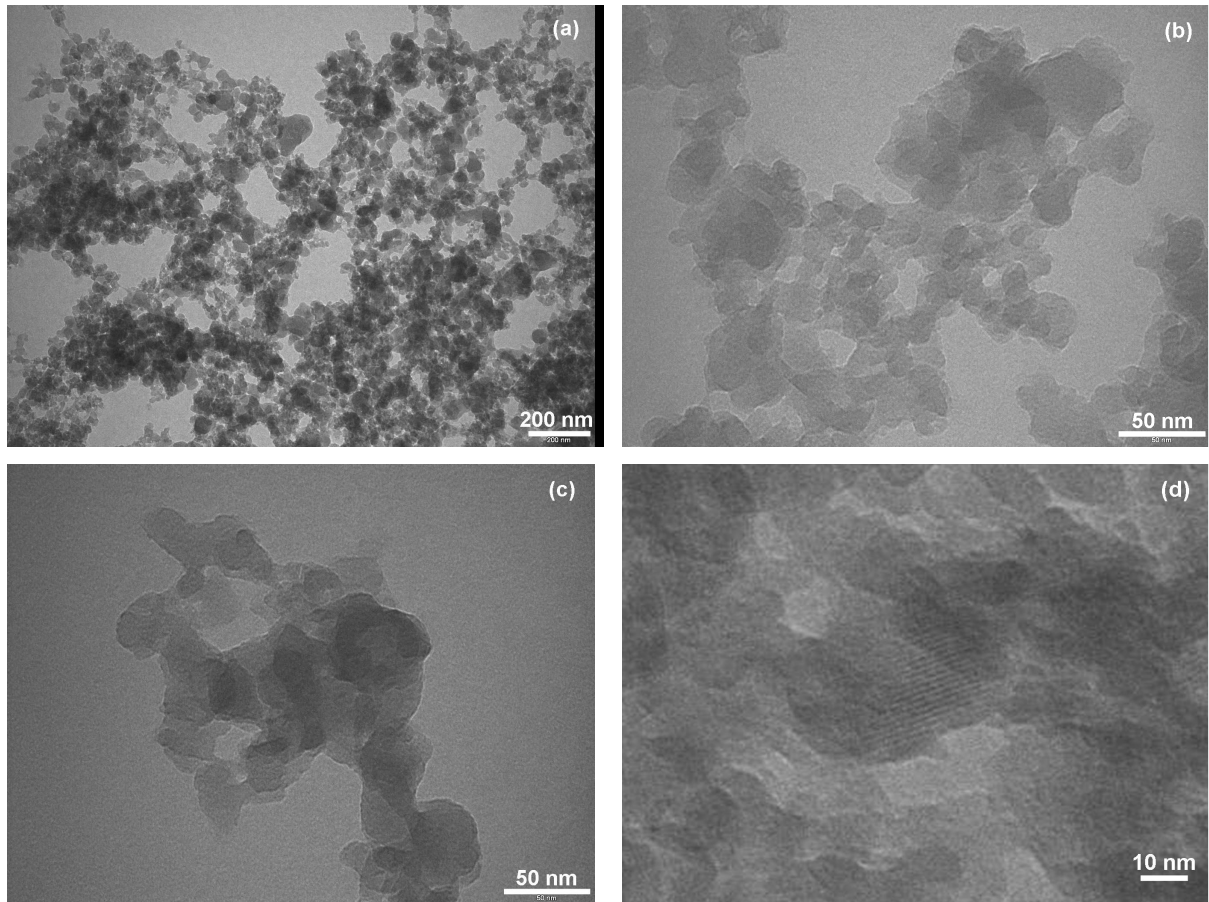
Na Figura 4.13 é mostrada a isoterma de fisissorção para a amostra P5E6.



**Figura 4.13** – Isoterma de fisissorção da amostra P5E6

Assim como as anteriores, a isoterma apresenta um perfil tipo III, característica de materiais não porosos e com formação de histerese, provavelmente devido a mesoporidade entre partículas. A amostra apresentou área externa de  $182,7 \text{ m}^2/\text{g}$  e o tamanho de partícula obtido por esse valor foi de 22 nm.

Na Figura 4.14 são mostradas as micrografias da amostra P5E6.



**Figura 4.14** – MET da amostra P5E6.

A partir das micrografias mostradas acima podemos observar que não são evidenciadas a presença de cristais. As partículas sem morfologia definida podem ser atribuídas à presença de material amorfo, o que também pode ser observado na difração de raios X. A presença de material cristalizado foi pouco evidenciada pela presença de planos de difração como mostrado na micrografia (d), no entanto a presença desse material não foi representativa para a amostra.



## CAPÍTULO V

### 5. CONCLUSÕES

Através das condições utilizadas neste trabalho foi possível realizar síntese de zeólitas que incluem as estruturas LTA, FAU e GIS puras e com mistura de fases entre si.

A estrutura LTA pura foi obtida para razões  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  acima de 0,2 quando a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de mistura reacional foi de 3,5. Aumentando a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  para 5,0, misturas das fases FAU e LTA são obtidas para uma ampla faixa de razões  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,06 – 0,28). Para razões  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  mais baixas (0,03) há a formação da estrutura GIS ou a presença de material de baixa cristalinidade. A estrutura FAU pôde ser obtida pura para razões  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 0,06 em condições particulares: temperatura de cristalização de 130 °C e tempos de envelhecimento de 3 ou 5 dias, no entanto essa amostra ainda apresentou grande quantidade de material não cristalizado.

O aumento da temperatura inferior de cristalização de 90 °C para 110 °C influenciou fortemente o processo de formação de estruturas cristalinas. Para o primeiro e segundo planejamentos, onde houve a presença de material de baixa cristalinidade, os experimentos podiam ser associados à utilização da temperatura de 90 °. O aumento dessa temperatura para 110 ° propiciou a formação de estruturas cristalinas na maioria dos experimentos dos planejamentos posteriores.

As razões  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $(\text{TMA})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mostraram-se as variáveis que exerceram maior influência sobre a resposta da estrutura FAU, mostrando que a determinação das fases parece estar mais fortemente governada pelos fatores químicos que os físicos. Quando a razão  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  é de 0,06 a estrutura faujasita pura pode ser obtida em ambos os níveis das razões  $(\text{TMA})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , mostrando-se ser o teor ótimo para formação dessa estrutura, nas condições até então estudadas.

Os tempos de envelhecimento e cristalização são as variáveis físicas que exerceram maior influência na seletividade das fases. Os resultados mostraram uma forte tendência para obtenção da zeólita com estrutura FAU em altos tempos de envelhecimento (5 dias) e baixos tempos de cristalização (1 dia).

Análises de fisissorção de nitrogênio mostraram que os experimentos onde houve a formação da estrutura FAU pura apresentaram elevadas áreas superficiais. A estimativa do diâmetro de cristalito a partir dos dados de área externa revela a presença de cristais em torno de 20 nm. No entanto, análises por microscopia eletrônica de transmissão não evidenciaram a presença cristais com morfologia definida.

A metodologia do planejamento de experimentos forneceu informações importantes para definir as diretrizes a serem tomadas durante a execução dos experimentos. No entanto a sensibilidade do sistema em estudo não possibilitou a identificação de uma região ótima para obtenção da estrutura FAU pura, já que a formação desta estrutura pura só foi possível em experimentos isolados em alguns dos planejamentos.

## **CAPÍTULO VI**

### **6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Tentar otimizar as condições de síntese para a zeólita com estrutura LTA utilizando as informações obtidas no primeiro planejamento.

Realizar medidas de fisissorção de nitrogênio das amostras onde foi obtido material puro após calcinação, para verificar volume de microporos.

Fazer uma curva de cristalização usando a composição para qual foi possível obter a estrutura FAU pura para determinar o tempo ótimo onde não haja a presença de material não cristalizado.

## 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**, v. 75, p. 41-49, 2004.

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

ALIVASATOS, A. P. Nanocrystals: building blocks for modern materials design. **Endeavour**, v. 22, n. 2, p. 56-60, 1997.

BAERLOCHER, Ch.; MEIER, W. M.; OLSON, D. H. **Atlas of zeolite framework types**. Elsevier, 2001.

BARRER, R. M. **Hydrothermal chemistry of zeólitas**. London: Academic Press, 1982. 360 p.

BARSI, F. V. **Isomerização do n-heptano sobre catalisadores bifuncionais Pt-Ni suportados nas zeólitas BEA e FAU**. Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos – SP, 2009.

BO, W.; HONGZHU, M. Factors affecting the synthesis of micro-sized NaY zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 35, p. 131-136, 1998.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis and model building**. New York: John Wiley & Sons, 1978. 653 p.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.

BRECK, D. W. **Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1984. 771 p.

BURDA, C.; CHEN, X.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Chemistry and properties of different shapes. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 4, p. 1025-1102, 2005.

BUSCA, G. Acid catalysts in industrial hydrocarbon chemistry. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 11, p. 5366-5410, 2007.

COCHRAN, W. G.; COX, G. M. **Experimental designs**. New York: John Wiley & Sons, 2<sup>a</sup> ed. 1992. 611 p.

COX, P. A.; CASCI, J. L.; STEVENS, A. P. Molecular modeling of templated zeolite synthesis. **Faraday Discussion**, v. 106, p. 473-487, 1997.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. Cox. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, p. 1-78, 2005.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeólitas: history and development from the earliest days to the present time. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 3, p. 663-701, 2003.

DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. Zeolite and molecular sieve synthesis. **Chemistry of Materials**, v. 4, n. 4, p. 756-768, 1992.

DING, L.; ZHENG, Y. Nanocrystalline zeolite beta: the effect of template agent on crystal size. **Materials Research Bulletin**, v. 42, p. 584-590, 2007.

FAN, W.; MOROZUMI, K.; KIMURA, R.; YOKOI, T.; OKUBO, T. Synthesis of nanometer-sized sodalite without adding organic additives. **Langmuir**, v. 24, n. 13, p. 6952-6958, 2008.

FLANIGEN, E. M.; RABO, J. A. Newsbrief. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 47, p. 119-126, 2001.

GIANNETTO, G. E. **Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales**. Caracas: Editorial Innovacion Tecnologica, 170 f., 1989.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. 221 p.

HOLMBERG, B. A.; WANG, H.; NORBECK, J. M.; YANG, Y. Controlling size and yield of zeolite Y nanocrystals using tetramethylammonium bromide. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 59, p. 13-28, 2003.

HU, L.; XIE, S.; WANG, Q.; LIU, S.; XU, L. Phase selection controlled by sodium ions in the synthesis of FAU/LTA composite zeolite. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 10, 015001 (8 pp), 2009.

JACOBSEN, H. J.; MADSEN, C.; JANSSENS, T. V. W. JAKOBSEN, H. J.; SKIBSTED, J. Zeolites by confined space synthesis characterization of the acid sites in nanosized ZSM-5 by ammonia desorption and  $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$ -MAS NMR spectroscopy. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 39, p. 393-401, 2000.

JAWUR, S. S. Química de zeólitas e catálise. **Química Nova**, p. 99-105, 1985.

JIA, C.-J.; LIU, Y.; SCHMIDT, W.; LU, A.-H.; SCHÜTH, F. Small-sized HZSM-5 zeolite as highly active catalyst for gas phase dehydration of glycerol to acrolein. **Journal of Catalysis**, v. 269, p. 71-79, 2010.

KANTAM, M. L.; RAO, B. P. C.; CHOUDARY, B. M.; RAO, K. K.; SREEDHAR, B.; IWASAWA, Y.; SASAKI, T. Synthesis of nanocrystalline zeolite beta in supercritical fluids, characterization and catalytic activity. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 252, p. 76-84, 2006.

KARAMI, D.; RAHONI, S. Synthesis of pure zeolite Y using soluble silicate, a two-level factorial experimental design. **Chemical Engineering and Processing**, v. 48, p. 1288-1292, 2009.

KATSUKI, H.; FURUTA, S. Microwave versus conventional-hydrothermal synthesis of NaY zeolite. **Journal of Porous Materials**, v. 8, p. 5-12, 2001.

KECHT, J.; MIHAILOVA, B.; KARAGHIOSOFF, K.; MINTOVA, S.; BEIN, T. Nanosized gismondine grown in colloidal precursor solutions. **Langmuir**, v. 20, n. 13, p. 5271-5276, 2004.

KIM, Y. C.; JEONG, J. Y.; HWANG, J. Y.; KIM, S. D.; KIM, W. J. Influencing factors on rapid crystallization of high silica nano-sized zeolite Y without organic template under atmospheric pressure. **Journal of Porous Materials**, v. 16, p. 299-306, 2009.

KÖROGLU, H. J.; SARIOGLAN, A.; TATLIER, M.; ERDEM-SENATALAR, A.; SAVASCI, O. T. Effects of low-temperature gel aging on the synthesis of zeolite Y at different alkalinities. **Journal of Crystal Growth**, v. 241, p. 481-488, 2002.

LARLUS, O.; MINTOVA, S.; BEIN, T. Environmental synthesis of nanosized zeolites with high yield and monomodal particle size distribution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 96, p. 405-412, 2006.

LARSEN, S. C. Nanocrystalline zeolites and zeolite structures: synthesis, characterization and applications. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 50, p. 18464-18474, 2007.

LI, Q.; CREASER, D.; STERTE, J. An investigation of the nucleation/crystallization kinetics of nanosized colloidal faujasita zeolites. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 3, p. 1319-1324, 2002.

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**, v. 43, p. 51-59, 2001.

LIMA, P. M. **Isomerização do n-hexano sobre catalisadores Pt-Ni suportados na zeólita H-BEA nanocristalina**. Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos – SP, 2008.

LUNDSTEDT, T.; SEIFERT, E.; ABRAMO, L.; THELIN, B.; NYSTRÖM, A.; PETTERSEN, J.; BERGMAN, R. Experimental design and optimization. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 42 p. 3-40, 1998.

LUZ, A. B. **Zeólitas**: propriedades e usos industriais. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, Série Tecnologia Mineral, 1995. 35p.

MADSEN, C.; JACOBSEN, C. J. H. Nanosized zeolite crystals-convenient control of crystal size distribution by confined space synthesis. **Chemical Communication**, p. 673-674, 1999.

MAJANO, G.; MINTOVA, S.; OVSITSER, O.; MIHAILOVA, B.; BEIN, T. Zeolite Beta nanosized assemblies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 80, p. 227-235, 2005.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 358-364, 2006.

MINTOVA, S.; OLSON, N. H.; BEIN, T. Electron microscopy reveals the nucleation mechanism of zeolite Y from precursor colloids. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 38, p. 3201-3204, 1999.

MINTOVA, S.; OLSON, N. H.; VALTCHEV, V.; BEIN, T. Mechanism of zeolite A nanocrystal growth from colloids at room temperature. **Science**, v. 283, p. 958-960, 1999.

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**, v. 55, p. 171-179, 2002.



MINTOVA, S.; VALTCHEV, V.; BEIN, T. Formation of colloidal molecular sieves: influence of silica precursor. **Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects**, v. 127, p. 153-157, 2003.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 5<sup>a</sup> ed. New York: John Wiley, 2001. 699p.

MORALES-PACHECO, P.; ALVAREZ-RAMIREZ, F.; DEL ANGEL, P.; BUCIO, L.; DOMINGUEZ, J. M. Synthesis and structural properties of zeolytic nanocrystals I. MFI type zeolites. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 6, p. 2368-2378, 2007.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova** v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. SP: Editora da UNICAMP, 2<sup>a</sup> ed, 1996.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 3<sup>a</sup> ed. Campinas: UNICAMP, 2007. 480 p.

NIKOLAKIS, V.; VLACHO, D. G.; TSAPATSI, M. Modeling of zeolite crystallization: the role of gel microstructure. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 21, p. 337-346, 1998.

OGURA, M.; KAWAZU, Y.; TAKAHASHI, H.; OKUBO, T. Aluminosilicate species in the hydrogel phases formed during the aging process for the crystallization of FAU zeolite. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 13, p. 2661-2667, 2003.

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.

PETUSHKOV, A.; INTRA, J.; GRAHAM, J. B.; LARSEN, S. C.; SALEM, A. K. Effect of crystal size and surface functionalization on the cytotoxicity of silicalita-1 nanoparticles. **Chemical Research in Toxicology**, v. 22, p. 1359-1368, 2009.

PHAM-HUU, C.; WINÉ, G.; TESSONNIER, J. P.; LEDOUX, M. J.; RIGOLET, S.; MARICHAL, C. BETA zeolite nanowire synthesis under non-hydrothermal conditions using carbon nanotubos as template. **Carbon**, v. 42, p. 1941-1946, 2004.

POPE, C. G. Nucleation and growth theory in zeolite synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 21, p. 333-336, 1998.

RABO, J. A.; SCHOONOVER, M. W. Early discoveries in zeolite chemistry and catalysis at Union Carbide, and follow-up in industrial catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 222, p. 261-275, 2001.

RENZO, F. de. Zeolites as tailor-made catalysis: control of the crystal size. **Catalysis Today**, v. 41, p. 37-40, 1998.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia sequencial de planejamentos**. 1ª ed. Campinas, SP: Casa do Pão Editora, 2005.

SANG, S.; LIU, Z.; TIAN, P.; LIU, Z.; QU, L.; ZHANG, Y. Synthesis fo small crystals zeolite NaY. **Materials Letters**, v. 60, p. 1131-1133, 2006.

SANTEN, R. A. van; KRAMER, G. J. Reactivity theory of zeolitic Brønsted acidic sites. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 637-660, 1995.

SCHIMIDT, I.; MADSEN, C.; JACOBSEN, C. J. H. Confined space synthesis. A novel route to nanosized zeolites. **Inorganic Chemistry**, v. 39, n. 11, p. 2279-2283, 2000.

SERRANO, D. P.; GRIEKEN, R. van. Heterogenous events in the crystallization of zeolites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, p. 2391-2407, 2001.

SHARMA, P.; RAJARAM, P.; TOMAR, R. Synthesis and morphological studies of nanocrystalline MOR type zeolite material. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 325, p. 547-557, 2008.

SONG, W.; JUSTICE, R. E.; JONES, C. A. GRASSIAN, V. H.; LARSEN, S. C. Synthesis, characterization, and adsorption properties of nanocrystalline ZSM-5. **Langmuir**, v. 20, n. 19, p. 8301-8306, 2004.

SONG, W.; GRASSIAN, V. H.; LARSEN, S. C. High yield method for nanocrystalline zeolite synthesis. **Chemical Communication**, 2951-2953, 2005.a.

SONG, W.; LI, G.; GRASSIAN, V. H.; LARSEN, S. C. Development of improved materials for environmental applications: nanocrystalline NaY zeolites. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 1214-1220, 2005.b.

SOYDAS, B.; CULFAZ, P. Z.; KALIPCILAR, H.; CULFAZ, A. Crystallization of silicalite-1 from clear synthesis solutions: effect of template concentration on crystallization rate and crystal size. **Crystal Research and Technology**, v. 44, n. 8, p. 800-806, 2009.

TANG, K.; WANG, Y. G.; SONG, L. J.; DUAN, L. H.; ZHANG, X. T.; SUN, Z. L. Carbon nanotube templated growth of nano-crystalline ZSM-5 and NaY zeolites. **Materials Letters**, v. 60, p. 2158-2160, 2006.

TASI, G.; PÁLINKÓ, I.; MOLNÁR, A.; HANNUS, I. Molecular shape, dimensions, and shape selective catalysis. **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, v. 666-667, p. 69-77, 2003.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.

TJONG, S. C.; CHEN, H. Nanocrystalline materials and coatings. **Materials Science and Engineering R**, v. 45, p. 1-88, 2004.

TOSHEVA, L.; VALTCHEV, V. P. Nanozeolites: synthesis, crystallization mechanism, and applications. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 10, p. 2494-2513, 2005.

URSINI, O.; LILLA, E.; MONTANARI, R. The investigation on cationic Exchange capacity of zeolites: the use as selective ion trappers in the electrokinetic soil technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 1079-1088, 2006.

VALTCHEV, V. P.; FAUST, A-C.; LÉZERVANT, J. Rapid synthesis of silicalita-1 nanocrystals by conventional heating. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 68, p. 91-95, 2004.

VALTCHEV, V.; MINTOVA, S. Layer-by-layer preparation of zeolite coatings of nanosized crystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 43, p. 41-49, 2001.

VALTCHEV, V.; RIGOLET, S.; BOZHILOV, K. N. Gel evolution in a FAU-type zeolite yielding system at 90 °C. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 101, p. 73-82, 2007.

WANG, H.; HOLMBERG, B. A.; YAN, Y. Synthesis of template-free zeolite nanocrystals by using in situ thermoreversible polymer hydrogels. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 9928-9929, 2003.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionic**, v. 131, p. 175-188, 2000.

YANG, S.; LI, Q.; WANG, M.; NAVROTSKY, A. Competition of FAU and LTA in the synthesis system (TMA, Na)<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 87, p. 261-267, 2006.

ZHAN, B.-Z.; WHITE, M. A.; LUNSDEN, M.; MUELLER-NEUHAUS, J.; ROBERTSON, K. N.; CAMERON, T. S.; GHARGHOURI, M. Control of particle size and surface properties of crystals of NaX zeolite. **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 3636-3642, 2002.

ZHANG, D.; WANG, R.; YANG, X. Application of fractional factorial desing to ZSM-5 synthesis using ethanol as template. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 126, p. 8-13, 2009.

ZHU, G.; QIU, S.; YU, J.; SAKAMOTO, Y.; XIAO, F.; XU, R.; TERASAKI, O. Synthesis and characterization of high-quality zeolite LTA and FAU single nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 6, p. 1483-1486, 1998.

# APÊNDICE A

Tabela 1 – Referências utilizadas para o planejamento estatístico

Referência	Te (°C)		te (h)		Tc (°C)		tc (h)		SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		(TMA) <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Tamanho Cristal (nm)	Fonte SiO <sub>2</sub>
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.		
MORALES-PACHECO, et al., 2009	25	25	24	24	95	95	48	144	3,4	3,4	0,430	0,430	370	370	2,400	2,400	20-30	TEOS
SANG, et al., 2006	X	X	X	X	40	120	24	48	15	15	10,00	10,00	300	300	X	X	400	S. Coloidal
KATSUKI, et al., 2001	X	X	X	X	100	100	2,5	6	10	10	14,00	14,00	800	800	X	X	160-280	S. Coloidal
FAN, et al., 2006	20	20	0	192	100	100	150	180	4,3	4,3	0,025	0,034	245	245	2,370	2,380	30-100	S. Sol(LUDOX)
LI, et al., 2002	TA	TA	24	24	100	130	72	216	3,4	3,4	0,031	0,031	370	370	2,460	2,460	75-137	TEOS
VALTCHEV, et al., 2001	X	X	X	X	100	100	76	76	4,3	4,3	0,069	0,069	245	245	2,320	2,320	50	S. Coloidal
KÖROGLU, et al., 2002	4	25	0	432	100	100	48	48	10	10	4,160	5,300	205	205	X	X	1000	S. Precipitada
LARLUS, et al., 2006	25	25	0,5	0,5	100	100	24	24	6,7	6,7	0,046	0,046	335	335	3,820	3,820	90	S. Coloidal
OGURA, et al., 2003	TA	TA	0	168	90	90	6	24	10	10	50,00	50,00	4000	4000	X	X	300-600	S. Coloidal
ZHU, et al., 1998	TA	TA	48	48	100	100	336	336	2	4,1	0,118	0,242	176	362	1,350	2,770	60-100	TEOS
TANG, et al., 2006	25	25	24	24	100	100	24	24	10	10	4,300	4,300	200	200	X	X	45	Sílica Gel
BO, et al., 1998	30	70	0	10	100	100	24	24	10	20	10,00	30,00	220	600	X	X	100-500	S. de Sódio
VALTCHEV, et al., 2007	25	25	1,5+1	1,5+1	90	90	4	10	5	5	20,00	20,00	1000	1000	X	X	20-50	S. de Sódio
HOLMBERG, et al., 2003	25	25	72	72	100	100	42	216	4,36	4,36	0,048	0,048	249	249	2,900	4,090	32-120	S. Coloidal
YANG, et al., 2006	TA	TA	2+2	2+2	98	98	11,5	204	3,4	3,4	0,031	0,428	370	370	4,900	5,800	80-300	TEOS
KIM, et al., 2009	TA	TA	18	18	100	100	4	7	15	22,5	8,340	15,00	250	450	X	X	150-200	S. Coloidal
SONG, et al., 2005a	X	X	X	X	90	90	144	144	2	2	0,070	0,070	132	132	2,400	2,400	26	TEOS
KARAMI, et al., 2009	TA	TA	48	120	100	100	48	48	6	10	1,800	6,670	42	200	X	X	1000	Várias (7)

**Legenda:**

Te - Temperatura de envelhecimento

te - tempo de envelhecimento

Tc - Temperatura de cristalização

tc - tempo de cristalização

TA - Temperatura ambiente

X - Não foi utilizado

# APÊNDICE B



Tabela 1 – Planilha de síntese utilizada

<b>Síntese da Zeólita FAU - Planejamento de Experimentos</b>		
Preto = Valor Fixo	Vermelho = Variável	Azul = Resultado

**Composição:** 0,18Na<sub>2</sub>O:5,0SiO<sub>2</sub>:1,0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3,5(TMA)<sub>2</sub>O:210H<sub>2</sub>O:3(iPr)<sub>2</sub>O

**Reagentes**  
**Direcionador:** TMAOH.5H<sub>2</sub>O - (Sigma-Aldrich - 97%)  
**Fonte de SiO<sub>2</sub>:** Ortosilicato de tetraetila (TEOS) - (ACROS - 98%)  
**Fonte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** Isopropóxido de Alumínio - (Aldrich - 98%)  
**Fonte de Na<sub>2</sub>O:** Hidróxido de Sódio (Solução)

**Relações:** Na<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O = 2 NaOH  
 (TMA)<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O = 2 TMAOH  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3 (iPr)<sub>2</sub>O = 2 Al(iPrO)<sub>3</sub>

Componente do Gel	Razão Molar	MM	Reagente Usado	MM Reagente	Mols Reagente	Volume de Solução (L)	Mols H <sub>2</sub> O	Mols Na	Massa Reagente(g)	Densidade NaOH (g/mL)
SiO <sub>2</sub>	5,0	60,08	TEOS	208,33	5,0	0,0	0,00	0,00	1041,65	
Na <sub>2</sub> O	0,18	61,98	Solução NaOH -0,2M	40,00	0,36	1,8	100,90	0,36	1816	1,009
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	101,96	Isopropóxido de Al	204,25	2,0	0,0	0,00	0,00	408,50	
(TMA) <sub>2</sub> O	3,5	164,19	TMAOH.5H <sub>2</sub> O	181,15	7,0	0,0	38,50	0,00	1268,05	
H <sub>2</sub> O	210	18,02	H <sub>2</sub> O	18,02	70,42	0,0	70,42	0,00	1269,04	
<b>Total</b>							350,00	0,12	5803,44	

Número de Autoclaves	1
Run	
Ensaio	1

Massa da Mistura Reacional (g)	Fator de Síntese	Reagente Usado	Massa (g)	Volume (mL)
30	0,0051693	TEOS	5,385	9,305
		NaOH	9,389	
<b>Temp. Envelhecimento(°C)</b>	25	I-Prox. Al	2,112	
<b>T. Envelhecimento (dias)</b>	1	TMAOH	6,555	
<b>Temp. Cristalização (°C)</b>	110	H <sub>2</sub> O	6,560	
<b>T. Cristalização (dias)</b>	1	Total	30,000	

**Procedimento**  
 Dissolver TMAOH em água  
 Acrescentar solução NaOH e homogeneizar  
 Adicionar I-Al e agitar até solução límpida  
 Acrescentar TEOS e agitar até solução límpida  
 Envelhecimento e T. Hidrotérmico  
 Lavagem e secagem

# APÊNDICE C

**Tabela 1** – Cálculo dos efeitos para o primeiro planejamento

Exp.	1	2	3	4	1235	1346	12347	Resposta	1	2	3	4	5	6	7
	Te	te	Tc	tc	Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SDA/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cristalinidade	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
2	1	-1	-1	-1	1	1	-1	14	14	-14	-14	-14	14	14	-14
3	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0
4	1	1	-1	-1	-1	1	1	11	11	11	-11	-11	-11	11	11
5	-1	-1	1	-1	1	1	-1	72	-72	-72	72	-72	72	72	-72
6	1	-1	1	-1	-1	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
7	-1	1	1	-1	-1	1	1	100	-100	100	100	-100	-100	100	100
8	1	1	1	-1	1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0
9	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	5	-5	-5	-5	5	-5	5	-5
10	1	-1	-1	1	1	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
11	-1	1	-1	1	1	1	1	15	-15	15	-15	15	15	15	15
12	1	1	-1	1	-1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0
13	-1	-1	1	1	1	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
14	1	-1	1	1	-1	1	-1	10	10	-10	10	10	-10	10	-10
15	-1	1	1	1	-1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0
16	1	1	1	1	1	1	1	97	97	97	97	97	97	97	97
								Soma	-60	122	233	-70	71	323	122
								Efeito	-7	15	29	-9	9	40	15

**Tabela 2** – Cálculo dos efeitos para o segundo planejamento

	1	2	3	4	1235	1346	12347	Resposta	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
Ensaio	Te	te	Tc	tc	Na <sub>2</sub> O	SDA	H <sub>2</sub> O	FAU/(FAU+LTA)	1	2	3	4	5	6	7
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
2	1	-1	-1	-1	1	1	-1	0,403	0,403	-0,403	-0,403	-0,403	0,403	0,403	-0,403
3	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0
4	1	1	-1	-1	-1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
5	-1	-1	1	-1	1	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0
6	1	-1	1	-1	-1	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
7	-1	1	1	-1	-1	1	1	1,000	-1	1	1	-1	-1	1	1
8	1	1	1	-1	1	-1	-1	0,291	0,291	0,291	0,291	-0,291	0,291	-0,291	-0,291
9	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0
10	1	-1	-1	1	1	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
11	-1	1	-1	1	1	1	1	0,518	-0,518	0,518	-0,518	0,518	0,518	0,518	0,518
12	1	1	-1	1	-1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0
13	-1	-1	1	1	1	-1	1	0,537	-0,537	-0,537	0,537	0,537	0,537	-0,537	0,537
14	1	-1	1	1	-1	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0
15	-1	1	1	1	-1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0
16	1	1	1	1	1	1	1	0,399	0,399	0,399	0,399	0,399	0,399	0,399	0,399
								Soma	-0,962	1,268	1,306	-0,240	1,148	1,492	1,760
								Efeito	-0,120	0,159	0,163	-0,030	0,144	0,187	0,220

**Tabela 3** – Cálculo dos efeitos para o terceiro planejamento

Ensaio	1	2	3	12	23	123	Resposta	1	2	3	4	5	6
	te	Tc	tc	Na <sub>2</sub> O	SDA	H <sub>2</sub> O	FAU/(FAU+LTA)						
1	-1	-1	-1	1	1	-1	0,194	-0,194	-0,194	-0,194	0,194	0,194	-0,194
2	1	-1	-1	-1	1	1	0,742	0,742	-0,742	-0,742	-0,742	0,742	0,742
3	-1	1	-1	-1	-1	1	0,637	-0,637	0,637	-0,637	-0,637	-0,637	0,637
4	1	1	-1	1	-1	-1	0,165	0,165	0,165	-0,165	0,165	-0,165	-0,165
5	-1	-1	1	1	-1	1	0,339	-0,339	-0,339	0,339	0,339	-0,339	0,339
6	1	-1	1	-1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0
7	-1	1	1	-1	1	-1	0	0	0	0	0	0	0
8	1	1	1	1	1	1	0,415	0,415	0,415	0,415	0,415	0,415	0,415
							Soma	0,152	-0,058	-0,984	-0,266	0,21	1,774
							Efeito	0,038	-0,015	-0,246	-0,067	0,053	0,444

**Tabela 4** – Cálculos dos efeitos para o quinto planejamento

Exp.	1	2	3	1234	FAU/(FAU+LTA)	1	2	3	4
	te	tc	TMA	H <sub>2</sub> O	Resultado				
1	-1	-1	-1	-1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	1	-1	-1	1	0,668	0,668	-0,668	-0,668	0,668
3	-1	1	-1	1	0,746	-0,746	0,746	-0,746	0,746
4	1	1	-1	-1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	-1	-1	1	1	0,858	-0,858	-0,858	0,858	0,858
6	1	-1	1	-1	1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000
7	-1	1	1	-1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
8	1	1	1	1	0,847	0,847	0,847	0,847	0,847
					Soma	0,911	-0,933	1,290	2,119
					Efeito	0,228	-0,233	0,322	0,530

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> – Esquema da estrutura de uma zeólita .....	4
<b>Figura 2.2</b> – Unidades Secundárias de Construção .....	5
<b>Figura 2.3</b> – Comparação dos diâmetros de poros das estruturas LTA e FAU .....	6
<b>Figura 2.4</b> – Construção de diferentes estruturas SOD, LTA, FAU e EMT a partir da cavidade sodalita .....	7
<b>Figura 2.5</b> – Curvas de cristalização para diferentes misturas reacionais: (A) FAU pura; (B) LTA pura; Compósito FAU/LTA; (D) FAU no compósito FAU/LTA; (E) LTA no compósito FAU/LTA .....	11
<b>Figura 2.6</b> – Síntese em espaço confinado .....	13
<b>Figura 2.7</b> – Representação esquemática da síntese de zeólitas usando polímero termorreversível .....	14
<b>Figura 2.8</b> – Representação esquemática da taxa de nucleação, crescimento do cristal e concentração de nutrientes na síntese de zeólitas .....	15
<b>Figura 2.9</b> – Ilustração esquemática de cátions TMA <sup>+</sup> (a) e Na <sup>+</sup> (b) nas cavidades sodalita .....	16
<b>Figura 2.10</b> – Esquema proposto para o mecanismo de crescimento da zeólita Y em solução coloidal .....	17
<b>Figura 2.11</b> – Representação esquemática do mecanismo proposto para o crescimento dos cristais da zeólita com estrutura LTA .....	18
<b>Figura 2.12</b> – Efeito do tempo de envelhecimento no tamanho dos cristais tratados a 100 °C com diferentes fontes de sílica: (a)-(c) TEOS e (d)-(f) Ludox TM .....	19
<b>Figura 2.13</b> – Imagens por MEV da zeólita Y para diferentes temperaturas de tratamento térmico: (a) 100 °C e (b) 130 °C .....	20
<b>Figura 2.14</b> – MEV de amostras de silicalita-1 envelhecidas por 45 dias e submetidas a diferentes tempos de tratamento hidrotérmico: (a) 15 min; (b) 30 min; (c) 120 min .....	20
<b>Figura 2.15</b> – MET da zeólita beta : (a) TEAOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =10; (b) TEAOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =20; (c) TEAOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =30 .....	21
<b>Figura 2.16</b> – MEV da silicalita-1 obtida a partir de: (a) TEOS; (b) Sílica	

coloidal (LUDOX LS 30); (c) Sílica Fumed (Cab-O-Sil) por 10, 15 e 15 h de tratamento, respectivamente .....	22
<b>Figura 2.17</b> – Experimentos de um planejamento com 2 e 3 variáveis em um fatorial de dois níveis, respectivamente .....	25
<b>Figura 2.18</b> – Influência do teor de Na <sub>2</sub> O e H <sub>2</sub> O no tamanho dos cristais da zeólita Y .....	29
<b>Figura 4.1</b> – Difrátogramas das amostras com baixa cristalinidade do primeiro planejamento .....	39
<b>Figura 4.2</b> – Difrátogramas das amostras cristalinas do primeiro planejamento .....	40
<b>Figura 4.3</b> – Isoterma de fisissorção da amostra P1E16 .....	44
<b>Figura 4.4</b> – MEV das amostras P1E11 (a) e (b); P1E16 (c) e (d) .....	45
<b>Figura 4.5</b> – Difrátogramas das amostras com baixa cristalinidade do segundo planejamento .....	47
<b>Figura 4.6</b> – Difrátogramas das amostras cristalinas do segundo planejamento .....	48
<b>Figura 4.7</b> – Padrões de difração para as estruturas FAU e LTA .....	51
<b>Figura 4.8</b> – Isoterma de fisissorção da amostra P2E7 .....	54
<b>Figura 4.9</b> – Difrátogramas das amostras sintetizadas no terceiro planejamento .....	56
<b>Figura 4.10</b> – Difrátogramas das amostras sintetizadas no quarto planejamento .....	60
<b>Figura 4.11</b> – Isoterma de fisissorção da amostra P4E4 .....	62
<b>Figura 4.12</b> – Difrátogramas das amostras sintetizadas no quinto planejamento .....	63
<b>Figura 4.13</b> – Isoterma de fisissorção da amostra P5E6 .....	66
<b>Figura 4.14</b> – MET da amostra P5E6 .....	67

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> – Planejamento fatorial completo $2^3$ .....	26
<b>Tabela 2.2</b> – Planejamento fatorial fracionário $2^{3-1}$ .....	27
<b>Tabela 3.1</b> – Descrição das variáveis e seus níveis no primeiro planejamento .....	31
<b>Tabela 3.2</b> – Matriz do primeiro e segundo planejamentos fatorial fracionário $2^{7-3}$ .....	32
<b>Tabela 3.3</b> – Matriz do terceiro e quarto planejamento fatorial fracionário $2^{6-3}$ .....	33
<b>Tabela 3.4</b> – Matriz do quinto planejamento fatorial fracionário $2^{4-1}$ .....	34
<b>Tabela 4.1</b> – Resultados do primeiro planejamento .....	42
<b>Tabela 4.2</b> – Resposta numérica observada para as amostras cristalinas do primeiro planejamento .....	43
<b>Tabela 4.3</b> – Contrastes das variáveis no primeiro planejamento .....	43
<b>Tabela 4.4</b> – Descrição das variáveis e seus níveis no segundo planejamento .....	46
<b>Tabela 4.5</b> – Resultados do segundo planejamento.....	50
<b>Tabela 4.6</b> – Resposta numérica observada para as amostras cristalinas do segundo planejamento.....	51
<b>Tabela 4.7</b> – Contrastes das variáveis no segundo planejamento .....	52
<b>Tabela 4.8</b> – Descrição das variáveis e seus níveis utilizados no terceiro planejamento .....	55
<b>Tabela 4.9</b> – Resultados do terceiro planejamento .....	57
<b>Tabela 4.10</b> – Contrastes das variáveis no terceiro planejamento .....	57
<b>Tabela 4.11</b> – Descrição das variáveis e seus níveis utilizados no quarto planejamento.....	59
<b>Tabela 4.12</b> – Resultados do quarto planejamento.....	61
<b>Tabela 4.13</b> – Descrição das variáveis e seus níveis utilizados no quinto planejamento .....	63
<b>Tabela 4.14</b> – Resultados do quinto planejamento.....	65
<b>Tabela 4.15</b> – Efeitos das variáveis no quinto planejamento .....	65