

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

JULIANA FLORIANO DA SILVA

**PROPRIEDADES DA ZEÓLITA Y CONTENDO MESOPOROS
FORMADOS POR AÇÃO DO SURFACTANTE CTA⁺**

São Carlos-SP

2018

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

JULIANA FLORIANO DA SILVA

**PROPRIEDADES DA ZEÓLITA Y CONTENDO MESOPOROS
FORMADOS POR AÇÃO DO SURFACTANTE CTA⁺**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para a 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

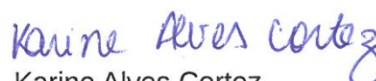
2018

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE JULIANA FLORIANO DA SILVA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 22 DE FEVEREIRO DE 2018.

BANCA EXAMINADORA:



Dilson Cardoso
Orientador, UFSCar



Karine Alves Cortez
PETROBRAS



Kele Tatiane Gomes Carvalho
EMBRAPA

*Aos meus pais, Paulo Vitor e Luci por todo apoio, amor, companheirismo e carinho.
À minha irmã Fernanda por todo incentivo, amor e amizade.
À memória de minha avó Francisca por todo carinho.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à minha querida família: Paulo, Luci e Fernanda por todo apoio emocional, estímulo e carinho, não somente durante os dois anos de curso, mas durante toda minha vida. Dedico todo meu amor e carinho a vocês.

Ao Prof. Dr. Dilson Cardoso pela honra de sua orientação, sua disponibilidade em tirar dúvidas com uma didática incrível, compreensão e apoio nos momentos de dificuldade. Enfim, agradeço a oportunidade e o crescimento profissional que tive durante o curso.

Aos amigos do Laboratório de catálise (LabCat), Débora, Hérica, Iago, Janaina, Laura, Maria Eduarda, Pedro Paulo, Camila, Cássia, Isa, entre outros, pela enorme amizade e ajuda durante meu trabalho.

A todos os amigos do Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE), Bruna, Cristiane, Domingos Sérgio, Jailson, Juliana, Karen, Lucas, Monize, Ricardo, Vinicius, William, entre outros pela amizade, paciência e apoio nas análises do meu trabalho. Agradeço em especial a Deise por todo o apoio nos momentos de dificuldade no decorrer do mestrado. Obrigada pelas discussões sobre meu trabalho, disponibilidade para ajudar e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Tiago Venâncio do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) pelas análises de RMN ²⁷Al.

À técnica Alexandra do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) pela ajuda no Laboratório de Reações Especiais.

À técnica Sílvia Helena Santagneli do Departamento de Físico Química do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP) em Araraquara, pelas análises de RMN de ²⁹Si.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia.

À banca de qualificação e defesa, por aceitar avaliar este trabalho.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

BREVE CURRÍCULO DA AUTORA

Juliana Floriano da Silva nasceu na cidade de Santo André, no dia 17 de janeiro de 1989.

Em 2011 ingressou no curso de Engenharia Química pela Universidade Metodista de Piracicaba (UNIMEP).

No primeiro semestre de 2013 iniciou seu primeiro trabalho de iniciação científica sob a orientação do Prof. Dr. Manoel Orlando Alvarez Méndez no projeto intitulado: “Otimização do processo de produção de coque de petróleo ativado para aplicação em processos de adsorção de resíduos fármacos”.

No segundo semestre de 2013 ingressou em um novo tema de iniciação científica sobre adsorção de paracetamol em carvão ativado sob a orientação do Prof. Dr. Manoel Orlando Alvarez Méndez.

No primeiro semestre de 2014 iniciou uma terceira iniciação científica sobre a cinética de adsorção de estradiol em carvão ativado, novamente sob a orientação do Prof. Dr. Manoel Orlando Alvarez Méndez.

No segundo semestre de 2015 estagiou no laboratório de controle de qualidade da empresa ADV Farma e obteve o título de Engenheira Química.

No primeiro semestre de 2016 ingressou no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Em 22 de fevereiro de 2018, se submeteu ao exame de defesa do trabalho de mestrado intitulado: “Propriedades da zeólita Y contendo mesoporos formados por ação do surfactante CTA⁺”.

PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESSA DISSERTAÇÃO

1. SILVA. J.F; FERRACINE, E.D; ZAPELINI, I.W.; CARDOSO, D. Acessibilidade da zeólita Y por modificação na presença de surfactantes. 19° Congresso Brasileiro de Catálise-CBCat, 2017, Ouro preto, Minas Gerais.

TRABALHOS SUBMETIDOS

1. SILVA. J.F; FERRACINE, E.D; CARDOSO, D. Propriedades da zeólita Y contendo mesoporos formados por ação do surfactante CTA⁺. XXVI Congresso Ibero – Americano de catálise-CICat, 2018, Coimbra, Portugal.

RESUMO

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos contendo microporos em sua estrutura, possuem inúmeras vantagens graças às suas propriedades intrínsecas como: acidez, estabilidade hidrotérmica e seletividade de forma. No entanto, a presença exclusiva de microporos causa limitações ao transporte de massa difusivo e reduz a acessibilidade das moléculas aos sítios ativos. Para solucionar este problema, mesoporos são gerados na estrutura zeolítica, combinando as características dos materiais microporosos com mesoporosos. No presente trabalho, a zeólita USY foi modificada por meio de tratamento em meio alcalino na presença do surfactante CTABr e subsequente tratamento hidrotérmico. Foi avaliada a influência do meio alcalino, concentração de surfactante, tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico nas características estruturais, texturais e químicas das zeólitas modificadas nessas condições. Por difratometria de raios X e fisissorção de nitrogênio, verificou-se que mesoporos são gerados na zeólita USY mantendo sua estrutura faujasita. Observou-se também que, é necessária a presença simultânea do meio básico e do surfactante para a formação de mesoporos. Por análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), averiguou-se que a razão Si/Al global da zeólita USY foi mantida constante após a modificação. As amostras foram avaliadas na reação de esterificação entre o ácido acético e o butanol ou terc-butanol, concluindo que a quantidade de sítios ácidos foi mais relevante do que a mesoporosidade gerada.

Palavras-chave: Zeólitas com mesoporos, difusão e esterificação.

ABSTRACT

Zeolites are microporous, crystalline aluminosilicates that have numerous advantages due to their intrinsic properties such as acidity, hydrothermal stability and shape selectivity. However, the presence of micropores causes diffusion limitations and reduces the accessibility of the molecules to the active sites. To overcome this problem, mesopores are generated in zeolitic framework, combining characteristics of microporous and mesoporous materials. In the present work, the USY zeolite was modified by alkaline treatment in the presence of the CTABr surfactant and subsequently hydrothermal treatment. The influence of the alkaline medium, surfactant concentration, hydrothermal treatment time and temperature on the framework, textural and chemical characteristics of zeolites modified was evaluated. By X-ray diffraction and nitrogen adsorption, it was found that mesopores are generated in the USY zeolite while maintaining its faujasite framework. It has also been observed that the simultaneous presence of the basic medium and the surfactant is required for the formation of mesopores. By dispersive energy spectroscopy (EDS) analysis, it was found that the overall Si/Al ratio of the USY zeolite was kept constant after the modification. The samples were evaluated in the esterification reaction between acetic acid and butanol or tert-butanol, concluding that the amount of acid sites was more relevant than the mesoporosity generated.

Keywords: Zeolites with mesopores, diffusion, esterification.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
BREVE CURRÍCULO DA AUTORA	vi
PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESSA DISSERTAÇÃO	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO.....	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 ZEÓLITAS: BREVE HISTÓRICO.....	16
2.2 ZEÓLITAS: DEFINIÇÃO, ESTRUTURA E PROPRIEDADES.....	17
2.3 A ZEÓLITA Y (FAU): PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS	22
2.4 ZEÓLITAS COM ESTRUTURA DE POROS ADICIONAL.....	24
2.5 CRIAÇÃO DE MESOPOROSIDADE EM ZEÓLITAS Y.....	25
2.5.1 Desaluminização	26
2.5.2 Dessilicalização	27
2.5.3 Modificação na presença de surfactantes	28
2.5.4 Mecanismos de modificação na presença de surfactantes	29
2.6 REAÇÃO MODELO PARA ANÁLISE DA ACESSIBILIDADE CRIADA PELOS MESOPOROS	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 MODIFICAÇÃO DA ZEÓLITA USY.....	34
3.1.1 Metodologia para modificação da zeólita USY	34
3.2 TROCA IÔNICA	36
3.3 CARACTERIZAÇÃO	37
3.3.1 Difratomia de raios X (DRX)	37
3.3.2 Fisissorção de nitrogênio.....	39
3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	40

3.3.4	Dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH ₃)	40
3.3.5	Análise química elementar	40
3.3.6	Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ²⁷ Al e ²⁹ Si (RMN de ²⁷ Al e RMN de ²⁹ Si).....	41
3.3.7	Análise termogravimétrica (ATG).....	41
3.3.8	Avaliação catalítica	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
4.1	VARIAÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO.....	44
4.1.1	Difratometria de raios X	44
4.1.2	Fisissorção de nitrogênio.....	47
4.1.3	Análise termogravimétrica	52
4.2	VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SURFACTANTE	55
4.2.1	Difratometria de raios X	56
4.2.2	Fisissorção de nitrogênio.....	59
4.3	VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO MEIO ALCALINO	62
4.3.1	Difratometria de raios X	63
4.3.2	Fisissorção de nitrogênio.....	65
4.3.3	Razão Si/Al e Rendimento.....	69
4.3.4	Ressonância magnética nuclear de ²⁹ Si (RMN de ²⁹ Si).....	70
4.3.5	Ressonância magnética nuclear de ²⁷ Al (RMN de ²⁷ Al).....	71
4.3.6	Dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH ₃)	72
4.3.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	74
4.3.8	Avaliação Catalítica	77
4.4	ESTUDO DA PRESENÇA DO SURFACTANTE	79
5.	CONCLUSÕES.....	82
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	84
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

LISTA DE FIGURAS	90
LISTA DE TABELAS	93
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACOES.....	95
APÊNDICE B.....	99
APÊNDICE C	100
APÊNDICE D	102
APÊNDICE E.....	103
APÊNDICE F.....	105
APÊNDICE G	106
APÊNDICE H	107
APÊNDICE I.....	109

1. INTRODUÇÃO

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, constituídos por tetraedros $[\text{SiO}_4]$ e $[\text{AlO}_4]^{-1}$ ligados entre si pelos átomos de oxigênio para formar subunidades que geram redes maiores (GUISNET; RIBEIRO, 2006).

As zeólitas possuem uma grande aplicação em processos industriais, visto sua grande capacidade catalítica. A utilização destes materiais como catalisadores ácidos sólidos é de grande importância, devido às vantagens que apresentam em relação aos catalisadores ácidos homogêneos. Uma vez que a acidez das zeólitas está localizada no seu interior, estes catalisadores são manuseados mais facilmente do que, por exemplo, o ácido sulfúrico (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

As zeólitas são catalisadores eficientes, devido à elevada área superficial, a alta capacidade de adsorção, a uma estrutura que permite a criação de sítios ativos e a seletividade de forma (LUNA; SCHUCHARDT, 2001). Entretanto, zeólitas são sólidos microporosos e tal característica causa graves limitações ao transporte difusivo de massa, restringindo sua utilização, uma vez que são incapazes de catalisar grandes moléculas orgânicas (SACHSE et al., 2015; SHUTKINA; KNYAZEVA; IVANOVA, 2016).

Com intuito de solucionar a resistência ao transporte difusivo de massa, sólidos mesoporosos tais como o Al-MCM-41 com razões de Si/Al semelhantes as zeólitas, foram desenvolvidos proporcionando alta acessibilidade aos sítios ativos e baixa resistência a difusão. No entanto, estes materiais não possuem estabilidade hidrotérmica e apresentam atividade catalítica inferior em relação às zeólitas, portanto tais dificuldades despertam o interesse em associar as vantagens destas duas classes de materiais, ou seja, introduzir mesoporos na estrutura das zeólitas (SACHSE et al., 2015).

As abordagens para melhoria da difusividade no interior dos microporos geralmente seguem três direções, as quais seriam: síntese de zeólitas com microporos maiores, redução do tamanho do cristal até a escala nanométrica e introdução de porosidade de maior tamanho, como por exemplo, mesoporosidade (GARCÍA-MARTÍNEZ et al., 2012).

Segundo Martinez et al. (2014), os métodos para preparação de zeólitas com mesoporos são geralmente divididos em duas categorias: modificação do material após a sua síntese (top-down) e síntese primária (bottom-up).

A modificação da zeólita para formação de mesoporos pode envolver a remoção de silício (dessilicalização) via tratamento alcalino ou remoção de alumínio (desaluminização) via tratamento ácido. Essas técnicas ocasionam a perda de material zeolítico, além de apresentarem aplicabilidade limitada devido à razão Si/Al dos materiais de partida e mal controle do tamanho, forma, conectividade e localização dos mesoporos.

A formação de mesoporos durante a síntese é uma abordagem versátil, porém seu inconveniente está associado ao alto custo dos moldes para aplicação em larga escala (GARCÍA-MARTÍNEZ et al., 2012). Um exemplo de molde seria as nanopartículas de carbono.

Outra abordagem interessante é a modificação da zeólita utilizando surfactantes como moldes. Segundo Sachse (2017), existem duas técnicas diferentes dentro desta abordagem. Uma delas, conhecida como recristalização, consiste na dissolução da zeólita por meio de tratamento básico severo, seguida da adição de surfactante, ajuste do pH e tratamento hidrotérmico. A outra técnica, conhecida como molde-surfactante envolve somente uma etapa antes do tratamento hidrotérmico, na qual a zeólita é tratada com uma solução de surfactante em condições básicas brandas.

A técnica mencionada como recristalização foi abordada por Ivanova et al. (2005). Neste trabalho foi realizada a modificação da Mordenita (Si/Al=49), por meio do tratamento em solução de NaOH, seguida por tratamento hidrotérmico na presença do brometo de cetiltrimetilamônio. Foram obtidos materiais compósitos micro/mesoporosos, os quais foram testados na reação de transalquilação de bifenilo (BP) com paradiisopropilbenzeno (P-DIPB) e na reação de craqueamento do 1,3,5 triisopropilbenzeno (TIPB). Concluiu-se que o grau ótimo de recristalização dependeu da reação catalítica selecionada.

A técnica molde-surfactante foi primeiramente relatada por Ying e García-Martínez (2005) numa patente. Essa técnica surgiu diante da dificuldade para preparar zeólitas com mesoporos ao invés de materiais compostos por fases amorfa e zeolítica separadas (YING; GARCÍA-MARTÍNEZ, 2005).

Chal et al. (2010) utilizaram o método patenteado por Ying e Garcia-Martinez (2005) para criar mesoporos na zeólita USY (Zeolyst CBV720, Si/Al=15). Em resumo,

a modificação da zeólita USY na presença do CTABr em meio alcalino gerou eficientemente mesoporosidade na estrutura da zeólita.

García-Martínez et al. (2012) utilizaram a técnica molde-surfactante para modificação da zeólita Y (*Zeolyst* CBV720, Si/Al=15), por meio de sua mistura com uma solução alcalina (NH₄OH, 0,37 mol/L) contendo o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), seguida por tratamento hidrotérmico. Neste trabalho também foi estudada a técnica de molde-surfactante com a zeólita CBV300 de menor razão Si/Al. Os materiais modificados apresentaram mesoporosidade intracristalina. Foram realizados ensaios de FCC com as zeólitas hierárquicas, as quais indicaram melhora significativa na seletividade dos produtos (maior produção de gasolina e menor geração de coque e produtos de fundo).

Sachse et al. (2015) também modificaram a zeólita USY (*Zeolyst* CBV720, Si/Al=15) por meio de tratamento alcalino com hidróxido de sódio na presença de surfactante (CTABr), seguida por tratamento hidrotérmico. O objetivo principal foi estudar o comportamento de surfactantes com diferentes cabeças na obtenção de zeólitas hierárquicas e da MCM-41. Concluiu-se que o uso de diferentes surfactantes proporciona comportamento idêntico na formação do MCM-41 e diferencia-se na formação da zeólita com mesoporos.

As zeólitas com mesoporos podem ser utilizadas como catalisadores em diversas reações, como por exemplo, na esterificação. Nesta reação, a utilização de ácido sulfúrico como catalisador apresenta algumas desvantagens, tais como a existência de reações laterais reagentes produtos, corrosão de equipamentos e geração de resíduos ácidos. Portanto, é uma vantagem ambiental e econômica a substituição de catalisadores ácidos líquidos por catalisadores sólidos como é o caso das zeólitas (TEO, 2004). Os ésteres produzidos podem ser utilizados como solventes, flavorizantes, e também como precursores de vários produtos farmacêuticos, agroquímicos e outros produtos químicos finos (ZAIDI et al., 1995).

2. OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar os parâmetros de modificação da zeólita (USY, CBV720) para geração de mesoporos. Para tanto, baseou-se na metodologia proposta por Sachse et al. (2015). Os objetivos específicos foram:

Modificação: Avaliar a influência da concentração do meio alcalino, concentração de surfactante (CTABr), tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico nas características das zeólitas USY modificadas.

Avaliação catalítica: Aplicar as zeólitas USY modificadas como catalisadores ácidos na reação de esterificação com o propósito de avaliar a influência da mesoporosidade na acessibilidade aos sítios ativos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ZEÓLITAS: BREVE HISTÓRICO

A primeira zeólita (estilbita) foi descoberta em 1756 pelo Barão Sueco Axel Cronstedt, o termo deriva das palavras gregas (zeo= que ferve, lithos= pedra), uma vez que estes minerais liberavam vapor d'água quando aquecidos. No entanto, somente em 1926 as características de adsorção das zeólitas foram associadas à presença dos microporos em sua estrutura.

A primeira síntese hidrotérmica de zeólita (levinita), realizada por St. Claire Deville em 1862, foi uma tentativa de imitar as condições geológicas naturais de formação desses minerais, que envolviam altas pressões (maiores que 100 bar) e altas temperaturas (superiores a 200 °C) (CUNDY; COX, 2003; DAVIS; LOBO, 1992).

Em 1925, Weigel e Steinhoff observaram o efeito de peneira molecular na chabazita, que após desidratada adsorvia rapidamente moléculas de água, metanol, etanol e ácido fórmico, mas excluía éter, acetona e benzeno (LUNA; SCHUCHARDT, 2001; FLANIGEN, 1991).

Em 1932, McBain introduziu o termo “peneira molecular” para definir materiais porosos que atuam como peneira em escala molecular (FLANIGEN, 1991).

Barrer iniciou seu trabalho pioneiro em adsorção e síntese de zeólitas em meados da década de 1930 a 1940. Ele apresentou a primeira classificação das

zeólitas baseada nas considerações de tamanho molecular em 1945. No ano de 1948, descreveu a primeira síntese definitiva de zeólitas, incluindo o análogo sintético do mineral mordenita (FLANIGEN, 1991).

As aplicações mais antigas das zeólitas foram a secagem do gás refrigerante e gás natural. No ano de 1954 a Union Carbide comercializou zeólitas sintéticas, como uma nova classe de materiais industriais, para aplicação nos processos de purificação e separação. Entre 1949 e 1954, M. Milton e D. W. Breck descobriram um número de zeólitas comercialmente significativas de tipo, A, X e Y (FLANIGEN, 1991).

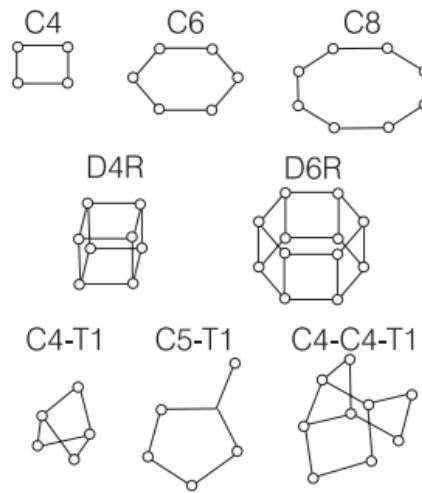
Em 1962, as faujasitas sintéticas X e Y foram utilizadas em escala industrial como catalisadores no craqueamento do óleo cru e apresentaram atividade catalítica superior quando comparadas aos catalisadores sílica/alumina amorfos utilizadas anteriormente, além de permitir a produção de gasolina de boa qualidade em larga escala. Estima-se que o custo anual do refinamento do petróleo aumentaria aproximadamente 10 bilhões de dólares, se não fosse à utilização das zeólitas como catalisadores (BRAGA; MORGON, 2007).

2.2 ZEÓLITAS: DEFINIÇÃO, ESTRUTURA E PROPRIEDADES.

O termo zeólita foi inicialmente utilizado para mencionar uma família de minerais naturais que apresentam propriedades particulares como troca iônica e dessorção reversível de água. Atualmente, o termo designa um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características estruturais comuns, são constituídos por uma combinação tridimensional de tetraedros TO_4 unidos entre si através de átomos de oxigênio comuns. Nas zeólitas mais comuns, T representa os elementos de silício e alumínio (GIANNETTO, 1990).

Os tetraedros TO_4 são denominados como unidades primárias de construção, que podem ser conectadas de diferentes maneiras e originar as unidades secundárias de construção (USC). Estas são unidades teóricas usadas na descrição estrutural, não podendo ser confundidas com espécies precursoras presentes no processo de cristalização das zeólitas. As principais unidades secundárias encontradas em zeólitas são apresentadas na Figura 1 (BRAGA; MORGON, 2007).

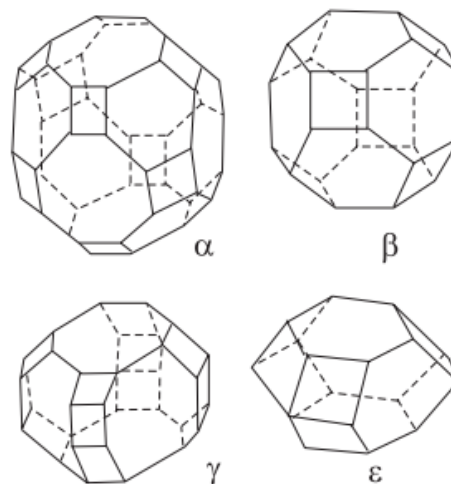
Figura 1 - Unidades secundárias de construção.



Fonte: GIANNETTO, 1990.

Diferentes combinações das USC no espaço possibilitam a construção de unidades terciárias, as quais são mais complexas. Essas estruturas são conhecidas como cavidades, algumas delas características de certas famílias de zeólitas (Figura 2).

Figura 2 - Unidades terciárias de construção.



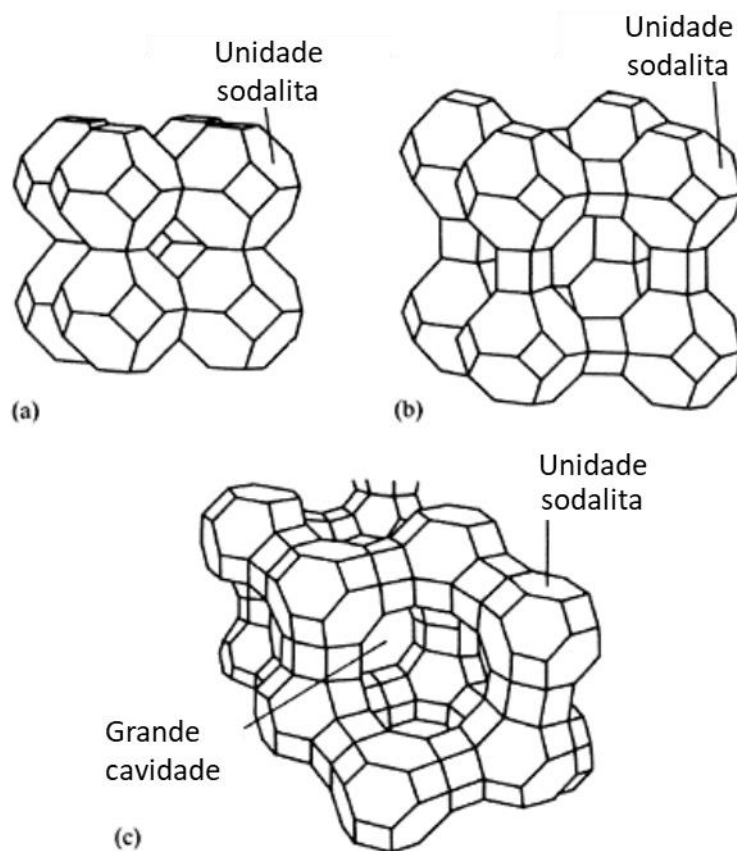
Fonte: MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001.

Por sua vez, as unidades terciárias conectadas de diferentes maneiras no espaço originam as estruturas zeolíticas. As cavidades sodalita conectadas pela face hexagonal por meio de um prisma geram a estrutura da zeólita faujasita, a qual possui

uma supercavidade ou α -cavidade, com 1,2 nm de diâmetro e uma janela de acesso de 0,74 nm (MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001).

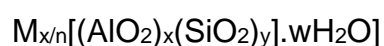
A conexão da cavidade sodalita diretamente pelas faces quadradas produz o mineral sodalita, enquanto que essa mesma conexão realizada através de prismas quadrados origina a zeólita sintética A, com janelas de acesso de 0,4 nm (MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001). A Figura 3 ilustra as estruturas destas zeólitas.

Figura 3 - Estruturas das zeólitas. (a) Sodalita (b) Zeólita A (c) Faujasita.



Fonte: SMART; MOORE, 2005.

A fórmula estrutural da zeólita é baseada na cela unitária cristalográfica e representada por:

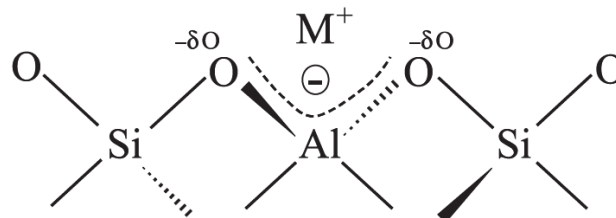


Na qual, n é a valência do cátion M, w é o número de moléculas de água por cela unitária, x e y são o número total de tetraedros por cela unitária. E x/y geralmente assumem valores de 1 a 5 (FLANIGEN, 1991).

As zeólitas possuem propriedades importantes como acidez, seletividade de forma, polaridade, troca iônica e estabilidade térmica (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

A substituição isomórfica de um átomo de Si^{+4} por um átomo de Al^{+3} na unidade tetraédrica gera uma carga negativa na estrutura cristalina (Figura 4), a qual é compensada por cátions metálicos ou prótons. A compensação de carga por prótons é responsável pela geração de sítios ácidos de Brønsted. Sua localização, força ácida e o seu impacto nas reações catalíticas depende largamente da estrutura da zeólita. A acidez de Lewis é gerada por átomos de alumínio localizados fora da rede (PIETERSE, 1999).

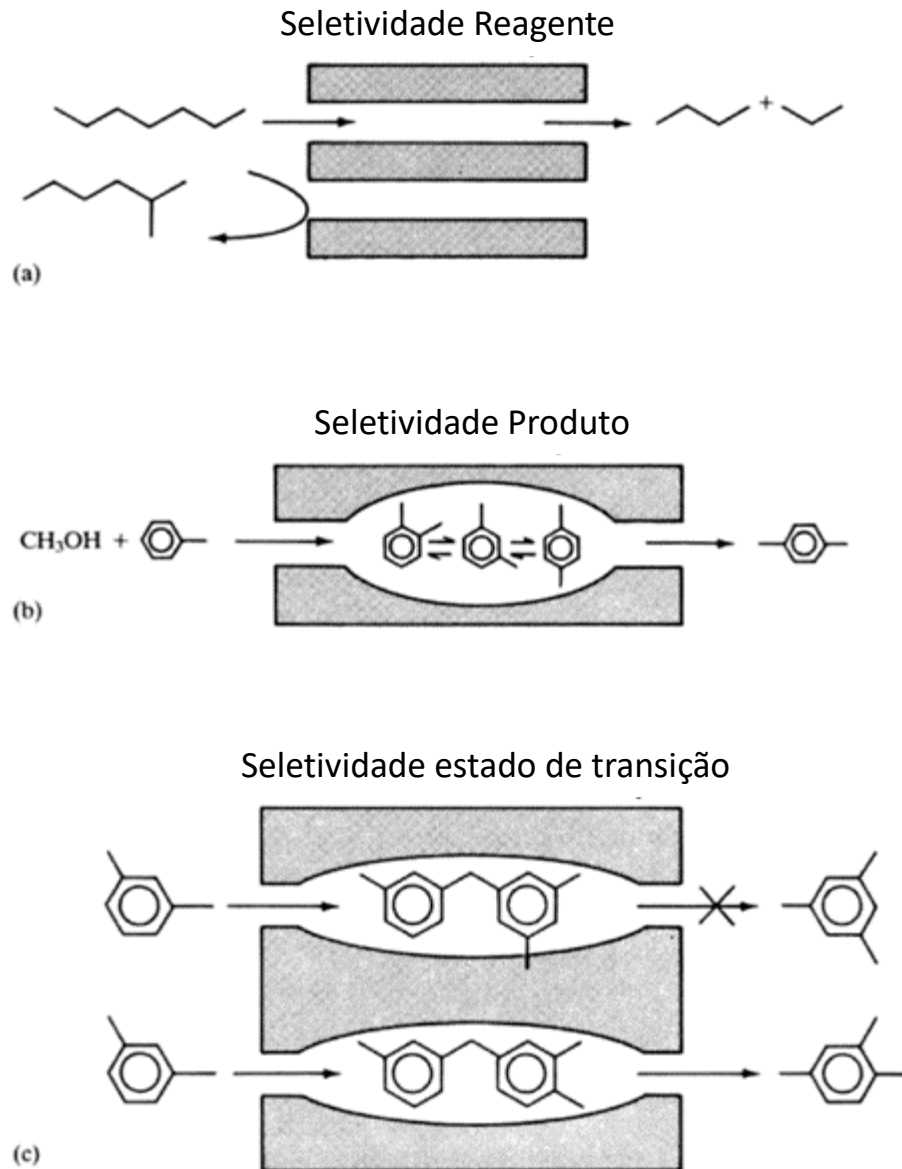
Figura 4 - Carga negativa gerada na estrutura cristalina da zeólita.



Fonte: MARTINS; CARDOSO, 2006.

A seletividade de forma das zeólitas (Figura 5) pode ser entendida como ação de peneira molecular, a qual pode ser explorada para controlar quais moléculas têm acesso ou podem partir do sítio ativo. A seletividade pode ser quanto ao reagente, na qual apenas moléculas com dimensões menores que um tamanho crítico pode entrar nos poros e acessar os sítios catalíticos para reagir. Também pode ser relativa ao estado de transição, ou seja, certas reações são impedidas porque o estado de transição requer mais espaço do que está disponível nas cavidades. E por último, a seletividade de produto permite que apenas moléculas menores que certa dimensão podem deixar os locais ativos e difundir-se através dos canais (SMART; MOORE, 2005).

Figura 5 - Seletividade de forma (a) reagente, (b) produto e (c) transição.



Fonte: SMART; MOORE, 2005.

A oxidação do ciclohexano usando peróxido de hidrogênio como oxidante é um bom exemplo para demonstrar a importância da polaridade das zeólitas. Nesta reação, os canais hidrofóbicos da titanossilicalita adsorvem seletivamente o substrato apolar (C_6H_6) e o oxidante (H_2O_2), onde são transformados em água, cetona e álcool. Os produtos formados são polares, portanto são expulsos dos canais. Contudo, a interação entre a polaridade da zeólita, reagentes e produto funciona como uma

bomba molecular, aspirando moléculas de substrato para os sítios ativos no interior da zeólita e expulsando os produtos (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Os cátions M^{n+} numa zeólita poderão ser trocados por outros íons contidos em uma solução circundante. Um exemplo seria o uso da zeólita A na forma sódica para diminuir a dureza da água por meio da troca iônica de íons Na^+ com íons Ca^{+2} da água dura. A zeólita pode ser reutilizável pela regeneração através de uma solução salina muito pura. A zeólita A foi adicionada aos detergentes como um amaciador de água durante muitos anos, substituindo os polifosfatos que causavam danos ecológicos (SMART; MOORE, 2005).

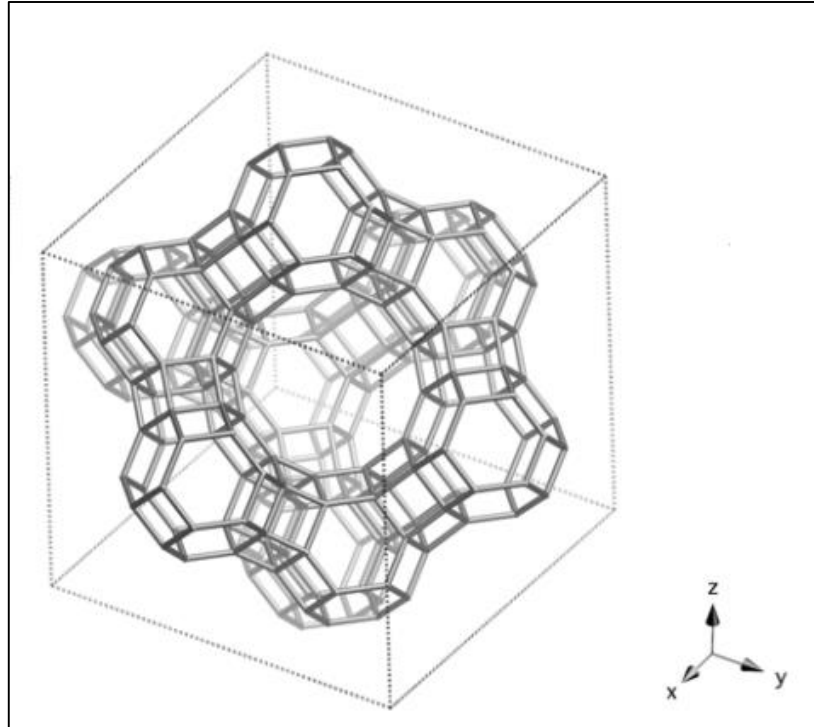
A estabilidade térmica das zeólitas varia em uma grande faixa de temperatura. A temperatura de decomposição das zeólitas de baixa-sílica é aproximadamente 700 °C, enquanto que para zeólitas totalmente siliciosa é de até 1300 °C. As zeólitas de baixa sílica são hidrofílicas, enquanto que os zeólitas de alta sílica são hidrofóbicas. As zeólitas também são caracterizadas pela propriedade única de que a superfície interna é altamente acessível e pode compor mais de 98% da área total e são da ordem de 300-700 m²/g (PAYRA; DUTTA, 2003).

2.3 A ZEÓLITA Y (FAU): PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS

A zeólita Y caracteriza-se por apresentar razão Si/Al maior que 1,5. Sua unidade de construção é uma cavidade β (ou sodalita). Essas cavidades estão ligadas pelas faces hexagonais por meio de anéis duplos de 6 membros. Este arranjo da sodalita leva a formação de uma cavidade maior, conhecida como α -cavidade, a qual possui diâmetro interno de 1,2 nm e abertura composta por anéis de 12 átomos de oxigênio com diâmetro de 0,74 nm. Esta zeólita pertence a um sistema cúbico, o qual apresenta parâmetros de cela unitária que variam entre 2,418 e 2,5 nm, dependendo da razão Si/Al da estrutura cristalina. Cada cela unitária da estrutura Faujasita contém 192 tetraedros (GIANNETTO, 1990).

O sistema tridimensional da estrutura da faujasita é apresentado na Figura 6.

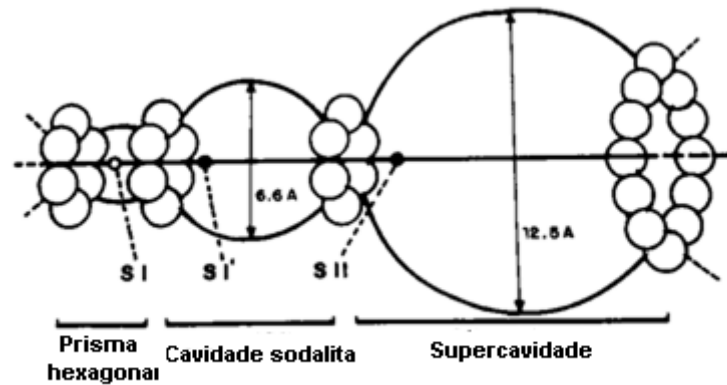
Figura 6 - Sistema tridimensional da faujasita.



Fonte: BAERLOCHER, MCCUSKER e OLSON, 2007 (Adaptado).

A Faujasita apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectados entre si, conforme apresentado na Figura 7. Um sistema é formado pela união das supercavidades α e possui uma entrada de 0,74 nm de diâmetro. Outro sistema de canais é formado pela conexão alternada de cavidades sodalitas e supercavidades α , sua entrada possui um diâmetro de 0,22 nm e é composta por anéis de 6 átomos de oxigênio.

Figura 7 - Corte passando pelo centro das diferentes cavidades de uma faujasita.



Fonte: GIANNETTO, 1990 (Adaptado).

2.4 ZEÓLITAS COM ESTRUTURA DE POROS ADICIONAL

Segundo Serrano (2012), o termo zeólitas hierárquicas geralmente é utilizado para designar materiais zeolíticos com uma porosidade hierárquica com pelo menos dois níveis de tamanhos de poros. Ou seja, as zeólitas hierárquicas possuem além dos microporos característicos, uma porosidade secundária. Na maioria dos casos a porosidade secundária é constituída por mesoporos.

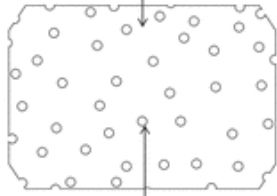



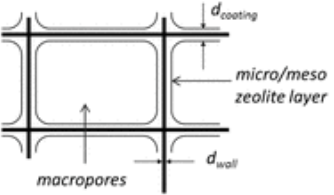
Na prática, as zeólitas com estrutura adicional de poros podem ser classificadas em três diferentes tipos de materiais: cristais hierárquicos de zeólitas, sistemas zeolíticos agregados e compósitos de zeólitas suportadas (EGEBLAD et al., 2008).

Os cristais hierárquicos de zeólitas caracterizam-se por apresentar mesoporosidade intracristalina, a qual pode ser introduzida diretamente durante a cristalização ou por algum tratamento pós-síntese.

Nos sistemas zeolíticos agregados, o sistema de poros adicional é consequente da agregação intercristalina dos cristais (geralmente nanocristais).

As zeólitas suportadas são caracterizadas por serem dispersas ou suportadas no sistema de poro de outros materiais, não são um material puramente zeolítico, mas sim um material compósito (EGEBLAD et al., 2008; LOPEZ-OROZCO et al., 2011). A Figura 8 ilustra os três diferentes tipos de materiais com estrutura adicional de poros.

Figura 8 - Classificação de zeólitas com estrutura adicional de poros.

Hierarchical zeolite crystal	Aggregated zeolitic systems	Supported zeolite composites
<p>Intracrystalline micropores</p>  <p>Intracrystalline mesopores</p>	<p>Intracrystalline micropores</p>  <p>Intercrystalline mesopores</p>  <p>Intracrystalline micropores</p>	<p>Intracrystalline micropores</p>  <p>Support material</p> <p>Intracrystalline micropores</p> <p>Intercrystalline mesopores</p>  <p>macropores</p> <p>$d_{coating}$</p> <p>micro/meso zeolite layer</p> <p>d_{wall}</p>
Extractive method	Aggregation	Deposition
Pure zeolitic phases		Composites

Fonte: LOPEZ-OROZCO, 2011.

2.5 CRIAÇÃO DE MESOPOROSIDADE EM ZEÓLITAS Y.

A estrutura microporosa das zeólitas é responsável por sua acidez, estabilidade hidrotérmica e seletividade de forma (CHAL et al., 2010). No entanto, a presença exclusiva de microporos causa limitações ao transporte difusivo de massa e reduz a acessibilidade das moléculas aos sítios ativos (PÉREZ-RAMIREZ et al., 2008; VERBOEKEND et al., 2016). Para solucionar este problema, mesoporos são gerados na estrutura zeolítica, combinando as características dos materiais microporosos com mesoporosos.

Na maioria dos casos, zeólitas hierárquicas apresentam melhor atividade catalítica em relação às convencionais, especialmente quando as reações ocorrem com a participação de grandes compostos (SERRANO; ESCOLA; PIZARRO, 2012).

A presença de porosidade secundária em zeólitas é responsável por vários efeitos como: (i) redução das limitações estéricas, possibilitando a catálise de reações que envolvam moléculas volumosas, (ii) aumento da taxa de difusão intracristalina, uma vez que o tamanho das moléculas se aproxima ao tamanho dos microporos das zeólitas, a difusão pelo interior de seus canais é lenta e mencionada como “difusão configuracional”.

Já o mecanismo de difusão dominante nos mesoporos geralmente é a de Knudsen. (iii) Variação da seletividade em relação aos produtos de interesse. Pode-se esperar que a seletividade de forma seja menos pronunciada em zeólitas hierárquicas, o que pode afetar negativamente seu desempenho catalítico em uma variedade de reações em termos de distribuição de produtos (SERRANO, ESCOLA, PIZARRO, 2012; LI, 2014).

Em resumo, os materiais zeolíticos micro e mesoporosos em comparação as zeólitas convencionais proporcionam maior acessibilidade das moléculas aos sítios ativos. Com relação aos materiais mesoporosos, são vantajosos devido à maior estabilidade hidrotérmica e alta acidez zeolítica, o que permite o uso repetido dos catalisadores micro e mesoporosos em reações catalíticas ácidas (IVANOVA; KNYAZEVA, 2013).

Como mencionado anteriormente, existem várias estratégias para a preparação de zeólitas hierárquicas, as quais geralmente são divididas em duas categorias: modificação do material após a síntese ou durante a síntese (LI; VALLA; GARCÍA-MARTÍNEZ, 2014).

Aqui serão abordadas as estratégias que envolvem a modificação do material após a síntese, mas especificamente a técnica de desaluminização, dessilicalização e modificação na presença do surfactante CTABr.

2.5.1 Desaluminização

As zeólitas Y são utilizadas para o refinamento do petróleo, porém logo após a seu uso no processo de craqueamento catalítico em leito fluido (FCC) suas limitações difusionais foram reconhecidas como o maior problema a ser resolvido.

A mesoporosidade gerada em zeólitas por meio da desaluminização, geralmente envolvem tratamentos hidrotérmicos (vaporização) ou lixiviação ácida. Essas técnicas podem melhorar a estabilidade hidrotérmica das zeólitas e também gerar mesoporosidade.

O tratamento hidrotérmico envolve o aquecimento na presença de vapor causando a quebra das ligações Al-O-Si, formando espécies de alumínio extra-estrutural. Este processo é utilizado na ultraestabilização da zeólita NH₄Y, originando a USY (LI; VALLA; GARCÍA-MARTÍNEZ, 2014).

A lixiviação envolve o tratamento com soluções ácidas a qual remove uma parte dos átomos de alumínio da estrutura zeolítica. A desaluminização é utilizada para controlar a concentração e força dos sítios ácidos pelo aumento da razão Si/Al em zeólitas de baixa-sílica (SHUTKINA; KNYAZEVA; IVANOVA, 2016).

A lixiviação do alumínio resulta na destruição de pequenas áreas da estrutura, levando à criação de porosidade intracristalina (mesoporosidade). A lixiviação ácida geralmente é conduzida usando solução de ácido nítrico ou clorídrico a temperaturas que variam de 323°C a 373°C (LOPEZ-OROZCO, 2011).

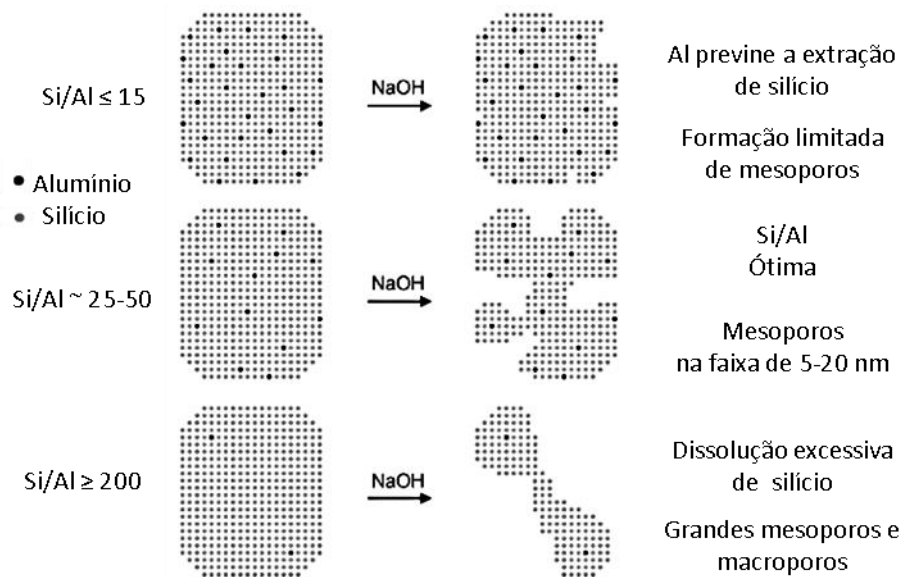
2.5.2 Dessilicalização

Outra técnica bem conhecida para a criação de mesoporosidade é conduzida por tratamento básico e envolve a remoção de silício. Esta metodologia foi criada para gerar porosidade extra em várias zeólitas. A porosidade é obtida pela extração preferencial do silício de rede devido à quebra das ligações Si-O-Si na presença de espécies OH⁻ (SHUTKINA; KNYAZEVA; IVANOVA, 2016).

O alumínio de rede determina a susceptibilidade da zeólita em perder silício durante a dessilicalização com tratamento alcalino e atua como um agente direcionador de mesoporos. A alta concentração de alumínio em zeólitas previne a extração de silício e, assim limita a formação de poros por dessilicalização, como apresentado na Figura 9 (GROEN et al., 2004).

Ogura et al. (2000) mostraram que o tratamento alcalino utilizando hidróxido de sódio (0,2 mol/L NaOH) leva a uma criação de mesoporos causando uma deterioração intensa da morfologia. Embora a morfologia tenha se alterado, a cristalinidade não sofreu alterações significativas.

Figura 9 - Representação esquemática da influência da quantidade de alumínio contida nas zeólita MFI durante a dessilicalização com solução de NaOH.



Fonte: GROEN et al., 2004.

2.5.3 Modificação na presença de surfactantes

Essa abordagem é baseada no uso de condições significativamente brandas (Exemplo: solução diluída de NH_4OH) em relação à dessilicalização. Surfactantes, como por exemplo, brometo ou cloreto de cetiltrimetilamônio (CTABr ou CTACl) são usados para introduzir mesoporosidade na estrutura das zeólitas. Essa técnica não causa perda significativa de silício ou modificação intensa dos cristais das zeólitas como ocorre na dessilicalização (LI; VALLA; GARCIA-MARTINEZ, 2014).

A abordagem referida como molde-surfactante envolve uma etapa única, na qual a zeólita é misturada numa solução alcalina contendo surfactante com posterior tratamento hidrotérmico. Este método conduz para a formação de uma fase única com mesoporosidade intracristalina.

Diferentemente, o método referido como recristalização por Ivanova et al. (2005), envolve duas etapas: I) dissolução parcial-total da zeólita em solução de NaOH, seguida por, II) recristalização por tratamento hidrotérmico na presença de CTABr a baixos valores de pH.

A recristalização conduz a formação de um composto zeólita/material amorfo e a variação da concentração de base é o fator mais influente nas características estruturais

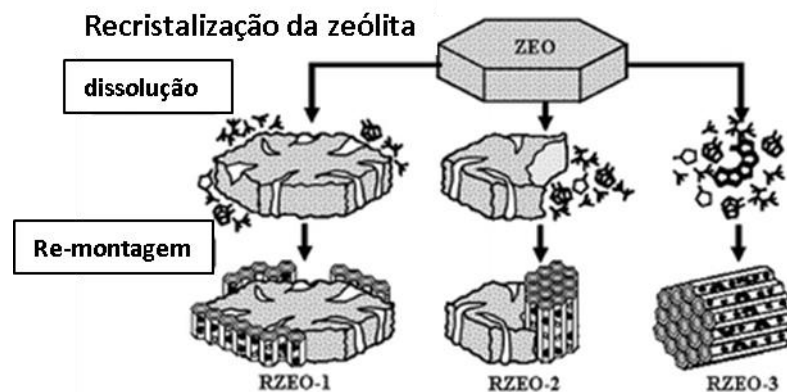
e texturais dos materiais recristalizados. Dependendo da concentração do tratamento alcalino diferentes materiais podem ser formados, sendo classificados em três grupos como ilustrado na Figura 10 (IVANOVA; KNYAZEVA, 2013; LI; VALLA; GARCIA-MARTINEZ, 2014).

RZEO-1: Cristais de zeólitas hierárquicas que podem ser revestidas por uma fina camada de materiais mesoporosos.

RZEO-2: Materiais compósitos constituídos por duas fases zeolítica e mesoporosa.

RZEO-3: Materiais mesoporosos contendo pequenos fragmentos zeolíticos.

Figura 10 - Grupos de diferentes materiais formados, dependendo da concentração do tratamento alcalino.



Fonte: IVANOVA; KNYAZEVA, 2013.

2.5.4 Mecanismos de modificação na presença de surfactantes

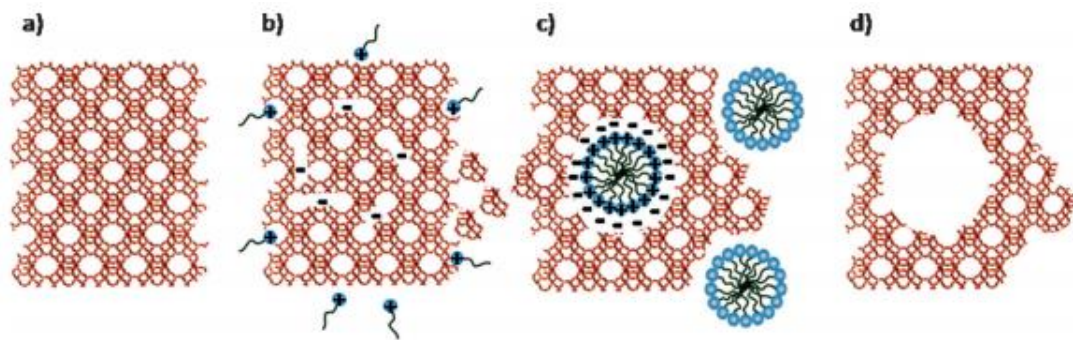
Um dos mecanismos abordados sobre modificação de zeólitas na presença de surfactantes para introdução de mesoporosidade em sua estrutura é conhecido como rearranjo e foi inicialmente proposto por García Martínez et al. (2012).

No mecanismo de rearranjo, as bases promovem a quebra de algumas ligações Si-O-Si oferecendo certa flexibilidade à estrutura cristalina e produzindo locais negativamente carregados, que atraem os surfactantes. Interações eletrostáticas entre esses locais carregados negativamente (Si-O^-) e o surfactante catiônico, associadas à automontagem desses cátions para formar micelas dentro dos cristais das zeólitas, conduzem para reorganização da estrutura para formar mesoporos em torno das micelas.

Segundo García Martínez et al. (2012) o mecanismo de rearranjo é similar à formação cooperativa de silicatos mesoporosos, exceto que no caso deste estudo os mesoporos são formados entre as paredes cristalinas dos poros. O mecanismo depende da combinação das condições brandas básicas com o surfactante.

A Figura 11 apresenta uma representação esquemática do mecanismo de rearranjo.

Figura 11 - Representação esquemática do mecanismo de rearranjo.



Fonte: GARCÍA-MARTÍNEZ et al., 2012 (Adaptado).

Ivanova et al. (2014) estudaram a técnica nomeada como molde-surfactante por García-Martínez et al. (2012), porém referindo-se a esta metodologia como recristalização. O objetivo principal do trabalho foi explicar a nível molecular o mecanismo de recristalização da mordenita. Concluiu-se que o processo de recristalização envolve as seguintes etapas de reação:

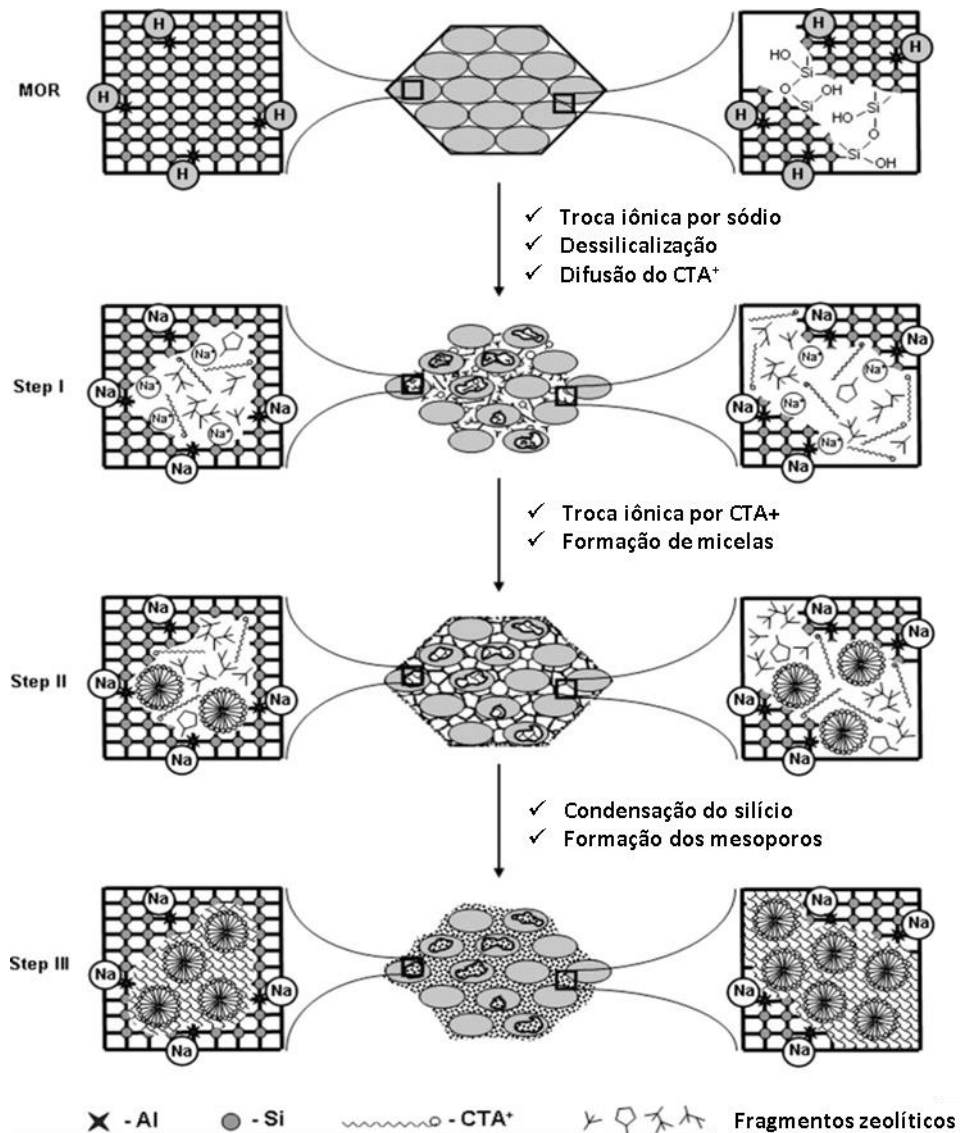
I) Rápida troca iônica de prótons e grupos SiOH com cátions sódio e a destruição de ligações Si-O-Si pela ação da base, conduzindo a dessilicalização da zeólita acompanhada pela formação de pequenos mesoporos intracristalinos de 3-20 nm e grandes poros > 30 nm intercrystalinos.

II) A difusão de CTABr nos espaços intra e intercrystalinos e a troca iônica de sódio com cátions CTA⁺ que estimula a formação de micelas e nucleação da fase mesoporosa dentro dos mesoporos zeolíticos e na superfície externa dos cristalitos.

III) A condensação de espécies sílicas extraídas durante a dessilicalização em torno das micelas, resultando na formação de mesoporos uniformes de 3-4 nm, tanto nos espaços intra e intercrystalinos.

A Figura 12 ilustra o processo de recristalização na Mordenita.

Figura 12 - Mecanismo de Recristalização.



Fonte: IVANOVA et al., 2014.

2.6 REAÇÃO MODELO PARA ANÁLISE DA ACESSIBILIDADE CRIADA PELOS MESOPOROS

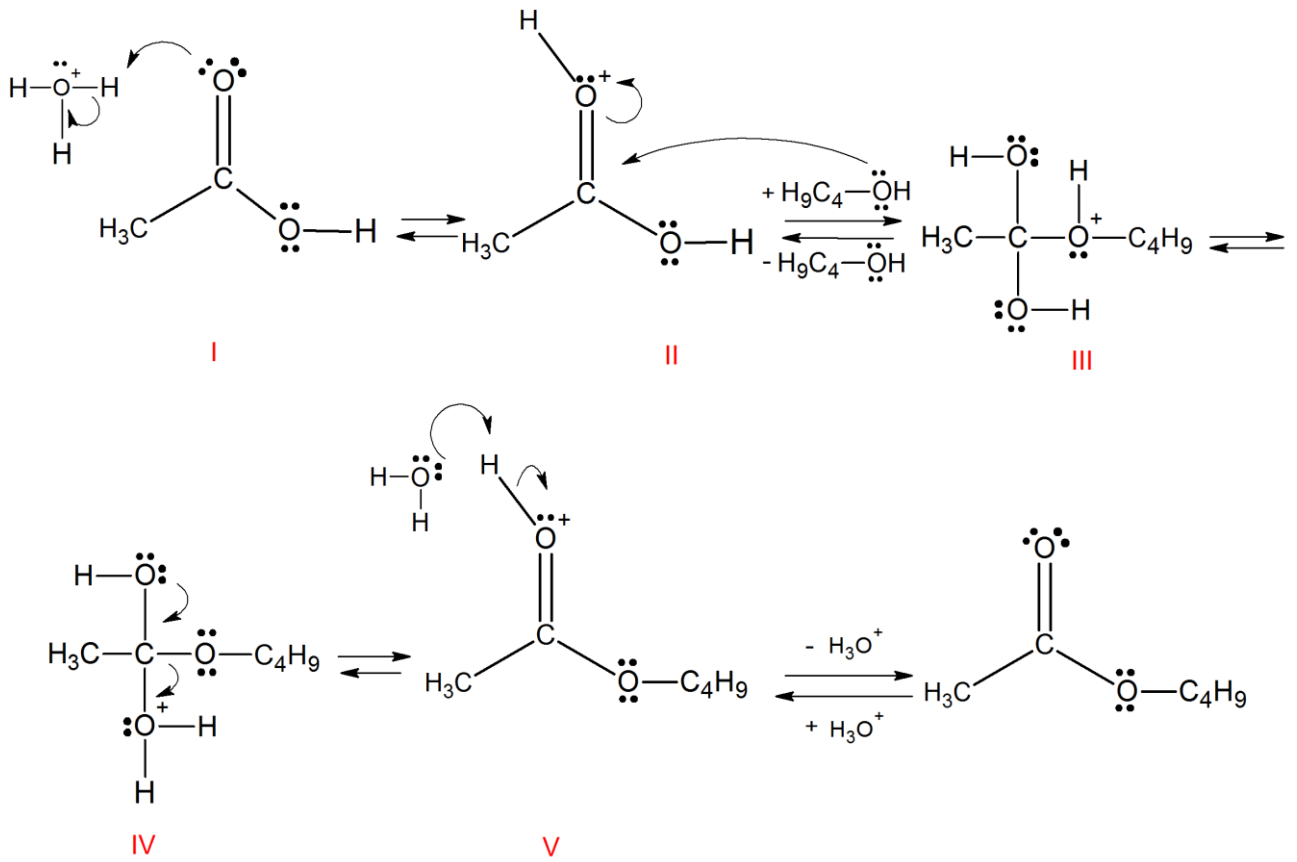
A esterificação é uma reação na qual álcoois reagem com ácidos carboxílicos para formar ésteres por meio de uma reação de condensação. Ela se desenvolve muito lentamente na ausência de ácidos fortes como ácido sulfúrico, portanto as reações de esterificação são catalisadas por ácido (SOLOMONS, 2002).

As reações de esterificação são utilizadas para produzir produtos químicos finos. Industrialmente os ésteres são comumente produzidos por catálise ácida homogênea, os ácidos utilizados geralmente são o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ácido clorídrico (HCl). Devido às vantagens apresentadas pela catálise heterogênea em relação à homogênea, existem esforços contínuos que envolvem o uso de ácidos sólidos como o catalisador para esterificação (BEDARD; CHIANG; BHAN, 2012),

O mecanismo da reação de esterificação, representado na Figura 13 envolve as seguintes etapas (SOLOMONS, 2002).

- I) O ácido carboxílico aceita um próton do catalisador ácido forte;
- II) O álcool ataca o grupo carbonila protonado para fornecer um intermediário tetraédrico;
- III) Um átomo de oxigênio perde e o outro ganha um próton;
- IV) Ocorre a perda de uma molécula de água resultando em um éster protonado;
- V) Ocorre a transferência de um próton para uma base, que leva a formação de um éster.

Figura 13 - Mecanismo da reação de esterificação catalisada por ácido.



Fonte: SOLOMONS, 2002 (modificado).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MODIFICAÇÃO DA ZEÓLITA USY

A metodologia de modificação da zeólita USY foi baseada no procedimento descrito por Sachse et al. (2015). Os reagentes utilizados e suas respectivas especificações são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Reagentes utilizados para modificação da zeólita USY.

Reagente	Fabricante	Especificações
Zeólita USY (CBV720)	Zeolyst	Si/Al=15 Cátion: hidrogênio
Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB)	Sigma-Aldrich	Pueraza≥98%
Hidróxido de sódio	Synth	Pureza= 97%
Cloreto de amônio	Sigma-Aldrich	Pureza=99%
Água deionizada	-	-

Fonte: própria.

3.1.1 Metodologia para modificação da zeólita USY

A composição molar das misturas reacionais utilizadas para preparação das amostras, variando separadamente a concentração do meio alcalino, surfactante, tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico, estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição molar das misturas reacionais.

Variação	Composição molar
Base	0,0052 HY: x Na ₂ O: 100 H ₂ O: 0,1 CTABr
Surfactante	0,0052 HY: 0,08 Na ₂ O: 100 H ₂ O: y CTABr
Tempo e Temperatura	0,0052 HY: 0,08 Na ₂ O: 100 H ₂ O: 0,1 CTABr

Fonte: própria.

Em que x representa a razão molar da base (NaOH) e y a razão molar do surfactante (CTABr). O Apêndice A apresenta o cálculo utilizado para determinação da razão molar de zeólita igual a 0,0052.

As amostras foram nomeadas como YBx-Sy-T/t, sendo T a temperatura de tratamento hidrotérmico e t o tempo de tratamento hidrotérmico.

As variações das condições de modificação foram feitas em relação a uma condição padrão (amostra YB0,08-S0,1-150/20h), a qual foi baseada na metodologia de Sachse et al. (2015). A Tabela 3 apresenta quais foram as condições padrões utilizadas.

Tabela 3 - Condições utilizadas para preparação da amostra padrão.

Condição padrão	
Composição molar da mistura reacional	0,0052 HY: 0,08 Na ₂ O: 100 H ₂ O: 0,1 CTAB
Temperatura de tratamento hidrotérmico	150°C
Tempo de tratamento hidrotérmico	20 horas

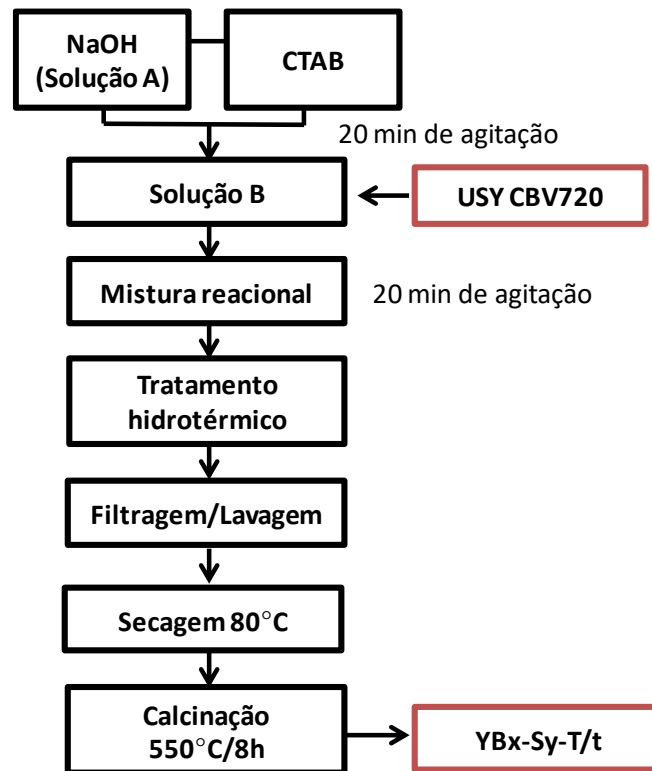
Fonte: própria.

As massas dos reagentes foram pesadas segundo a composição molar requerida. O Apêndice B apresenta a tabela empregada para o cálculo da massa dos reagentes utilizados na preparação da amostra (YB0,08-S0,1-150/20h). Vale ressaltar que a massa da mistura reacional foi mantida constante e igual a 40 gramas.

As etapas para a modificação da USY, representadas na Figura 14, foram as seguintes:

- 1) Preparação de uma solução estoque de hidróxido de sódio 0,2 mol/L.
- 2) Diluição da solução de hidróxido de sódio em água destilada, originando a solução A.
- 3) Adição magnética do surfactante à solução A, gerando a solução B.
- 4) Agitação à solução B durante 20 minutos em agitador magnético.
- 5) Adição da zeólita USY na solução B, gerando a mistura reacional.
- 6) Agitação magnética da mistura reacional durante 20 minutos.
- 7) Tratamento hidrotérmico na temperatura de T(°C) durante t horas.
- 8) Filtragem e lavagem do material com água destilada até o pH neutro.
- 9) Secagem do material na temperatura de 80°C durante 24 horas.
- 10) Calcinação na temperatura de 550°C durante 8 horas, com uma taxa de aquecimento de 2°C por minuto.

Figura 14 - Fluxograma da metodologia utilizada para modificação da USY.



Fonte: própria.

3.2 TROCA IÔNICA

Após a modificação da zeólita USY, as amostras foram submetidas à troca iônica para formação do sítio ácido de Brønsted (H^+) e posterior avaliação catalítica. Neste procedimento, a zeólita na forma sódica foi submetida a três trocas iônicas consecutivas de 1 h com cloreto de amônio (1 mol/L) a temperatura ambiente. Desta maneira, os cátions de compensação Na^+ foram substituídos pelos cátions NH_4^+ . Utilizou-se 50 mL de solução para um grama de zeólita. O material foi lavado com água destilada e seco a $80^\circ C$ durante 24 h.

Para remoção de cátions amônia (NH_3^+) e consequente formação dos sítios ácidos de Brønsted (H^+), após a troca iônica, a zeólita foi calcinada na mufla na temperatura de $550^\circ C$ durante 5 horas, com uma taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Difratometria de raios X (DRX)

A Difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para verificar: (i) a presença de mesoporos com certa organização; (ii) a intensidade relativa; (iii) diâmetro médio de cristalito (d_{hkl}), e (iv) parâmetros de cela unitária das amostras.

Realizou-se a difratometria de raios X utilizando um difratômetro MiniFlex 600 da Rigaku equipado com tubo de cobre, filtro de níquel e operado com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$) gerada a 40kV/15mA para difração a ângulos grandes ($5^\circ < 2\theta < 35^\circ$) e a (30kV/10mA) para ângulos pequenos ($1^\circ < 2\theta < 5^\circ$).

As amostras utilizadas para a determinação do parâmetro de cela unitária foram preparadas segundo a norma ASTM D3942-03. Para tanto, foram previamente secas a 110°C durante 1 hora, misturadas com cerca de 5% em massa de silício elementar e hidratadas num umidificador com solução saturada de cloreto de cálcio.

Para a determinação do parâmetro de cela unitária (a_0), foi feito um ajuste linear por meio da Equação 3, a qual foi obtida relacionando a Lei de Bragg (Equação 1) a distância interplanar (Equação 2).

$$d = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (1)$$

$$a_0 = d \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (2)$$

$$\text{sen}^2\theta = \frac{1}{(a_0)^2} \frac{\lambda^2}{4} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3)$$

Nas Equações numeradas de 1 a 3, d equivale à distância interplanar; λ é o comprimento de onda da radiação incidente em nm; θ equivale à metade do ângulo de difração (rad); a_0 é o parâmetro de cela unitária (nm) e h , k e l são os índices de Miller dos planos de difração característicos. Os cálculos foram feitos utilizando 3 planos de difração característicos (Tabela 4) da estrutura da faujasita e recomendados pela norma da ASTM D3942-03.

Tabela 4 - Reflexões utilizadas para o cálculo do parâmetro de cela unitária (a_0), intensidade relativa (IR) e diâmetro de cristalito médio (d_{hkl}).

Reflexão	Índices	
	de Miller	($h^2+k^2+l^2$)
23,5°	533	43
26,9°	642	56
31,2°	555	75

Fonte: própria.

A intensidade relativa (IR) das amostras foi determinada por meio da Equação 4 para os planos (5 3 3), (6 4 2) e (5 5 5). A zeólita USY de partida foi considerada como amostra padrão.

$$IR(\%) = \frac{I_{OBS}}{I_{PAD}} \times 100 \quad (4)$$

Em que: I_{OBS} é a intensidade relativa da amostra.

I_{PAD} é a intensidade relativa da amostra padrão.

A intensidade relativa de cada amostra foi obtida pela média dos valores calculados em cada plano.

O diâmetro médio de cristalito foi determinado por meio da Equação de Scherrer (Equação 5), utilizando os mesmos picos do cálculo da intensidade relativa.

$$d_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (5)$$

Na qual d_{hkl} é o diâmetro médio do cristalito; K é uma constante que depende da forma das partículas (esfera=0,94), λ é o comprimento de onda da radiação do $CuK\alpha$ (nm); θ é a metade do ângulo de difração em radianos; $\beta = [(FWHM_{OBS})^2 - (FWHM_{Si})^2]^{1/2}$, que é um parâmetro empírico usado para a correção de erros experimentais; $FWHM_{OBS}$ é a largura à meia altura do pico de difração da amostra e $FWHM_{Si}$ é a largura à meia altura do pico de difração mais intenso do Si metálico.

3.3.2 Fisissorção de nitrogênio

As isotermas de fisissorção de nitrogênio foram obtidas para determinação das propriedades texturais das amostras, como volume total de poros (V_t), volume de microporos (V_{micro}), volume de mesoporos (V_{meso}) e superfície externa (S_{ext}). As medidas foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido (-196°C) num equipamento ASAP 2020 da Micromeritics.

As amostras foram submetidas a um tratamento prévio na temperatura de 200°C durante 1 hora para a retirada de água e gases fisicamente adsorvidos na superfície do catalisador.

O volume de microporos (V_{micro}) e a área de superfície externa das amostras foram determinados pelo método t-plot. Este método relaciona o volume adsorvido com a espessura estatística da camada de nitrogênio adsorvida (t). Os valores de espessura (t) foram determinados pela equação de Harkins e Jura (Equação 6), na qual a faixa de aplicação varia de espessuras entre 0,35 e 0,5 nm:

$$t(\text{\AA}) = \left(\frac{13,99}{0,034 - \log P/P_0} \right)^{1/2} \quad (6)$$

O volume total de poros (V_t) foi calculado pelo volume máximo adsorvido na pressão relativa de $P/P_0=0,85$. O volume de mesoporos (V_{meso}) foi determinado pelo método NLDFT utilizando o gráfico de volume adsorvido acumulado versus diâmetro de poro na faixa de (2-50 nm). O Apêndice C apresenta um exemplo do cálculo do volume de mesoporos. Vale a pena ressaltar, que este cálculo é mais preciso em relação ao realizado pela equação 7, uma vez que esta não leva em conta que o volume total adsorvido (V_t) refere-se ao volume adsorvido nos microporos, mesoporos e na superfície externa. Portanto, o volume de mesoporos determinado por meio desta equação, contabiliza o volume adsorvido na superfície externa e mesoporos.

$$V_{\text{meso}} = V_t - V_{\text{micro}} \quad (7)$$

A distribuição de tamanho de mesoporos foi determinada pelo método de Barret-Joiner-Halenda (BJH) no ramo da adsorção.

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada para verificar o formato das partículas. Para preparação das amostras foram adicionadas cerca de 20 mg de zeólita a acetona, promovendo sua dispersão no ultrassom durante 30 minutos. O sobrenadante da dispersão foi gotejado sobre um porta-amostra de alumínio até observação da deposição do sólido e evaporação completa do solvente. As análises foram realizadas no equipamento FEI Magellan 400 L, pertencente ao LCE (DEMa – UFSCar), à voltagem de 2 kV.

3.3.4 Dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH₃)

Utilizou-se a técnica de DTP-NH₃ para a caracterização da acidez das zeólitas. Para a realização da dessorção a temperatura programada de amônia, pesou-se cerca de 100 mg da amostra que passou por um tratamento térmico sob vazão de He (30 mL/min) a 550 °C, por 30 minutos, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C /min. Posteriormente, as amostras foram resfriadas a 120 °C a uma taxa de 30 °C /min. Foi realizada a saturação do catalisador com 10% de NH₃ em hélio a uma vazão de 10 mL/min na temperatura de 120 °C durante 30 min. Após a saturação, um fluxo de hélio passou através do leito da amostra durante 1 h para a remoção de amônia adsorvida com fraca interação. Em seguida, elevou-se a temperatura de 120 °C para 650 °C para que ocorresse a dessorção a uma taxa de 15 °C/min. Foi utilizado o detector de condutividade térmica (TCD). Realizaram-se as análises de DTP-NH₃ em um equipamento da Micromeritics AutoChem II 2920 Chemisorption Analyzer.

3.3.5 Análise química elementar

A razão silício e alumínio global das amostras foi determinada por meio de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Para análise de EDS, as amostras foram dispersas em fitas duplas de carbono. As análises foram realizadas a 2 kV no microscópio eletrônico FEG no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE-DEMa).

3.3.6 Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{27}Al e ^{29}Si (RMN de ^{27}Al e RMN de ^{29}Si)

As análises de RMN ^{27}Al e RMN ^{29}Si foram realizadas num equipamento Bruker Avance III-400, operando em um campo magnético de 9.4 T. As amostras foram empacotadas em rotores de zircônia com diâmetro externo de 4mm, e foram tampadas com uma tampa de KEL-F. As análises foram feitas em uma temperatura de 23°C.

A Tabela 5 apresenta as condições de operação do equipamento.

Tabela 5 - Condições de operação do equipamento para análise de RMN ^{27}Al e RMN ^{29}Si .

Condições	RMN ^{27}Al	RMN ^{29}Si
Rotação da amostra	10 kHz	10kHz
Pulso	18° (1 μs)	90° (3,60 μs)
Tempo de aquisição	34 ms	40ms
Tempo de experimento	1h	7h30 min (USY) e 14h40 min (YB0,04-S0,1-150/20h)

Fonte: própria.

3.3.7 Análise termogravimétrica (ATG)

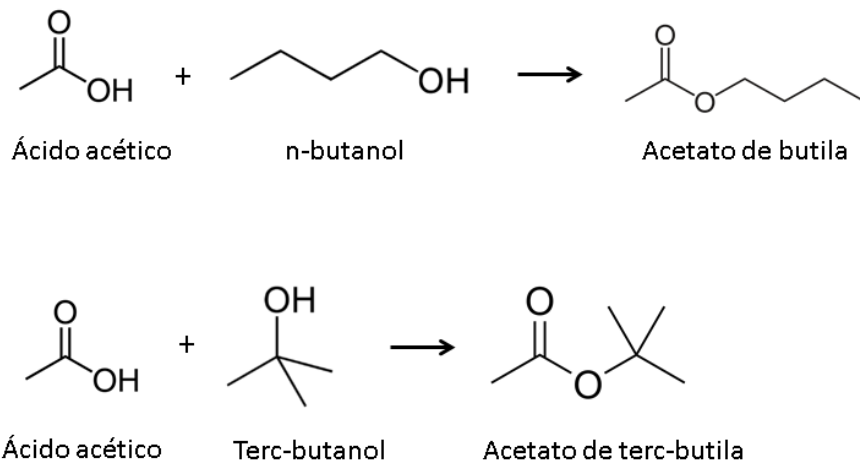
As análises termogravimétricas foram realizadas para obtenção do perfil de perda de massa da zeólita com a temperatura. Esta análise permite identificar em qual faixa de temperatura ocorre à eliminação do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), por exemplo.

As análises foram realizadas na termobalança modelo SDT Q600V209 instalada no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Aproximadamente 0,01 g de amostra foi aquecida em um cadinho de alumina, entre 25 °C e 850 °C com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera oxidante (ar sintético) ou inerte (nitrogênio) com vazão de 30 mL/min.

3.3.8 Avaliação catalítica

Para avaliação catalítica foram realizadas reações de esterificação entre o ácido acético e os álcoois butanol e terc butanol na proporção (1:1). Os esquemas das reações estão representados na Figura 15.

Figura 15 - Esquemas reacionais da esterificação entre o ácido acético e os álcoois n-butanol e terc-butanol.



Fonte: própria.

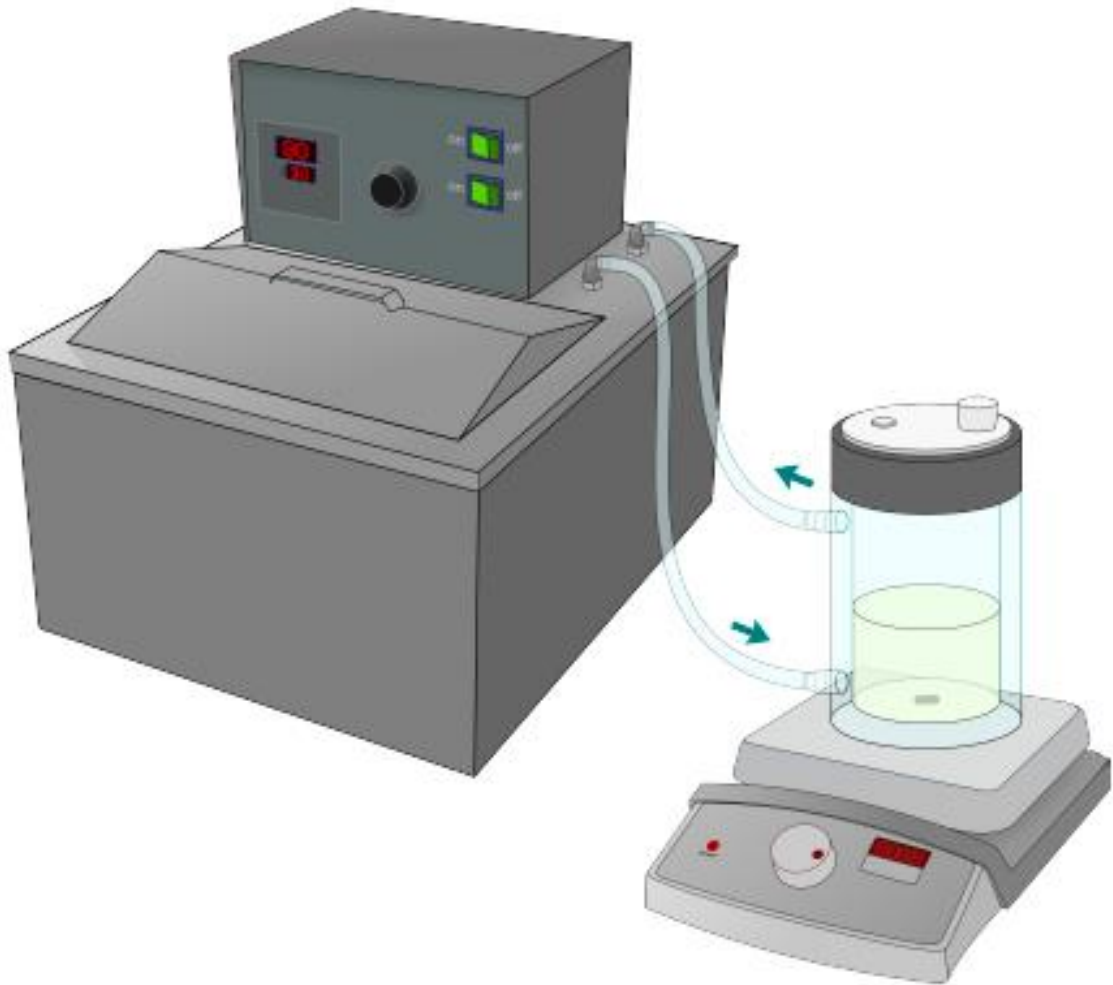
A cinética de reação foi realizada num reator com agitação, a temperatura foi mantida a 80 °C e monitorada por um termopar (Figura 16). Utilizou-se 20 mL de mistura reacional e 4% em massa de catalisador. Foram retiradas alíquotas a cada 5 minutos durante os primeiros 40 minutos de reação, após este período as alíquotas foram retiradas com 50, 60, 80, 100 e 120 min de reação. O produto foi quantificado por cromatografia gasosa num cromatógrafo de modelo CG2010 da SHIMADZU, com detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar RTX-1 de 30 m de comprimento 0,32 mm de diâmetro e filme com espessura de 3 µm.

As curvas foram ajustadas pela Equação 8:

$$y = \frac{a \times x}{x + b} \quad (8)$$

Em que a e b são constantes das curvas cinéticas.
 x representa o tempo de reação em minutos.
 y a conversão da reação no tempo x .

Figura 16 - Esquema utilizado na cinética de reação.



Fonte: BARBOSA, 2014.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este item foi destinado aos resultados e discussões referentes à modificação da zeólita USY para formação de mesoporos. Como mencionado anteriormente, foram realizadas variações nas condições de modificação como: concentração do meio alcalino, concentração de surfactante, tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico.

4.1 VARIAÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO

As condições utilizadas para as variações de tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico estão resumidas na Tabela 6. A composição molar da mistura reacional foi 0,0052 HY: 0,08 Na₂O: 100 H₂O: 0,1 CTABr.

Tabela 6 - Condições para a modificação das zeólitas variando o tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico.

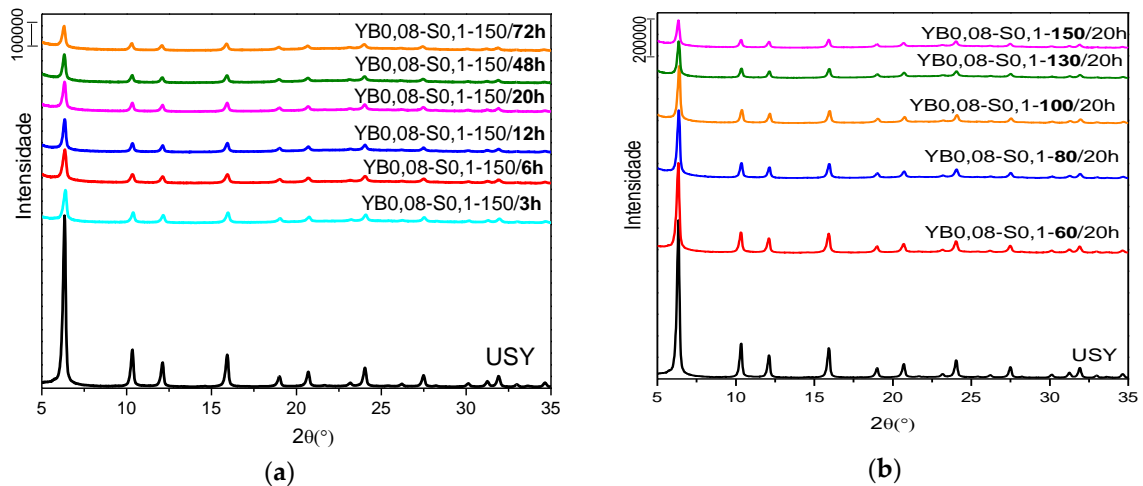
Condições	Variação tempo	Variação temperatura
Temperatura	150°C	60°C, 80°C, 100°C e 150°C
Razão de surfactante	0,1	0,1
Razão de base	0,08	0,08
Tempo	6h, 12 h, 20h, 48h e 72h	20h

Fonte: própria.

4.1.1 Difractometria de raios X

As Figuras 17-a e 17-b apresentam os difratogramas de raios X a ângulos grandes para as amostras modificadas variando o tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico, respectivamente. Verifica-se que as amostras modificadas apresentam os picos referentes à estrutura da faujasita, porém com menor intensidade em relação à USY sem tratamento. Resultados análogos a este foram observados por diversos autores (SACHSE et al., 2015; GARCÍA-MARTINEZ et al., 2012 e CHAL et al., 2010).

Figura 17 - Difratogramas de raios X a ângulos grandes das amostras modificadas variando (a) o tempo e (b) temperatura de tratamento hidrotérmico.



Fonte: própria

A avaliação da intensidade relativa torna-se importante para quantificar a perda de estrutura zeolítica, visto que se busca a formação de mesoporos mantendo o máximo as propriedades zeolíticas das amostras. Para tanto, determinaram-se as intensidades relativas apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Intensidade relativa e diâmetro de cristalito para variação do tempo de tratamento hidrotérmico.

Amostra	IR (%)	D cristalito (nm)
USY	100	57
YB0,08-S0,1-150/3h	38	43
YB0,08-S0,1-150/6h	36	37
YB0,08-S0,1-150/12h	32	46
YB0,08-S0,1-150/20h	33	46
YB0,08-S0,1-150/48h	30	45
YB0,08-S0,1-150/72h	27	40

Fonte: própria.

Para os materiais avaliados com variação do tempo de tratamento hidrotérmico não foi possível constatar variações significativas, levando em consideração que todos apresentaram uma perda considerável de aproximadamente 70 % de cristalinidade possivelmente pelas condições drásticas utilizadas.

Pela análise da Tabela 8, verifica-se que o aumento da temperatura também ocasionou a redução da intensidade relativa.

Tabela 8 - Intensidade relativa e diâmetro médio de cristalito das amostras variando temperatura.

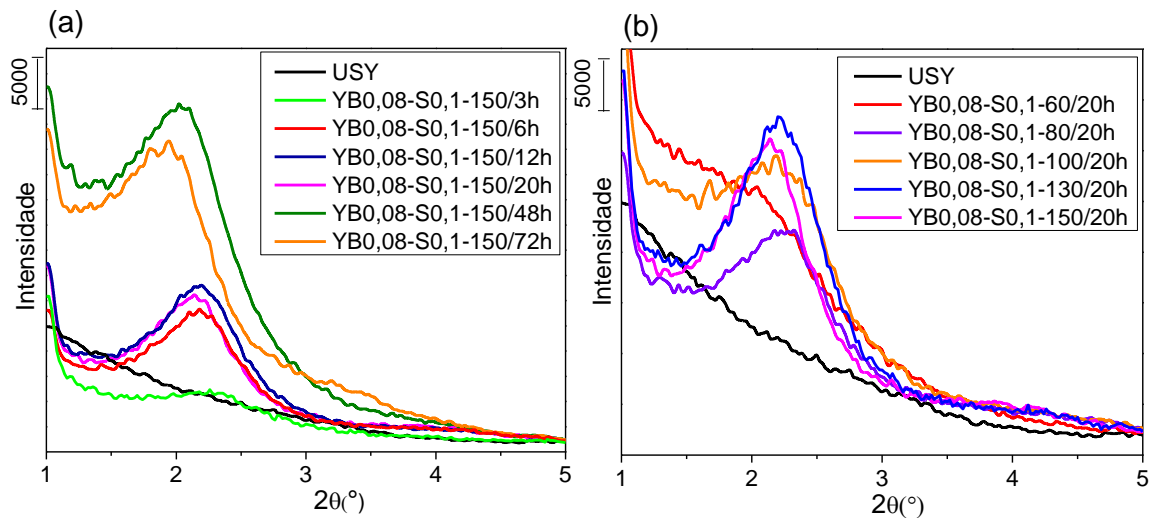
Amostra	IR (%)	D cristalito (nm)
USY	100	57
YB0,08-S0,1-60/20h	70	46
YB0,08-S0,1-80/20h	52	43
YB0,08-S0,1-100/20h	42	46
YB0,08-S0,1-130/20h	33	44
YB0,08-S0,1-150/20h	33	46

Fonte: própria.

A modificação a temperatura de 60°C aliada as demais condições ($x=0,08$, $y=0,1$ e $t=20h$) mostrou-se interessante, uma vez que a cristalinidade dessa amostra foi reduzida em 30% e com isso esse material foi o que apresentou as propriedades zeolíticas mais conservadas (Tabela 8). Para ambas as variações o diâmetro médio do cristalito das amostras modificadas foi reduzido em relação à USY.

As Figuras 18-a e 18-b apresentam os difratogramas de raios X a ângulos pequenos para as mesmas amostras. Visualizou-se que todas as zeólitas modificadas apresentam um pico localizado em torno $2^\circ 2\theta$ referente à repetição de planos cristalográficos decorrentes do ordenamento de poros maiores que 2 nm, ou seja, indica a presença de mesoporos com certa organização. Observou-se também que tempos elevados de tratamento hidrotérmico conduzem para maior ordenamento dos mesoporos e para a variação de temperatura este comportamento não foi verificado.

Figura 18 - Difratomogramas de raios X a ângulos pequenos das amostras variando (a) tempo e (b) temperatura de tratamento hidrotérmico.

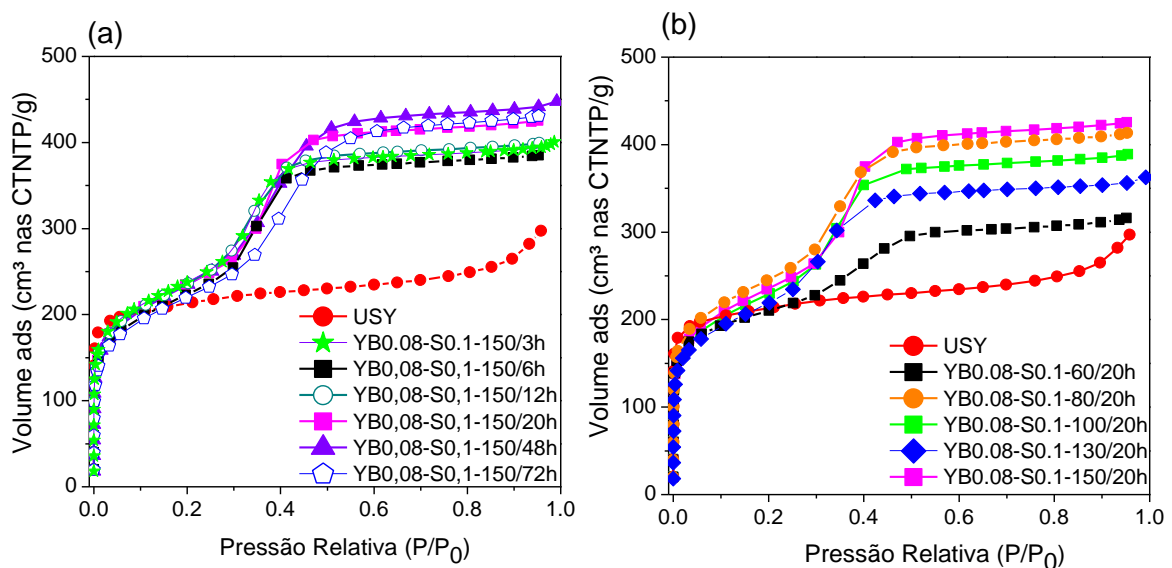


Fonte: própria.

4.1.2 Fisissorção de nitrogênio

As Figuras 19-a e 19-b apresentam as isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras comercial (USY) e modificadas variando o tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico, respectivamente. O Apêndice D apresenta algumas isotermas de adsorção e dessorção.

Figura 19 - Isotermas de adsorção de N_2 da zeólita comercial (USY) e das zeólitas modificadas variando o (a) tempo e (b) temperatura de tratamento hidrotérmico.



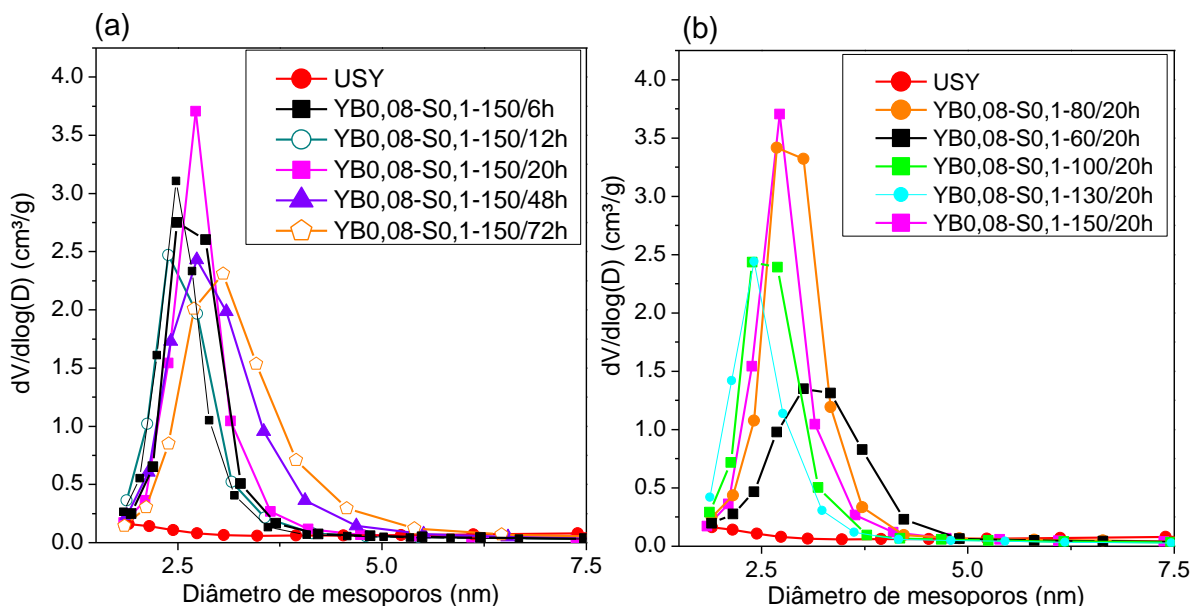
Fonte: própria.

A amostra USY original apresenta isoterma que poderia ser classificada, segundo a IUPAC (1985), como do tipo I, ou seja, trata-se um de material com predominância de microporos em sua estrutura. Adicionalmente, essa isoterma apresenta também uma pequena histerese, provavelmente decorrente de mesoporos formados durante o tratamento hidrotérmico visando sua ultraestabilização.

As isotermas das amostras modificadas são uma combinação do tipo I e tipo IV, em decorrência da contribuição dos mesoporos criados durante a modificação da USY na presença de NaOH e surfactante. A adsorção acentuada de nitrogênio na pressão relativa de aproximadamente 0,4 evidencia a presença de mesoporosidade de diâmetro uniforme, conforme indicado anteriormente por difração de raios X a ângulos pequenos.

A Figura 20 apresenta a distribuição de poros pelo método BJH no ramo da adsorção para as amostras modificadas variando o tempo e a temperatura de tratamento hidrotérmico. Verificou-se que as amostras modificadas apresentam uma distribuição de poros estreita e centrada em torno de 2,5 nm.

Figura 20 - Distribuição do tamanho de poros pelo método BJH no ramo da adsorção para as amostras variando (a) tempo e (b) temperatura de tratamento hidrotérmico.



Fonte: própria.

A mesoporosidade de diâmetro uniforme é devido à presença do CTABr durante a modificação, uma vez que os mesoporos são gerados por meio da formação das micelas do surfactante.

As Tabelas 9 e 10 apresentam as propriedades texturais das amostras variando o tempo e a temperatura de tratamento hidrotérmico, respectivamente. O Apêndice E apresenta o t-plot utilizado para determinação do volume de microporos e área de superfície externa de algumas amostras.

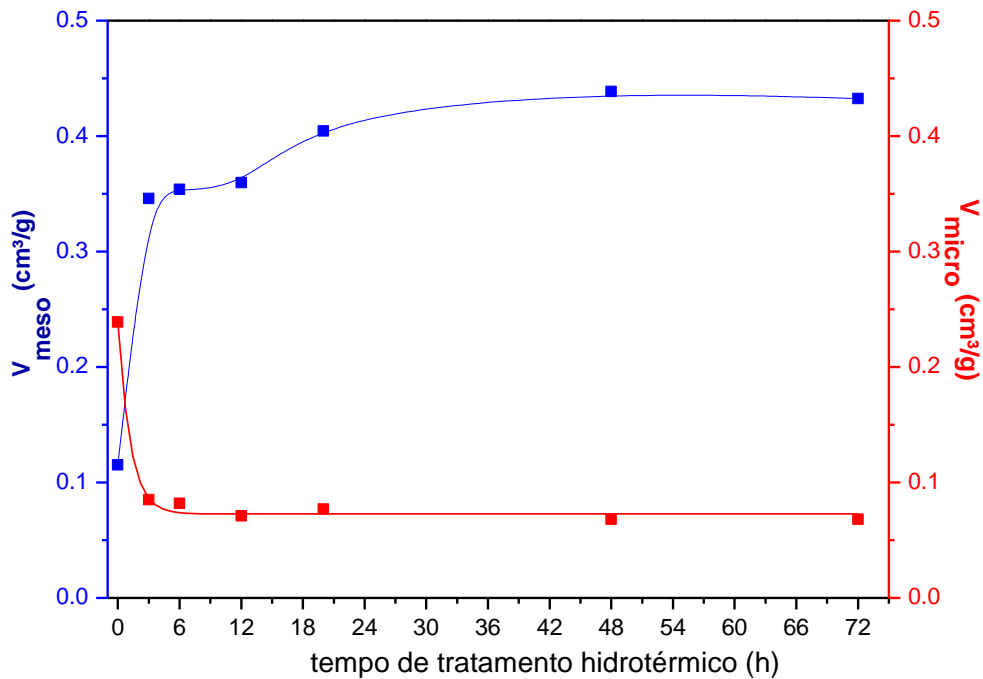
Tabela 9 - Propriedades texturais das amostras modificadas variando o tempo de tratamento.

Amostra	V_{total}¹ (cm³/g)	V_{micro}² (cm³/g)	V_{meso}³ (cm³/g)	S_{ext}² (m²/g)
USY	0,395	0,239	0,115	208
YB0,08-S0,1-150/3h	0,602	0,085	0,346	652
YB0,08-S0,1-150/6h	0,589	0,082	0,354	605
YB0,08-S0,1-150/12h	0,611	0,071	0,359	676
YB0,08-S0,1-150/20h	0,649	0,077	0,404	661
YB0,08-S0,1-150/48h	0,676	0,068	0,438	675
YB0,08-S0,1-150/72h	0,657	0,068	0,432	625

¹p/p₀=0,85 ; ² t-plot; ³ NLDFT

Fonte: própria.

Figura 21 – Volume de mesoporos e volume de microporos das zeólitas variando o tempo de tratamento hidrotérmico.



Fonte: própria.

Pela análise da Tabela 9, observa-se que a zeólita USY de partida apresenta mesoporos em sua estrutura, devido ao processo de ultraestabilização realizado anteriormente na zeólita Y para retirada de alumínio de rede, melhorando sua estabilidade térmica.

As zeólitas modificadas apresentam volume de mesoporos elevados em relação à zeólita USY, corroborando as observações feitas pela análise de difração de raios X a ângulos pequenos. O volume de microporos das amostras modificadas foi reduzido cerca de 70%, sendo coerente com a diminuição da intensidade relativa, uma vez que a estrutura zeolítica é responsável pela presença de microporos. Comparando-se as amostras modificadas com 3h e 72 h de tratamento hidrotérmico, verificou-se uma redução no volume de microporos e um aumento no volume de mesoporos em torno de 20%.

A Figura 21 apresenta o volume de mesoporos e microporos em função do tempo de tratamento hidrotérmico. Verifica-se que a partir de 20 h o aumento do volume de mesoporos e a redução do volume de microporos mantêm-se praticamente constante. Isto demonstrou, que nas condições estudadas tempos maiores que 20 h

de tratamento hidrotérmico não seriam necessários para a modificação da zeólita USY original.

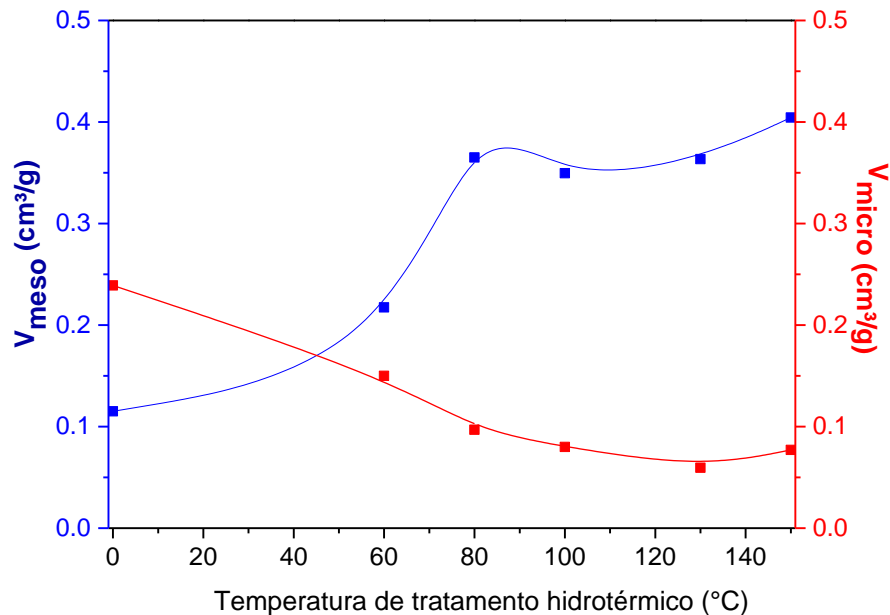
Tabela 10 - Propriedades texturais das amostras modificadas variando a temperatura de tratamento hidrotérmico.

Amostra	V_{total}^1 (cm^3/g)	V_{micro}^2 (cm^3/g)	V_{meso}^3 (cm^3/g)	S_{ext}^2 (m^2/g)
USY	0,395	0,239	0,115	208
YB0,08-S0,1-60/20h	0,477	0,150	0,217	403
YB0,08-S0,1-80/20h	0,630	0,097	0,365	726
YB0,08-S0,1-100/20h	0,593	0,080	0,349	630
YB0,08-S0,1-130/20h	0,545	0,059	0,363	642
YB0,08-S0,1-150/20h	0,649	0,077	0,404	661

¹ $p/p_0=0,85$; ²t-plot; ³NLDFT

Fonte: própria.

Figura 22 – Volume de mesoporos e volume de microporos das zeólitas em função da temperatura de tratamento hidrotérmico utilizada na modificação.



Fonte: própria.

Pela análise da Tabela 10, observa-se que a amostra modificada a 60 °C (YB0,08-S0,1-60/20h) apresentou um aumento de aproximadamente 50% no volume de mesoporos, preservando cerca de 60% do volume de microporos. Portanto torna-se interessante a utilização desta temperatura para melhor conservação das propriedades zeolíticas, conforme verificado anteriormente pela análise da intensidade relativa.

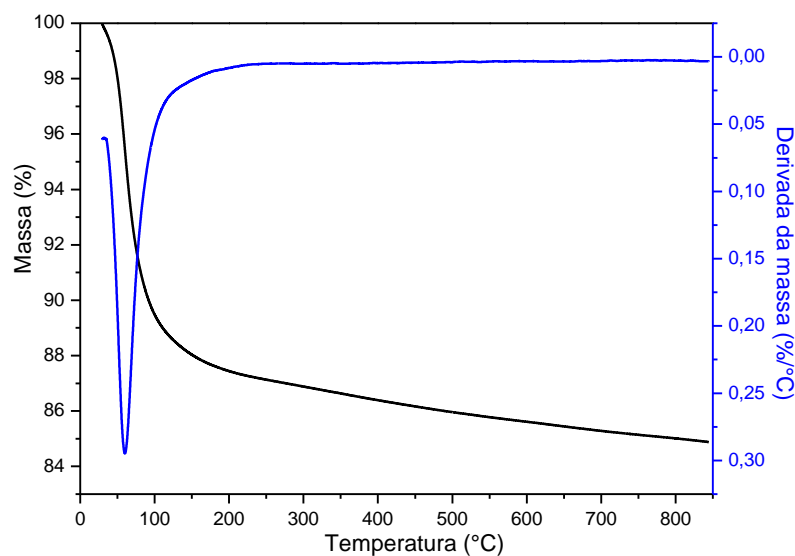
Verifica-se, que seria interessante a utilização de temperaturas menores que 80°C, visto que a partir desta condição as propriedades texturais mantiveram-se praticamente constantes (Figura 22).

Verificou-se que a temperatura de tratamento hidrotérmico possui maior influência na intensidade relativa e nas propriedades texturais das amostras modificadas em relação ao tempo de tratamento hidrotérmico nas condições estudadas.

4.1.3 Análise termogravimétrica

A Figura 23 apresenta o termograma da amostra USY comercial, pelo qual se verifica a perda de massa referente a água adsorvida fisicamente na rede da zeólita.

Figura 23 - Termograma em atmosfera oxidante da amostra USY comercial sem calcinar.



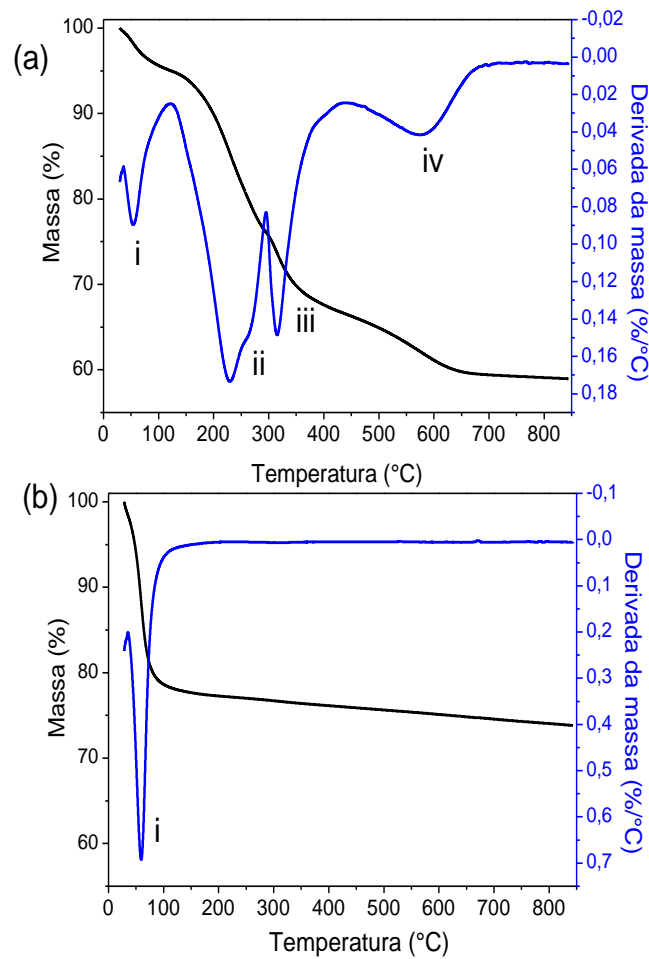
Fonte: própria.

As medidas de análise termogravimétrica foram realizadas para a amostra YB0,08-S0,1-150/20h antes e após a calcinação, com intuito de analisar se a calcinação das amostras para retirada de material orgânico dos mesoporos foi efetiva.

A Figura 24-a apresenta o termograma da amostra após a modificação e sem calcinar. Verificaram-se quatro regiões de perda de massa, as quais estão localizadas nas seguintes faixas de temperatura: (i) 25 °C-120 °C, referente a água adsorvida fisicamente; (ii) 120 °C-290 °C, associada a decomposição do surfactante (decomposição de Hoffman $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+ \rightarrow C_{16}H_{32} + N(CH_3)_3 + H^+$); (iii) 290 °C - 490 °C, combustão das espécies de carbono remanescentes (trimetilamina adsorvida, carbono residual e carbono depositado) e condensação do silanol; (iv) 490 °C-700 °C, referente a condensação residual de silanol. Estas regiões de perda de massa são semelhantes às descritas por Zhao et al. (1997) e Araujo e Jaroniec (2000) para uma MCM-41.

A amostra calcinada apresenta perda de massa somente na região 25 °C-100 °C referente à água adsorvida fisicamente (Figura 24-b), não apresentando perda de massa referente a eliminação do surfactante. Portanto, conclui-se que a calcinação a 550 °C foi efetiva para retirada do surfactante e exposição dos mesoporos.

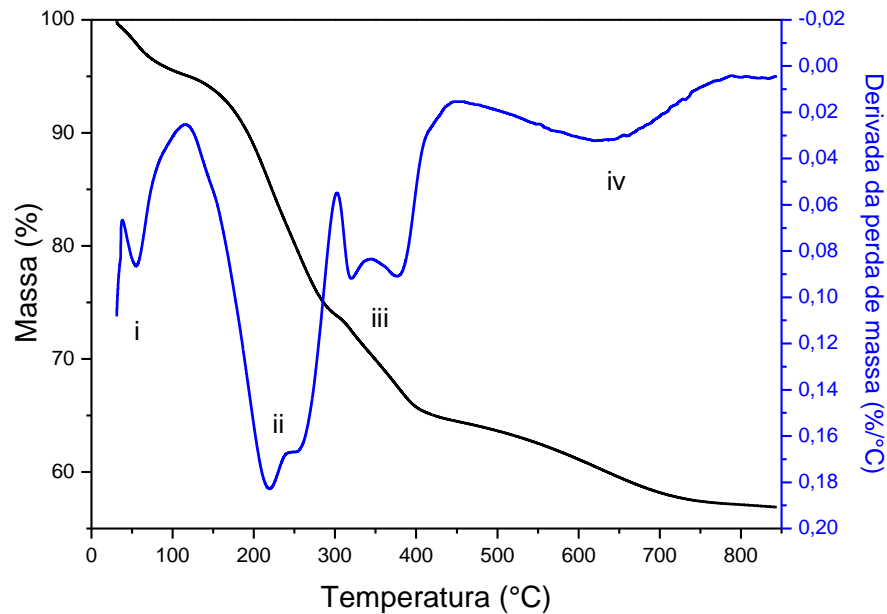
Figura 24 - (a) Termograma em atmosfera oxidante da amostra YB0,08-S0,1-150/20h sem calcinar (b) Termograma amostra YB0,08-S0,1-150/20h calcinada a 550°C.



Fonte: própria.

Para melhor identificar as regiões referentes a perda de massa de carbono, realizou-se a análise termogravimétrica em atmosfera inerte, apresentada na Figura 25, na qual quando comparada com o termograma da Figura 24-a, verifica-se que a única região modificada foi a iii, confirmando que nesta ocorre a combustão das espécies de carbono remanescentes.

Figura 25 - Termograma em atmosfera inerte da amostra YB0,08-S0,1-150/20h sem calcinar.



Fonte: própria.

O Apêndice F apresenta termogramas de outras amostras modificadas.

4.2 VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SURFACTANTE

A Tabela 11 apresenta a nomenclatura e a razão molar de surfactante utilizada para a preparação de cada amostra. A composição molar da mistura reacional foi de 0,0052 HY: 0,08 Na₂O: 100 H₂O: y CTABr.

Deve-se ressaltar que a temperatura e o tempo de tratamento hidrotérmico utilizados não foram os dados como melhores na análise do item 4.1, visto que se busca comparar a variação de cada parâmetro em uma mesma condição. Portanto, serão mantidos o tempo e a temperatura de 20h e 150°C para as variações da concentração de surfactante e meio alcalino. Estes valores foram selecionados com base em trabalhos da literatura como o de Sachse et al. (2015).

Tabela 11 - Razão molar de surfactante das amostras modificadas

Amostra	Razão molar (y)
YB0,08-S0,0-150/20h	0
YB0,08-S0,04-150/20h	0,04
YB0,08-S0,06-150/20h	0,06
YB0,08-S0,08-150/20h	0,08
YB0,08-S0,1-150/20h	0,1

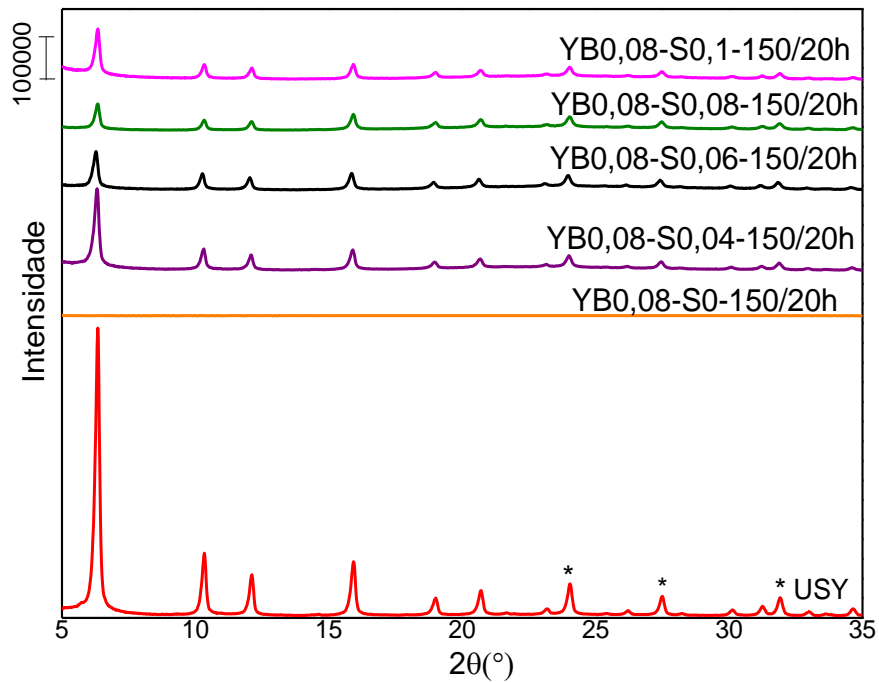
Fonte: própria.

4.2.1 Difractometria de raios X

A Figura 26 apresenta os difratogramas de raios X a ângulos grandes da zeólita USY e das zeólitas modificadas variando a concentração de surfactante. Verifica-se que as amostras modificadas apresentam os picos referentes à estrutura faujasita, exceto a amostra YB0,08-S0-150/20h, a qual foi preparada sem a utilização do surfactante. Portanto, conclui-se que a presença do CTABr durante a modificação da zeólita impede a dissolução total dos cristais, conforme afirmado por Sachse et al. (2017) e Shutkina, Knyazeva, e Ivanova (2016).

Foram calculadas as intensidades relativas das zeólitas a partir dos difratogramas de raios X apresentados na Figura 26. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 12.

Figura 26 - Difratogramas de raios X a ângulos grandes das zeólitas modificadas variando a concentração de surfactante.



Fonte: própria.

Comparando-se a amostra YB0,08-S0,04-150/20h com a YB0,08-S0,1-150/20h, nota-se uma redução de aproximadamente 15% na intensidade relativa. Portanto, foi observada que a variação da concentração de surfactante não altera significativamente a intensidade relativa das zeólitas modificadas. Por outro lado, as amostras modificadas apresentam uma redução em torno de 60% na intensidade relativa em relação à zeólita USY.

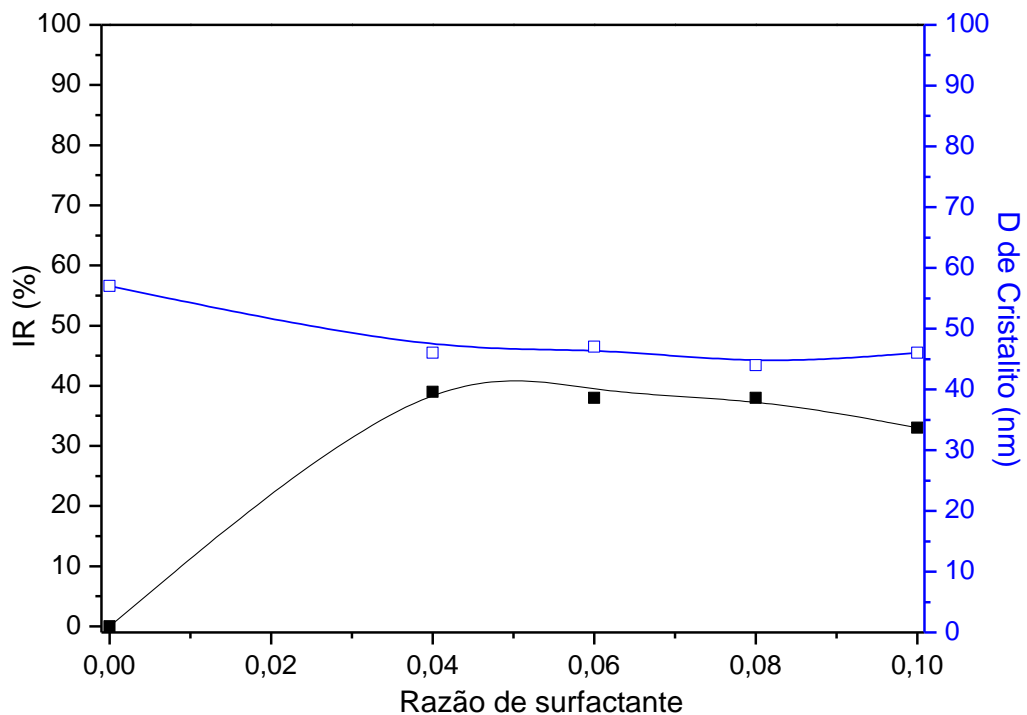
Tabela 12 - Intensidade relativa e diâmetro médio de cristalito para as amostras modificadas variando a concentração de surfactante.

Amostra	IR (%)	D cristalito (nm)
USY	100	57
YB0,08-S0-150/20h	0	0
YB0,08-S0,04-150/20h	39	46
YB0,08-S-0,06-150/20h	38	47
YB0,08-S-0,08-150/20h	38	44
YB0,08-S-0,1-150/20h	33	46

Fonte: própria.

Para melhor visualização dos dados apresentados na Tabela 12 foi plotado o gráfico da Figura 27, no qual nota-se que, sem a presença do surfactante, a intensidade relativa é nula. E na presença do surfactante, a intensidade relativa não varia significativamente com diferentes concentrações de surfactante, conforme mencionado anteriormente. O diâmetro de cristalito foi reduzido, porém também não variou significativamente.

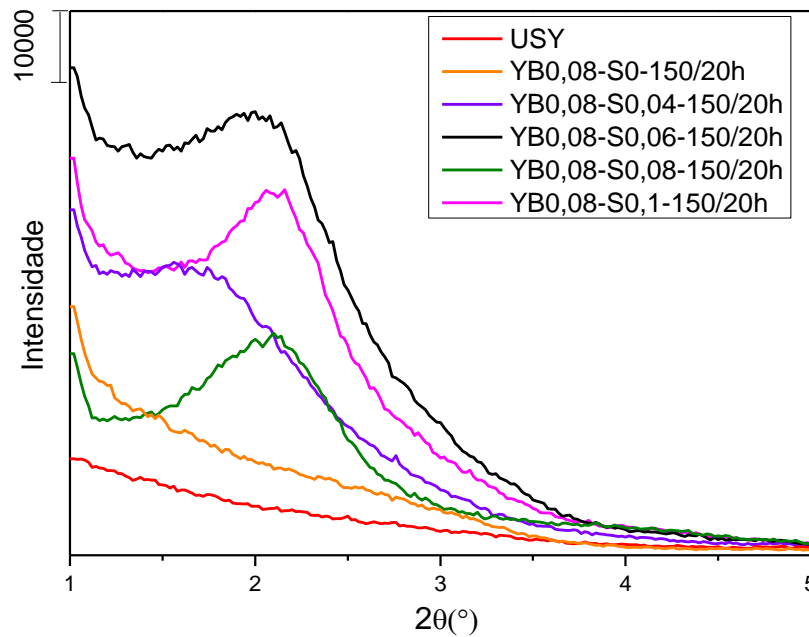
Figura 27 - Razão de surfactante em função do diâmetro de cristalito e intensidade relativa.



Fonte: própria.

A Figura 28 apresenta os difratogramas de raios X a ângulos pequenos para as amostras modificadas variando a concentração de surfactante. Todas as zeólitas modificadas apresentam um pico localizado próximo a $2^\circ 2\theta$ referente à presença de mesoporos com certa organização, exceto a amostra YB0,08-S0-150/20h que teve sua estrutura cristalina destruída.

Figura 28 - Difratomogramas de raios X a ângulos pequenos para as amostras modificadas variando a concentração de surfactante.

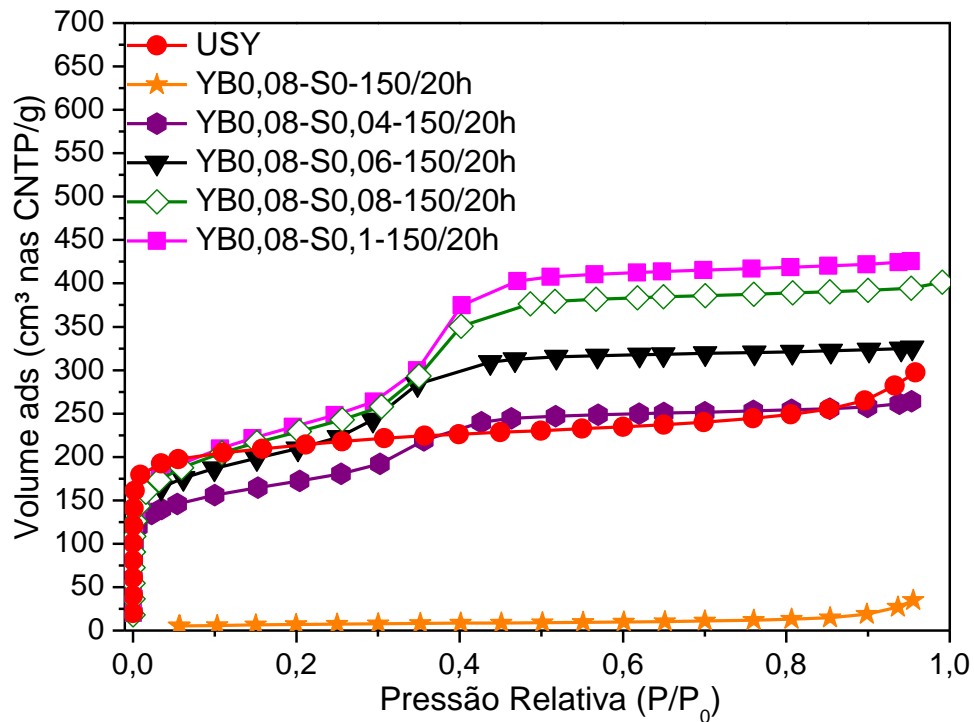


Fonte: própria.

4.2.2 Fisissorção de nitrogênio

A Figura 29 representa as isotermas de fisissorção de nitrogênio para as amostras modificadas variando a concentração de surfactante. Verifica-se que a amostra YB0,08-S0-150/20h teve sua estrutura porosa completamente destruída pela ausência do CTABr na modificação, conforme observado anteriormente pela análise de DRX. As demais amostras modificadas apresentam uma combinação das isotermas do tipo I e tipo IV, segundo classificação da IUPAC (1985), tratando-se de materiais que apresentam microporos e mesoporos em sua estrutura.

Figura 29 - Isotermas de fisissorção das amostras modificadas variando a concentração de surfactante.



Fonte: própria.

Verifica-se pela análise da Figura 30 que o volume de mesoporos aumenta linearmente com a razão de surfactante. Isto pode ser associado à formação de maior número de micelas, responsáveis pela formação de mesoporos.

Observa-se também que a utilização da razão molar de surfactante (y) igual a 0,08 é interessante, visto que a amostra YB0,08-S0,08-150/20h apresentou maior volume de microporos em relação as amostras YB0,08-S0,06-150/20h e YB0,08-S0,1-150/20h e possui volume de mesoporos considerável.

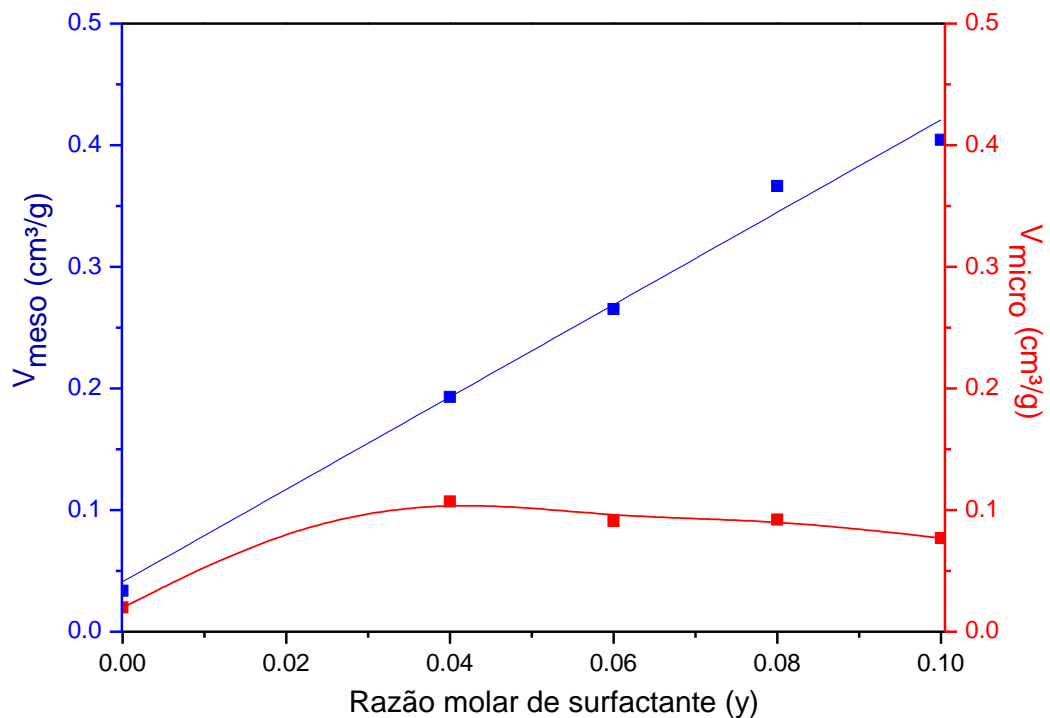
Tabela 13 - Propriedades texturais das amostras modificadas variando a concentração de surfactante.

Amostra	V_{total}^1 (cm^3/g)	V_{micro}^2 (cm^3/g)	V_{meso}^3 (cm^3/g)	S_{ext}^2 (m^2/g)
USY	0,395	0,239	0,115	208
YB0,08-S0-150/20h	0,023	0,002	0,033	20
YB0,08-S0,04-150/20h	0,395	0,107	0,193	364
YB0,08-S0,06-150/20h	0,495	0,091	0,265	536
YB0,08-S0,08-150/20h	0,603	0,092	0,363	597
YB0,08-S0,1-150/20h	0,649	0,077	0,404	661

¹ $p/p_0=0,85$; ²t-plot; ³NLDFT

Fonte: própria.

Figura 30: Volume de mesoporos e volume de microporos das zeólitas em função da razão de surfactante (y) utilizada na modificação.

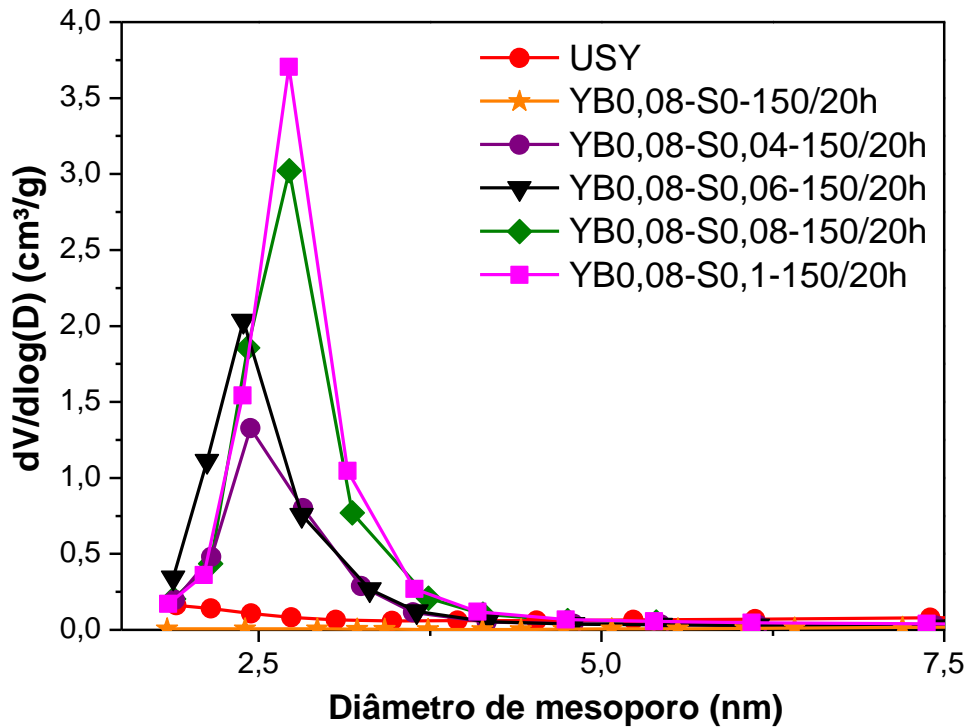


Fonte: própria.

A Figura 31 apresenta a distribuição de tamanho de poros pelo método BJH no ramo da adsorção para as mesmas amostras anteriores. Averigua-se que a distribuição é estreita em torno de 2,5 nm e que conforme se aumenta a razão molar

de surfactante maior é a quantidade de mesoporos formada, corroborando os valores do volume de mesoporos da Tabela 13.

Figura 31 - Distribuição tamanho de poros pelo método BJH no ramo da adsorção das amostras modificadas variando a concentração de surfactante.



Fonte: própria.

4.3 VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO MEIO ALCALINO

A Tabela 14 apresenta a nomenclatura e a razão molar de base (NaOH) utilizada para a preparação de cada amostra. A composição molar da mistura reacional foi de 0,0052 HY: x Na₂O: 100 H₂O: 0,1 CTABr.

Tabela 14 - Razão molar de base das amostras modificadas.

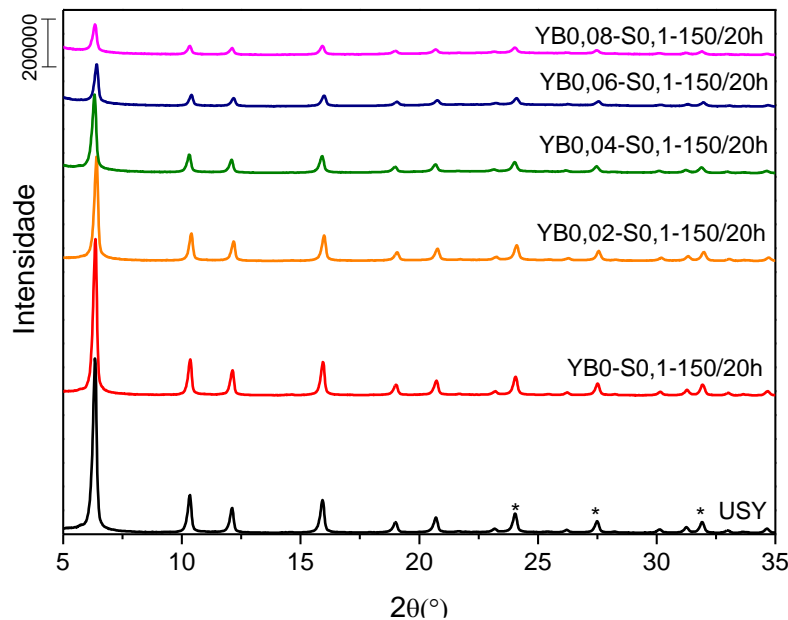
Amostra	Razão molar (x)
YB0-S0,1-150/20h	0
YB0,02-S0,1-150/20h	0,02
YB0,04-S0,1-150/20h	0,04
YB0,06-S0,1-150/20h	0,06
YB0,08-S0,1-150/20h	0,08

Fonte:própria.

4.3.1 Difractometria de raios X

Na Figura 32 estão apresentados os difratogramas de raios X a ângulos grandes da zeólita USY e das amostras modificadas variando a concentração de base. Nota-se que os difratogramas das amostras modificadas também apresentam os picos característicos da estrutura da faujasita, porém com menor intensidade comparada ao difratograma da zeólita USY.

Figura 32 - Difractograma de raios X a ângulos grandes para as amostras variando a concentração do tratamento alcalino.



Fonte: própria.

A determinação quantitativa da intensidade relativa é importante para avaliar a influência da formação de mesoporos sobre as propriedades das zeólitas. A Tabela 15 apresenta os valores da intensidade relativa (IR), determinados a partir dos difratogramas de raios X, e o diâmetro médio de cristalito calculado por meio da equação de Scherrer. Nota-se que a intensidade relativa das amostras diminui conforme se aumenta a concentração do tratamento alcalino e que o diâmetro médio do cristalito da zeólita original foi reduzido em torno de 20%, quando comparada com a amostra modificada com o tratamento alcalino mais intenso (YB0,08-S0,1-150/20h) e cerca de 5% com o tratamento mais brando (YB0,02-S0,1-150/20h).

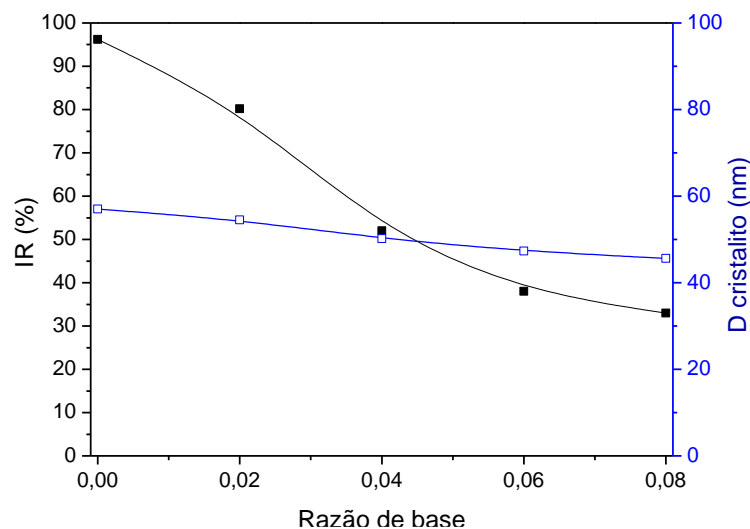
Tabela 15- Intensidade Relativa e diâmetro médio de cristalito das amostras variando a concentração de base.

Amostra	IR (%)	D Cristalito (nm)
USY	100,0	57
YB0-S0,1-150/20h	96	57
YB0,02-S0,1-150/20h	80	54
YB0,04-S0,1-150/20h	52	50
YB0,06-S0,1-150/20h	38	47
YB0,08-S0,1-150/20h	33	46

Fonte: própria.

O gráfico da Figura 33 apresenta a razão molar de base versus a intensidade relativa (IR) e diâmetro médio de cristalito para melhor visualização dos resultados apresentados na Tabela 15. Verifica-se que a intensidade relativa foi mais influenciada pelo tratamento básico do que o diâmetro de cristalito.

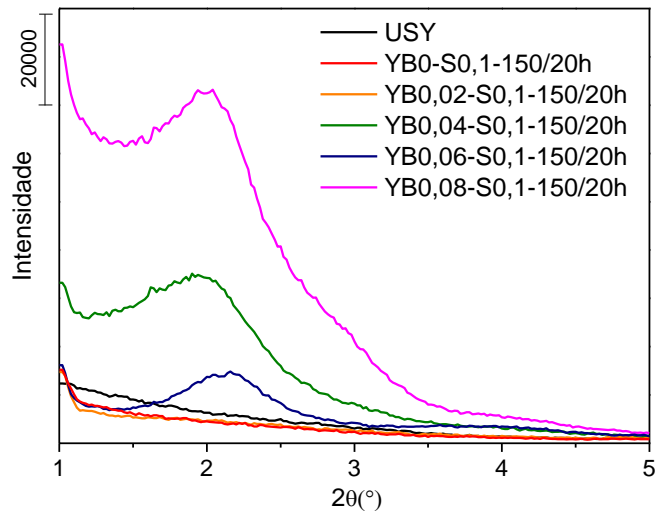
Figura 33- Razão de base em função do diâmetro de cristalito e intensidade relativa.



Fonte: própria.

A Figura 34 exibe os difratogramas de raios X a ângulos pequenos. As amostras YB0-0,1-150/20h, YB0,02-0,1-150/20h e USY não apresentam pico de difração em $2^\circ 2\theta$ que indicam mesoporosidade com certa organização.

Figura 34 - Difratoograma de raios X a ângulos pequenos. Para as amostras modificadas variando a concentração de tratamento alcalino

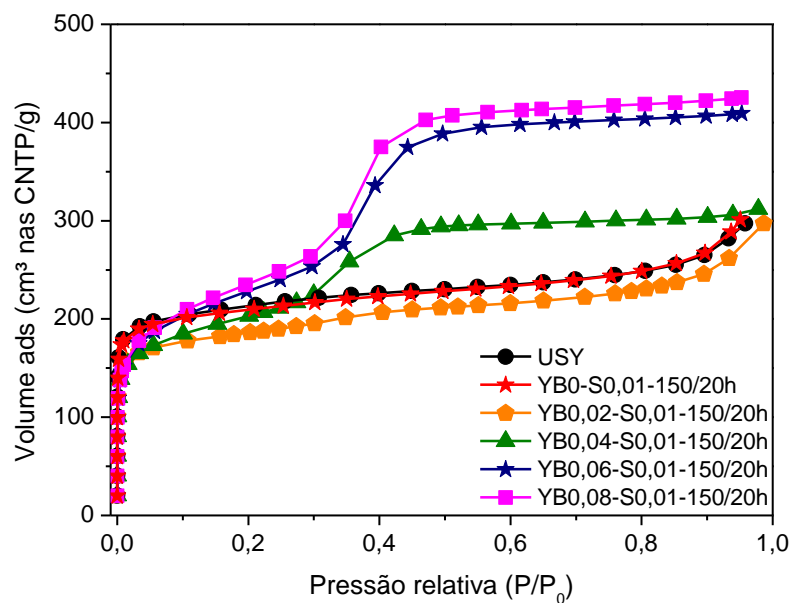


Fonte: própria.

4.3.2 Fisissorção de nitrogênio

A Figura 35 apresenta as isotermas de fisissorção de nitrogênio para a amostra comercial (USY) e as amostras modificadas variando a concentração de NaOH.

Figura 35 - Isotermas de fisissorção de nitrogênio para a amostra comercial (USY) e amostras modificadas variando a concentração de base.



Fonte: própria.

A isoterma da amostra YB0,02-S0,1-150/20h apresenta uma adsorção de N₂ menos acentuada de nitrogênio na pressão relativa de aproximadamente 0,4, indicando uma geração de mesoporos menos expressiva em função do tratamento alcalino mais brando. Enquanto as amostras modificadas com maior concentração de base (YB0,08-S0,1-150/20h e YB0,06-S0,1-150/20h) apresentam maior formação de mesoporos.

As propriedades texturais das amostras como: área de superfície externa (S_{ext}), volume de microporos (V_{micro}), volume de mesoporos (V_{meso}) e volume total de poros (V_{total}) são apresentadas na Tabela 16. O Apêndice G apresenta o volume de mesoporos determinado pela Equação 7, somente para comparação com os valores determinados pelo método NLDFT apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Propriedades texturais das amostras modificadas variando a concentração de base.

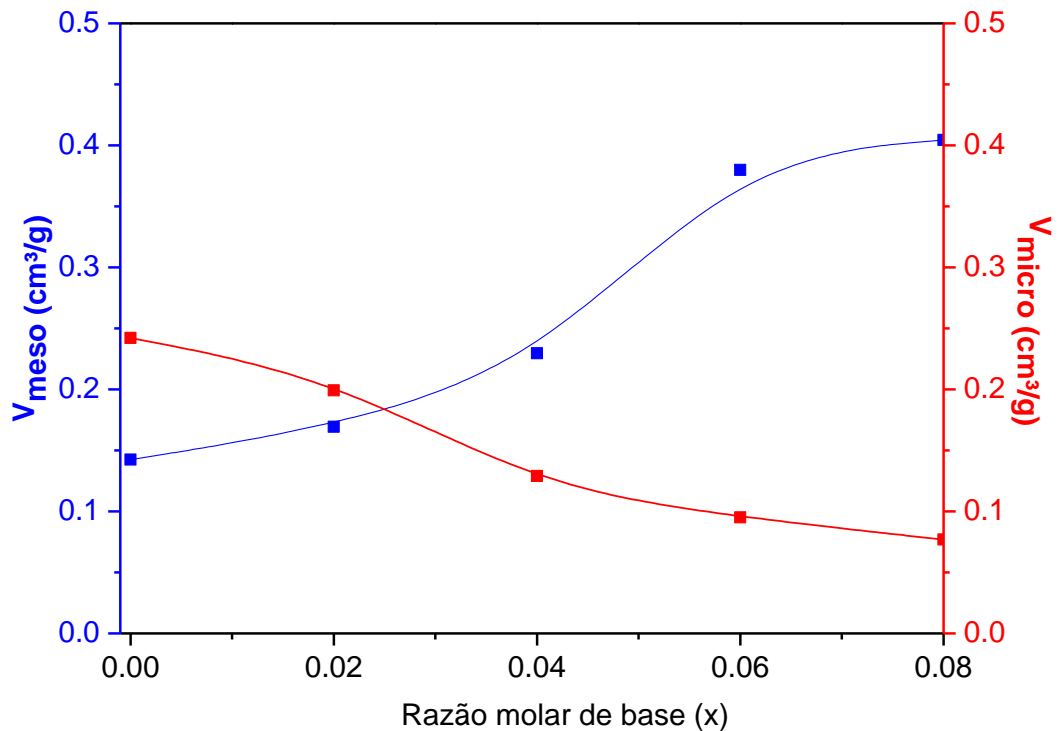
Amostra	V_{total}^1 (cm³/g)	V_{micro}^2 (cm³/g)	V_{meso}^3 (cm³/g)	S_{ext}^2 (m²/g)
USY	0,395	0,239	0,115	208
YB0S0,1-150/20h	0,397	0,242	0,142	186
YB0,02-S0,1-150/20h	0,367	0,199	0,169	209
YB0,04-S0,1-150/20h	0,464	0,129	0,223	420
YB0,06-S0,1-150/20h	0,627	0,095	0,378	591
YB0,08-S0,1-150/20h	0,649	0,077	0,404	661

¹p/p₀=0,85; ²t-plot; ³NLDFT

Fonte: própria.

Quando a modificação foi conduzida sem a presença da base, verificou-se que praticamente não ocorreu formação de mesoporosidade e que concentrações mais elevadas de NaOH formam maior quantidade de mesoporos (Tabela 16). Isto indica que a formação de espécies SiO⁻ por meio da quebra das ligações Si-O-Si pela ação de uma base é fundamental para a formação de mesoporos, conforme também abordado por Sachse et al. (2017).

Figura 36 – Volume de mesoporos e volume de microporos das zeólitas em função da razão molar de base (x) utilizada na modificação.

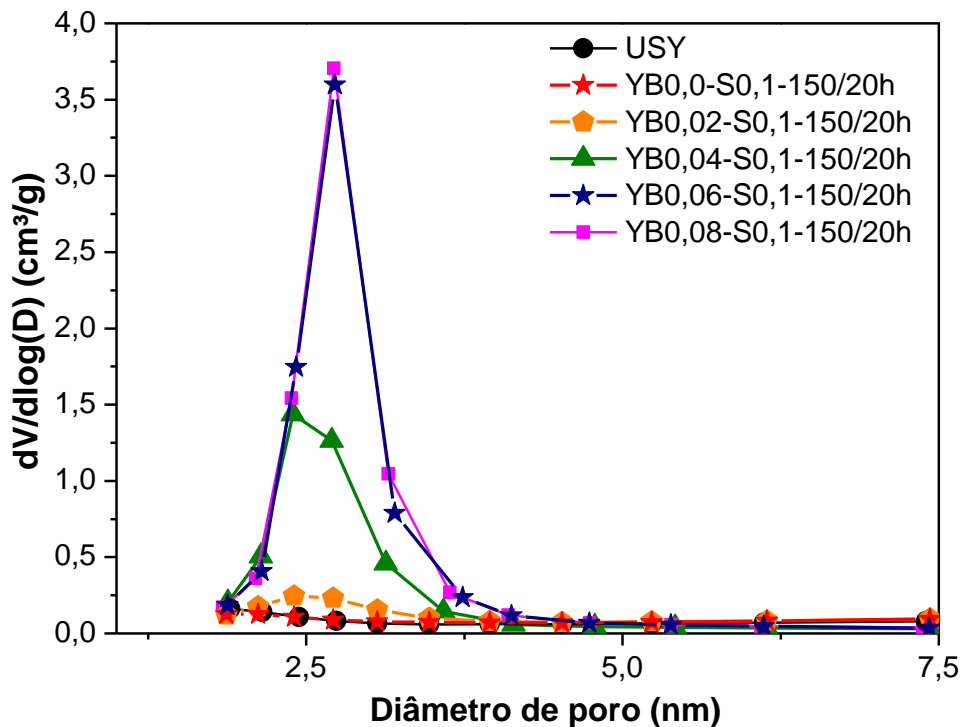


Fonte: própria.

Pode-se correlacionar que quanto maior a concentração de NaOH utilizada no tratamento, maior o volume de mesoporos no material. Além disso, nota-se que o aumento do volume de mesoporos foi acompanhado pela diminuição do volume de microporos (Tabela 16 e Figura 36), conforme também verificado em outro estudo (SACHSE, 2017).

Por meio da análise da distribuição de tamanho de mesoporos apresentadas na Figura 37, nota-se uma distribuição estreita centrada em torno de 2,5 nm para as amostras modificadas. Conforme se aumentou a concentração do tratamento alcalino durante a modificação, maior foi o volume de mesoporos gerados, corroborando os resultados apresentados na Tabela 16.

Figura 37- Distribuição de tamanho de mesoporos pelo método BJH no ramo da adsorção



Fonte: Própria.

Devido à redução de cerca de 70% na intensidade relativa quando utilizada maior razão de base ($x=0,08$), torna-se interessante a utilização de condições de tratamento alcalino mais brandas para melhor preservação das propriedades zeolíticas. Porém, a condição mais branda ($x=0,02$) não apresentou volume elevado de mesoporos (Tabela 16), portanto torna-se interessante a utilização da razão molar de base intermediária igual a 0,04.

Diante das alterações mais expressivas na intensidade relativa das zeólitas modificadas variando a concentração de base, buscou-se investigar as propriedades químicas e a forma desses materiais, além de aplicá-los na reação de esterificação.

4.3.3 Razão Si/Al e Rendimento

A razão silício e alumínio global das amostras foi determinada por meio da técnica de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e estão apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17 - Razão Si/Al das amostras modificadas variando a concentração de base.

Amostra	Si/Al (EDS)
USY	14,3
YB0,02-S0,1-150/20h	14,8
YB0,04-S0,1-150/20h	13,5
YB0,08-S0,1-150/20h	14,2

Fonte: própria.

Pela análise da Tabela 17, verifica-se que a razão Si/Al global das amostras determinadas variam no máximo 10%, ou seja, praticamente não se alteram.

Para melhor investigação sobre a dessilicalização, calculou-se o rendimento da zeólita após a modificação realizada com as condições mais severas de tratamento ($x=0,08$, $y=0,1$, $T=150^{\circ}\text{C}$ e $t=20\text{h}$). Os dados utilizados e o rendimento obtido estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Rendimento da modificação utilizando condições severas de tratamento.

Amostra	Massa da mistura reacional (g)	Massa de zeólita comercial (g)	Massa de zeólita modificada (g)	Rendimento (%)
YB0,08-S0,1-150/20h	39,4	1,26	1,23	97,6

Fonte: própria.

Verifica-se que o rendimento foi próximo a 100% e que a quantidade de silício presente no filtrado foi insignificante, visto que representa 0,07 % do silício presente na zeólita original (Tabela 19). Conciliando a constância da razão Si/Al global (Tabela 17) com o alto rendimento da modificação e a quantidade de silício no filtrado, concluiu-se que não ocorreu dessilicalização significativa durante a modificação.

Tabela 19 – Análise de ICP do filtrado obtido durante a modificação para obtenção da zeólita YB0,08-S0,1-150/20h.

Elemento	Concentração no filtrado (mg/L)	Massa por grama de zeólita (mg/g)	% do total do elemento presente na zeólita
Silício	12,2	0,32	0,07
Alumínio	2,769	0,07	0,26
Sódio	1782,7	46,7	-

4.3.4 Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si (RMN de ^{29}Si)

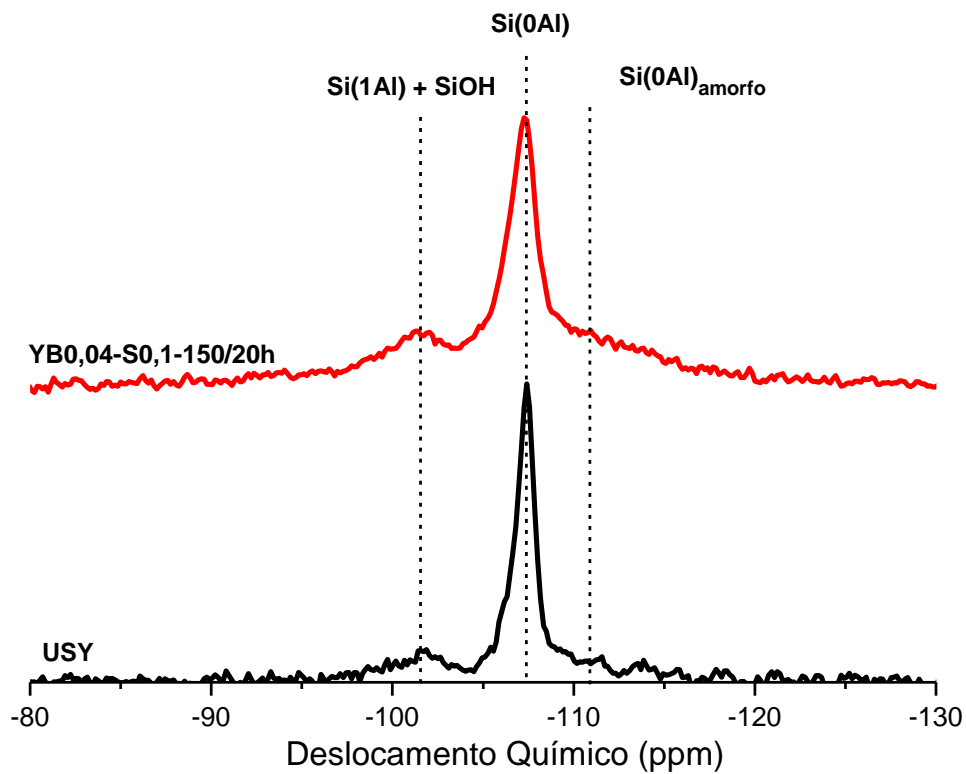
Foi realizada a ressonância magnética nuclear de ^{29}Si para identificar os diferentes ambientes químicos do átomo de silício. Pela análise da Figura 38 sugere-se que a formação de mesoporos provoca a remoção de silício da estrutura zeolítica, conduzindo para um aumento de sítios defeituosos, conforme verificado por Santos et al. (2016) em seu.

Tais sítios defeituosos, possivelmente são indicados pelo aumento do sinal referente a espécies Si(1Al) sobreposto pelo sinal de SiOH em -101 ppm no espectro da zeólita modificada. Porém, para confirmação destas observações seria necessária a realização da análise por ressonância magnética nuclear de ^{29}Si com polarização cruzada das amostras para comparação com o espectro obtido na Figura 38.

Segundo Andreev e Livadaris (2017), o sinal em -111 ppm é atribuído a sílica alumina-amorfa ou sílica amorfa, o qual foi identificado no espectro da amostra YB0,04-S0,1-150/20h. Este sinal também pode ter sido sobreposto pelo sinal de espécies SiOH, conforme verificado por Aelst et al. (2014).

Devido a presença de defeitos na estrutura e a necessidade de uma maior investigação sobre as espécies de silanol, o cálculo da razão Si/Al de rede não seria confiável uma vez que o sinal atribuído ao Si (1Al) pode estar sobreposto pelo sinal referente ao silanol (SiOH) (SANTOS et al., 2016).

Figura 38 - Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si das amostras USY e YB0,04-S0,1-150/20h.



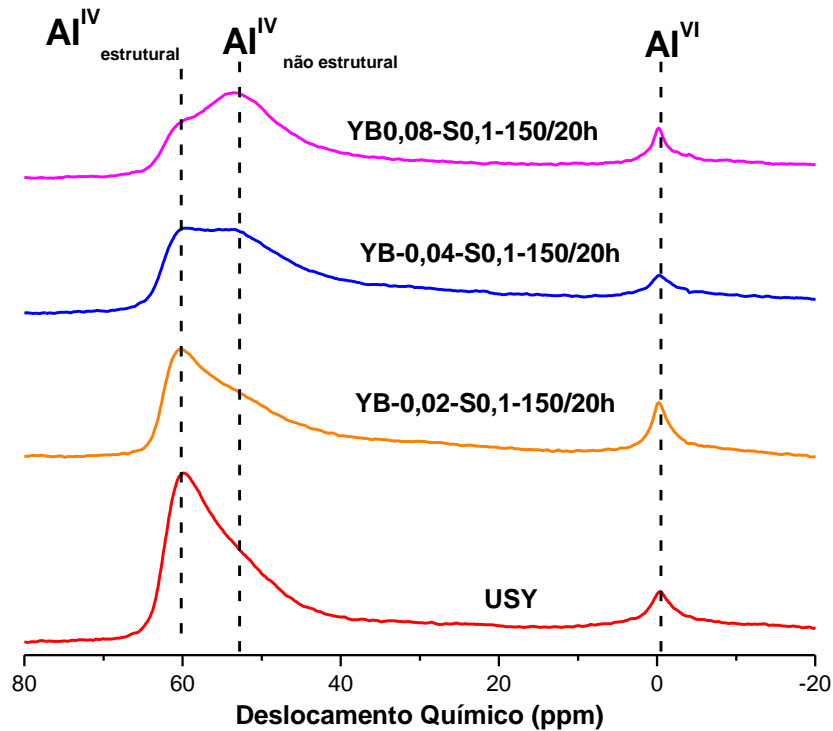
Fonte: própria.

4.3.5 Ressonância magnética nuclear de ^{27}Al (RMN de ^{27}Al)

A Figura 39 apresenta os espectros de RMN de ^{27}Al para as amostras modificadas variando a concentração do tratamento alcalino durante a modificação. Verifica-se que a amostra USY apresenta um sinal localizado em 0 ppm atribuído ao alumínio hexacordenado (Al^{VI}) e outro em 60 ppm representando as espécies de alumínio tetraédrico da estrutura zeolítica ($\text{Al}^{\text{IV}}_{\text{estrutural}}$), conforme verificado por Remy et al. (1996).

Observou-se que, com o aumento da concentração do meio alcalino da modificação da zeólita USY, ocorreu uma diminuição do sinal em 60 ppm correlacionado com o aumento do sinal em 53 ppm, referente a alumínio tetraédrico fora da estrutura zeolítica ($\text{Al}^{\text{IV}}_{\text{não estrutural}}$), conforme verificado em outros estudos (CHEN, 2005; VAN AELST et al., 2014; YAN et al., 2003)

Figura 39 - Espectros de RMN de ^{27}Al das amostras modificadas e calcinadas variando a concentração de base.

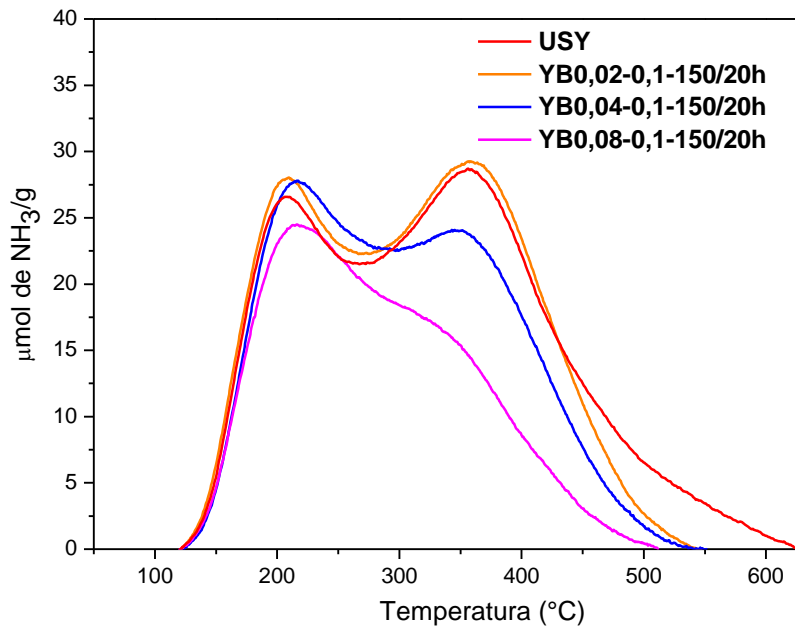


Fonte: própria.

4.3.6 Dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH₃)

A acidez total das amostras foi investigada por dessorção de amônia a temperatura programada de amônia (DTP-NH₃). A Figura 40 apresenta os perfis de DTP-NH₃ e a Tabela 20 os valores quantitativos das análises. O Apêndice H apresenta a deconvolução dos picos dos perfis de DTP-NH₃.

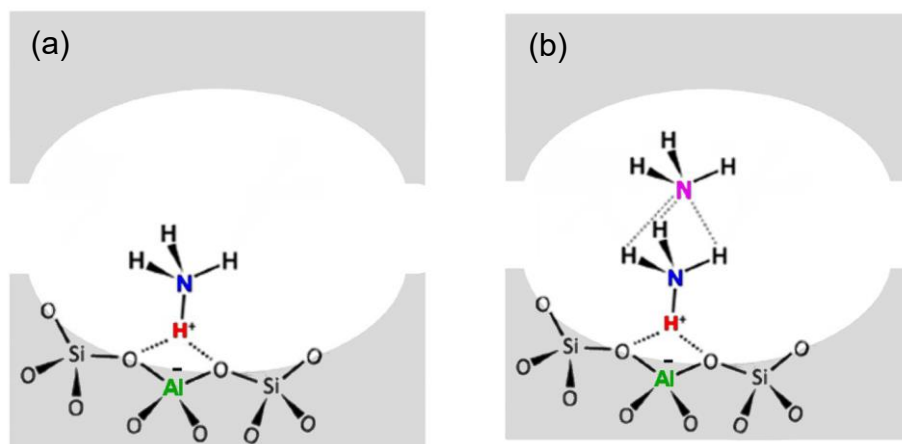
Figura 40 - DTP-NH₃ para as amostras modificadas e calcinadas variando a concentração de base.



Fonte: própria.

Os perfis de DTP possuem dois picos, o primeiro centrado em torno de 208-217 °C e o segundo localizado em torno de 325-360 °C. O pico em temperaturas menores é referente a espécies de NH₃ adsorvido em NH₄⁺ (Figura 41-b), o pico a temperaturas maiores é atribuído sítios ácidos (Figura 41-a), conforme descrito por Katada (1997) e Niwa (2013).

Figura 41- (a) Espécies NH₃ adsorvendo sobre os locais ácidos e (b) adsorção de NH₃ em NH₄⁺.



Fonte: TAKEUCHI et al.,2015 (adaptado)

Pela análise da quantidade dessorvida de amônia em temperaturas mais elevadas, representada na Tabela 20, nota-se que a amostra comercial (USY) apresenta maior quantidade de sítios ácidos em relação às amostras modificadas. Portanto, o processo de modificação na presença de NaOH e surfactante diminui a quantidade de sítios ácidos. Resultados análogos foram verificados por Chal et al. (2010) e Sachse et al. (2015).

A diminuição na quantidade de sítios ácidos nas zeólitas modificadas, provavelmente, está correlacionada com a redução dos átomos de alumínio em coordenação tetraédrica da estrutura cristalina e sua transformação em alumínio tetraédrico fora da estrutura.

Tabela 20: Quantificação da acidez total

Amostras	Temperatura (°C)	NH ₃ dessorvida (μmol/g) ¹	NH ₃ Total dessorvida (μmol/g)
USY	209,1	101	547
	358,3	446	
YB0,02-S0,1-150/20h	208,5	144	535
	358,1	391	
YB0,04-S0,1-150/20h	216,2	115	462
	350,0	347	
YB0,08-S0,1-150/20h	216,6	99	344
	325	245	

¹ Determinada por meio da deconvolução de picos.

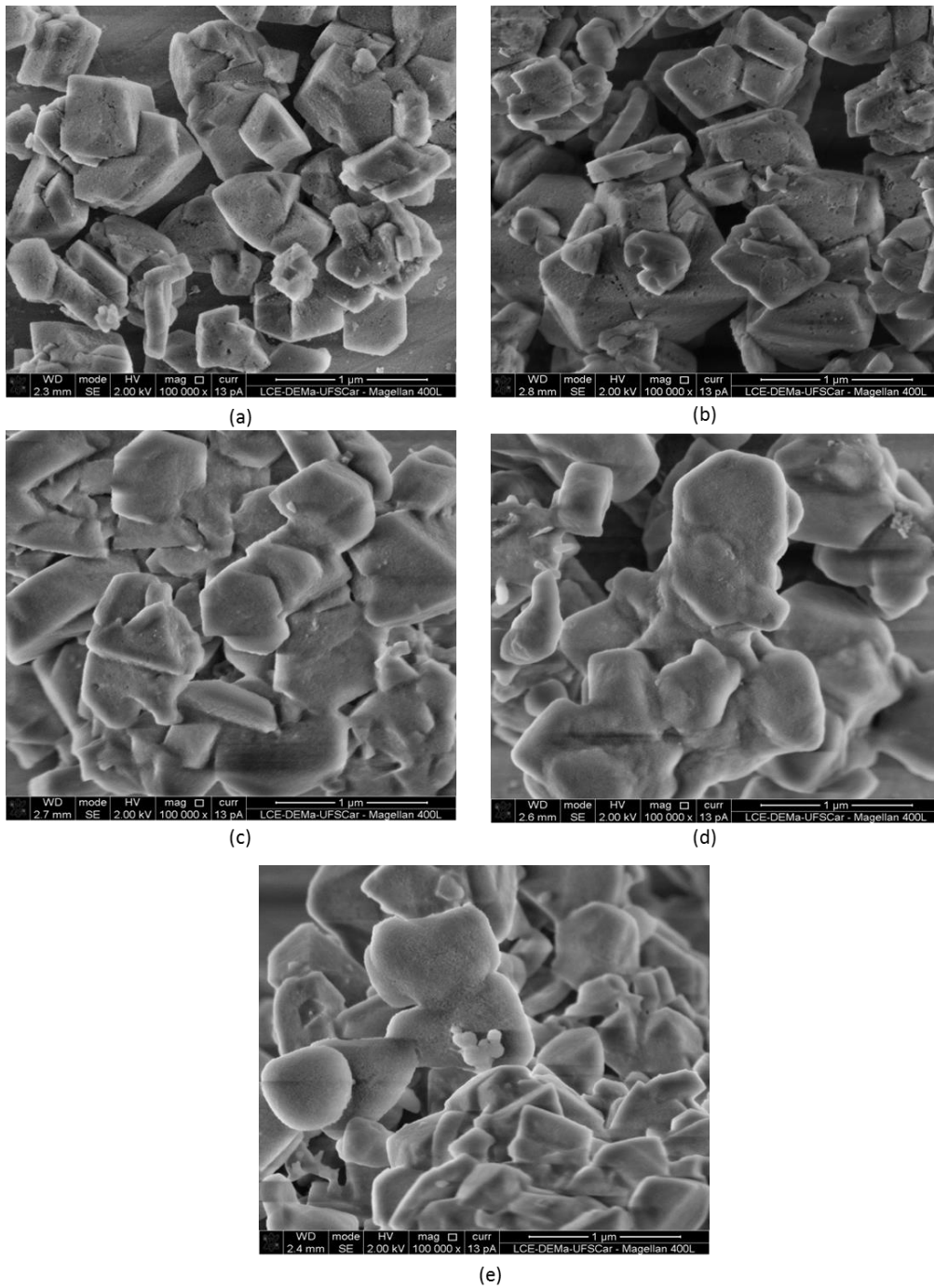
Fonte: própria.

4.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A difratometria de raios X e fisissorção de nitrogênio não diferenciam a presença de uma zeólita com mesoporos e um material compósito. Para tanto, realizou-se a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As Figuras 42 e 43 apresentam as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação de 100.000x e 10.000x, respectivamente. Essas imagens demonstram que os materiais formados são zeólitas com mesoporos e não materiais compósitos, uma vez que não apresentaram formação de fase segregada.

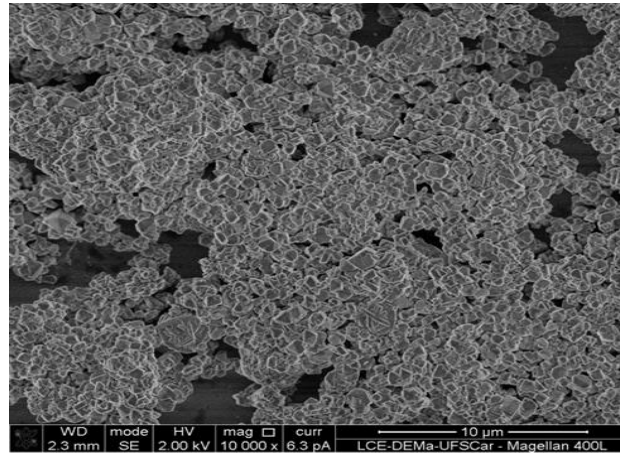
Nota-se que o formato das partículas não é uniforme e que o aumento da concentração do tratamento alcalino provoca o arredondamento das arestas.

Figura 42 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 100.000 x das amostras (a) USY (b) YB0.02-S0,1-150/20h (c) YB0.04-S0,1-150/20h (d) YB0.06-S0,1-150/20h e (e) YB0,08-S0,1-150/20h.

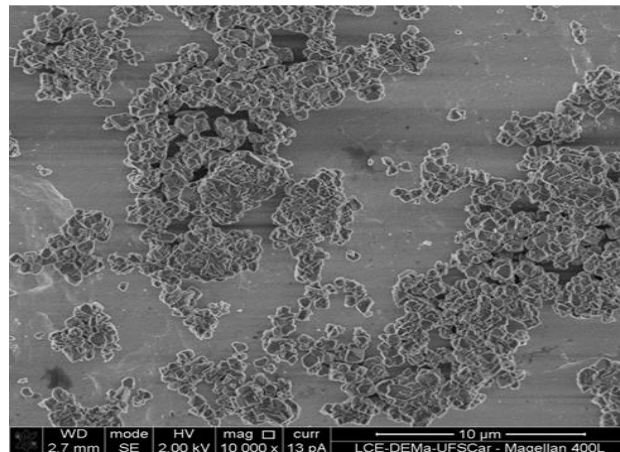


Fonte: própria.

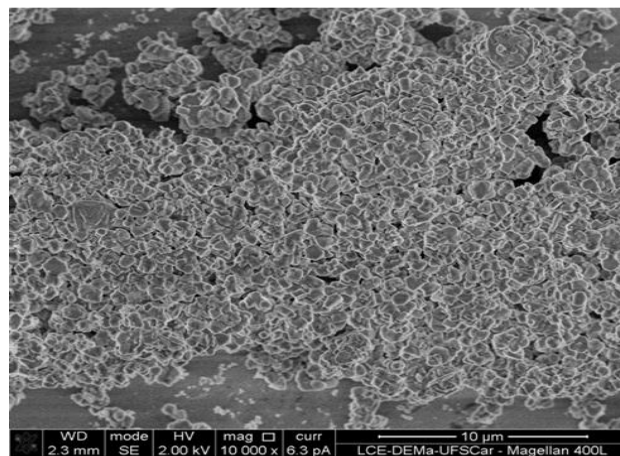
Figura 43 – Imagens microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação de 10.000x para as amostras (a) USY (b) YB0,04-S0,1-150/20h e (c) YB0,08-S-0,1-150/20h



(a)



(b)



(c)

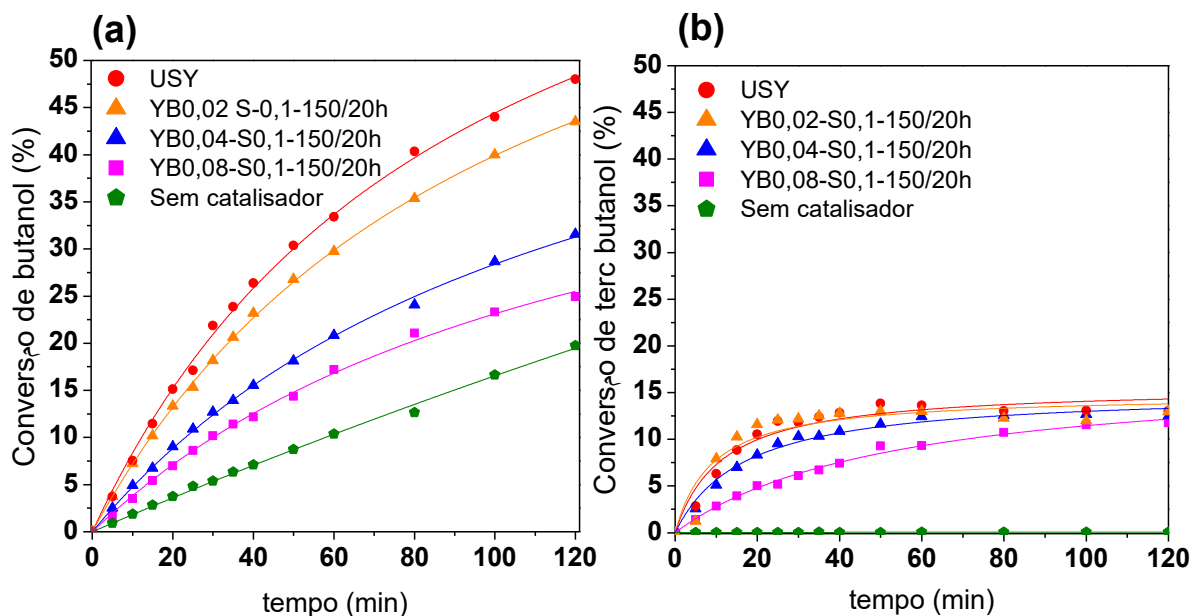
Fonte: própria.

4.3.8 Avaliação Catalítica

Com intuito de avaliar a influência da mesoporosidade gerada, sobre a atividade catalítica de reações químicas, foram realizadas reações de esterificação entre o ácido acético e diferentes álcoois como o butanol e terc butanol.

As Figuras 44 (a) e 44 (b) apresentam as curvas cinéticas das reações de esterificação realizadas na presença de diferentes zeólitas modificadas. O Apêndice I expõe as constantes das curvas cinéticas, os respectivos coeficientes de correlação, alguns cromatogramas e as condições cromatográficas. Nota-se que todas as zeólitas preparadas possuem atividade catalítica inferior a zeólita USY comercial.

Figura 44- Cinética de reação de esterificação entre o ácido acético e (a) butanol e (b) terc butanol, utilizando as zeólitas protônicas modificadas variando a concentração de base.



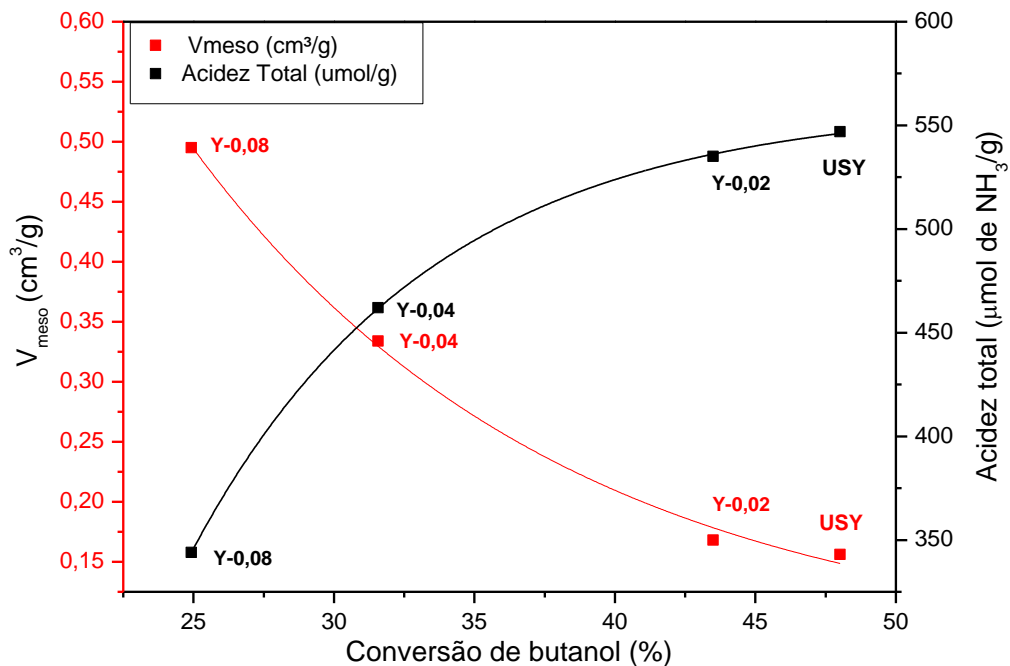
Fonte própria.

As zeólitas modificadas apresentam menor atividade em relação à catalisada pela amostra comercial pela diminuição da quantidade de sítios ácidos, conforme verificado na Tabela 20.

A Figura 45 apresenta a conversão da esterificação entre o ácido acético e o butanol em função da acidez total das amostras e volume de mesoporos. Para melhor visualização do gráfico a nomenclatura das amostras foi abreviada de YB0,02-S0,1-150/20h para Y-0,02, como exemplo.

Verifica-se pela análise da Figura 45 que a conversão da reação aumenta com a acidez das amostras. Este aumento não é linear uma vez que a redução da acidez das zeólitas está associada ao aumento do volume de mesoporos.

Figura 45 - Gráfico de acidez total e volume de mesoporos em função da conversão da reação de esterificação catalisada pelas amostras modificadas e comercial.



Fonte: própria.

As conversões obtidas para a reação utilizando butanol são superiores em relação à esterificação com o terc butanol. Isto se deve ao efeito estérico e menor nucleofilicidade do átomo de oxigênio em álcoois terciários e secundários dificultando a formação do éster correspondente, conforme verificado por Shen et al. (1997).

Na reação de esterificação entre o ácido acético e o terc butanol, a reação de desidratação do álcool, a qual forma o isobutileno, compete com a reação do ácido carboxílico, dificultando a formação do éster correspondente, conforme descrito por Choudhary, Mantri e Jana (2001).

4.4 ESTUDO DA PRESENÇA DO SURFACTANTE

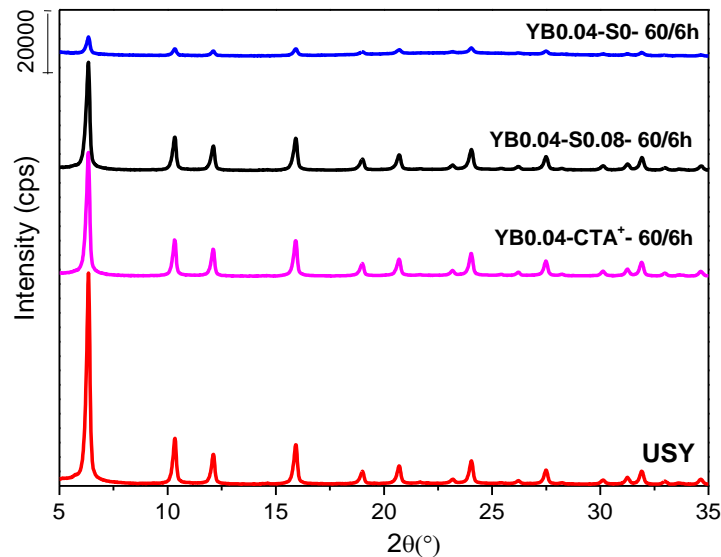
Esta seção aborda mais especificamente a influência da presença do surfactante CTA⁺ durante a modificação da zeólita USY para formação de mesoporos. Conforme observado anteriormente sua presença durante o tratamento alcalino protege a estrutura zeolítica de uma ação mais intensa do NaOH.

As zeólitas nomeadas YB_{0,04}-S₀-60/6h e YB_{0,04}-S_{0,08}-60/6h foram preparadas utilizando as seguintes razões molares: 0,0052HY: 0,04 Na₂O: 100 H₂O: 0 CTAB e 0,0052HY: 0,04 Na₂O: 100 H₂O: 0,08: CTAB, respectivamente. A temperatura de tratamento hidrotérmico foi igual a 60°C e o tempo de tratamento foi de 6h.

Uma terceira amostra nomeada YB_{0,04}-CTA⁺-60/6h foi preparada a partir de uma mistura reacional com razão molar igual a 0,0052HY: 0,04 Na₂O: 100 H₂O: 0 CTAB. A diferença em relação às zeólitas preparadas anteriormente é que a zeólita original utilizada para sua modificação, continha cátions CTA⁺ compensando a carga negativa da estrutura zeolítica ao invés de prótons (H⁺). Novamente o tratamento hidrotérmico foi realizado a temperatura de 60°C durante 6 h.

Verificou-se que os difratogramas de raios X das zeólitas YB_{0,04}-S_{0,08}-60/6h e YB_{0,04}-S₀-60/6h apresentam os picos característicos da estrutura faujasita (Figura 46), demonstrando que mesmo na ausência do cátion CTA⁺ em condições mais brandas de tratamento (x=0,04, y=0,04, t=6h e T=60°C) as zeólitas não tiveram sua estrutura completamente destruída, diferentemente do que ocorreu durante a modificação da zeólita sem a presença de CTA⁺ e utilizando condições mais severas de tratamento (Figura 26).

Figura 46 – Difratomogramas de raios X das zeólitas preparadas para o estudo da presença dos cátions CTA^+ .



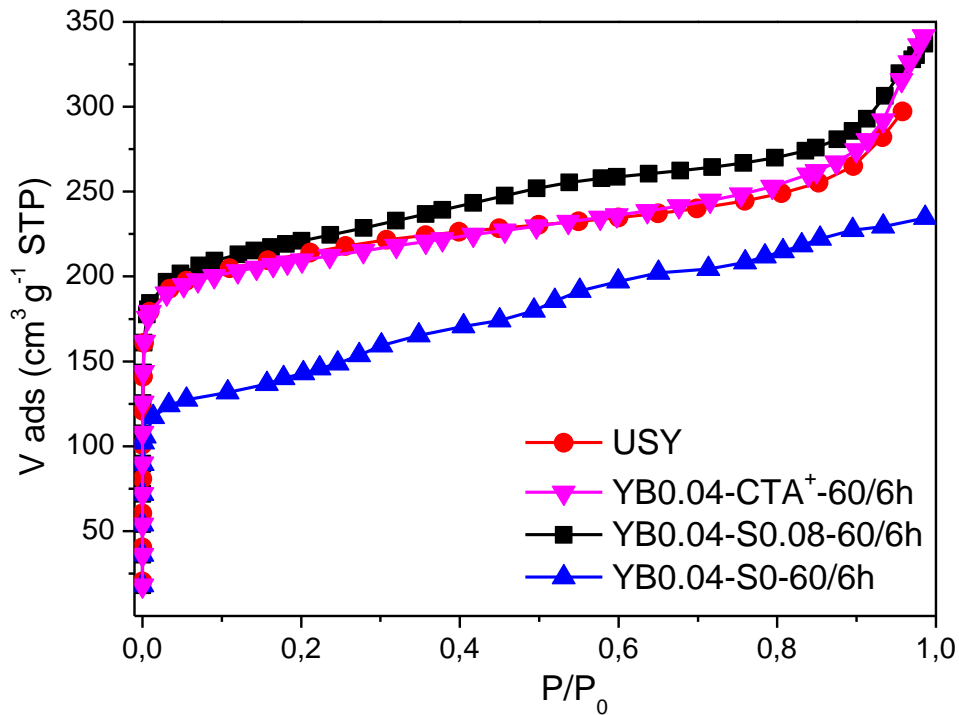
Observou-se que a zeólita modificada sem a presença do CTA^+ (YB0,04-S0-60/6h) teve sua intensidade relativa reduzida em 77 %, enquanto a zeólita modificada com a adição do CTA^+ na mistura reacional (YB0,04-S0,08-60/6h) apresentou uma redução de apenas 6%, demonstrando o efeito protetor do surfactante (Tabela 21).

Verificou-se que a zeólita YB0,04- CTA^+ -60/6h apresenta alta intensidade relativa (Tabela 21). Provavelmente isto acontece pela presença dos grupos cetila ($-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$) e metila ($-\text{CH}_3$) do surfactante, os quais ocupam certo espaço e impedem a hidroxila (OH^-) de quebrar as ligações Si-O-Si protegendo os microporos.

Esta ideia é suportada pelo fato que, a utilização do hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) em outro estudo (SHUTKINA; KNYAZEVA; IVANOVA, 2016) também apresentou o efeito de proteger a estrutura zeolítica do ataque da hidroxila, diferentemente da utilização das bases inorgânicas NH_4OH e NaOH .

Pela análise das isotermas da Figura 47, observa-se que a zeólita modificada em condições brandas e na ausência do cátion CTA^+ (YB0,04-S0-60/6h) teve seu volume poroso reduzido em relação ao das zeólitas modificadas na presença do surfactante. Isto ocorreu, pois o cátion CTA^+ não estava presente para proteger a estrutura zeolítica e a base quebrou uma maior quantidade de ligações Si-O-Si destruindo o sistema poroso do material.

Figura 47 – Isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras preparadas para o estudo da presença do cátion CTA^+ .



Verifica-se pela análise das propriedades texturais (Tabela 21) que a zeólita com cátions CTA^+ compensando carga da estrutura (YB0,04- CTA^+ -60/6h) praticamente não apresentou formação de mesoporos após modificação. Provavelmente pela redução da quebra das ligações Si-O-Si visto o efeito protetor dos cátions CTA^+ .

Tabela 21 - Intensidade relativa e propriedades texturais das zeólitas preparadas para estudo da presença do cátion CTA^+ .

Amostra	IR (%)	V_{total}^1 (cm ³ /g)	V_{micro}^2 (cm ³ /g)	V_{meso}^2 (cm ³ /g)	S_{ext}^2 (cm ² /g)
USY	100	0,395	0,239	0,115	208
YB0,04- CTA^+ -60/6h	98	0,405	0,245	0,184	179
YB0,04-S0,08-60/6h	94	0,426	0,240	0,178	233
YB0,04-S0,-60/6h	23	0,355	0,084	0,240	334

¹ $p/p_0=0,85$ ²t-plot ³NLDFT

Pela análise das propriedades texturais da zeólita modificada na presença do surfactante com condições mais brandas de tratamento hidrotérmico (YB0,04-S0,08-60/6h), verifica-se que as condições brandas de tratamento alcalino e hidrotérmico quando juntamente empregadas não foram suficientes para formar uma quantidade

significativa de mesoporos, visto que o volume de microporos e mesoporos são próximos aos da USY original (Tabela 21).

Na ausência do surfactante ocorreu a formação de mesoporos conciliada a redução dos microporos (Tabela 21). Isto porque a ausência do cátion CTA^+ facilitou a quebra das ligações Si-O-Si e mesmo com a utilização de condições brandas mesoporos foram formados provavelmente por dessilicalização.

5. CONCLUSÕES

A metodologia proposta para geração de mesoporos na zeólita USY (CBV720, Si/Al=15) na presença do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) foi eficiente. Os resultados demonstram que a presença do surfactante é fundamental uma vez que impede a dissolução total dos cristais da zeólita durante a modificação, além de promover a formação de mesoporos com diâmetro de uniforme.

Assim como o surfactante, o tratamento alcalino é essencial, uma vez que é responsável pela quebra da ligação Si-O-Si, flexibilizando a estrutura da zeólita e permitindo a formação de mesoporos. Verificou-se que na ausência da base mesoporosidade praticamente não foi formada. Ou seja, para a formação de mesoporosidade na zeólita USY por meio da metodologia abordada é necessária a presença simultânea do meio básico e do surfactante CTA^+ .

Nas condições estudadas a variação do tempo de tratamento hidrotérmico não afetou de maneira significativa a intensidade relativa e as propriedades texturais das amostras. Isto provavelmente aconteceu pela utilização de condições de tratamento alcalino e de temperatura de tratamento hidrotérmico severas o suficiente para gerar um máximo de mesoporosidade. O tempo de tratamento hidrotérmico de 20 h foi suficiente para atingir a formação de mesoporos desejada, quando aliado as demais condições de tratamento ($x=0,08$, $y=0,1$ e $T=150^\circ\text{C}$).

Pela análise da temperatura de tratamento hidrotérmico, nota-se que seria interessante a modificação da zeólita USY a temperatura máxima de 80°C quando utilizado o tempo de tratamento hidrotérmico de 20h e as razões molares de base e surfactante iguais a 0,08 e 0,1, respectivamente. Isto se deve ao fato de que nessas condições a diminuição da intensidade relativa das zeólitas modificadas foi menos drástica.

Verifica-se que condições mais brandas de tratamento alcalino são mais interessantes, pois dão origem as zeólitas com maior intensidade relativa, ou seja, com maior conservação das propriedades zeolítica. Conciliando a intensidade relativa com o volume de mesoporos, nota-se que a utilização da razão molar de base igual a 0,04 é interessante uma vez que a zeólita modificada nessa condição apresenta uma quantidade expressiva de mesoporos e uma intensidade relativa de 52%.

Visto a importância da concentração do tratamento alcalino sobre a intensidade relativa e propriedades texturais das zeólitas modificadas, investigaram-se suas propriedades químicas, forma e aplicação na reação de esterificação. A quantidade total de sítios ácidos das zeólitas modificadas é inferior à zeólita comercial USY e o aumento da concentração de base na modificação conduz para menor acidez.

As reações catalisadas pelas zeólitas modificadas apresentaram menor conversão em relação às reações catalisadas pela zeólita USY. Isto acontece, devido à redução do volume de microporos para a formação de mesoporos e consequente diminuição da quantidade de sítios ácidos das zeólitas modificadas. Com isso, concluiu-se que a redução da quantidade de sítios teve maior impacto no desempenho catalítico em relação a mesoporosidade formada.

Diante dos resultados obtidos, conclui-se que a utilização de condições mais brandas de tratamento hidrotérmico como temperatura de 60 °C e tempo de 20 h são interessantes quando aliadas a condições mais severas de tratamento alcalino ($x=0,08$), visto que nessas condições um ótimo entre quantidade de mesoporos e conservação da intensidade relativa foram atingidos. O mesmo aconteceu para utilização de razões molares de base e surfactante iguais a 0,04 e 0,08, respectivamente, aliadas a condições mais severas de tratamento hidrotérmico ($t=20h$ e $T=150^{\circ}C$). Deve-se ressaltar que quando se conciliou todas as condições mais brandas a zeólita modificada (YB0,04-S0,08-60/6h) não apresentou formação expressiva de mesoporos.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1) Para melhor investigar a geração de mesoporos na zeólita USY por meio de sua modificação na presença do surfactante CTA⁺, foram sugeridas as seguintes etapas futuras.
- 2) Estudar a cinética de reação das zeólitas modificadas e USY comercial em reações de esterificação que envolvam moléculas mais volumosas como: ácido hexanóico, álcool cetílico e ácido 2-etilbutírico.
- 3) Efetuar análise de Microscopia eletrônica de Transmissão (MET) de amostras modificadas ultramicrotomadas para verificar se os mesoporos gerados são intracristalinos.
- 4) Realização de ressonância Magnética Nuclear de ²⁹Si com polarização cruzada para comprovar a existência de espécies de silanol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: D 3942 – 03: Standard Test Method for Determination of the Unit Cell Dimension of a Faujasite Type Zeolite, 2003.

ANDREEV, A. S.; LIVADARIS, V. Characterization of Catalytic Materials through a Facile Approach to Probe OH Groups by Solid-State NMR. *The Journal of Physical Chemistry C*, v.121, 14108-14119, 2017.

ARAUJO, A.S.; JARONIEC, M. Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis. *Thermochimica Acta*, v.363, 175-180, 2000.

BAERLOCHER, C.; McCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. Atlas of zeolite framework type 6th revised edition. Elsevier: Amsterdam, 2007.

BARBOSA, P.J. Síntese da CTA-MCM-41 a partir de trissilicato de sódio e avaliação na transesterificação de ésteres. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

BEDARD, J.; CHIANG, H.; BHAN, A. Kinetics and mechanism of acetic acid esterification with ethanol on zeolites. *Journal Of Catalysis*, v. 290, 210-219, 2012.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitas. *Química Nova*, v.30, 178-188, 2007.

CHAL, R.; CACCIAGUERRA, T.; VAN DONK, S.; Gérardin, C. Pseudomorphic synthesis of mesoporous zeolite Y crystals. *Chemical Communications*, v. 46, 7840-7842, 2010.

CHEN, T.; HOUTHOOFD, K.; GROBET, P. J. Toward the aluminum coordination in dealuminated mordenite and amorphous silica–alumina: A high resolution 27Al MAS and MQ MAS NMR study. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 86, 31-37, 2005.

CHOUDHARY, V. R.; MANTRI, K.; JANA, S. K. Selective esterification of tert-butanol by acetic acid anhydride over clay supported InCl₃, GaCl₃, FeCl₃ and InCl₂ catalysts. *Catalysis Communications*, v.2, 57-61, 2001.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. *American Chemical Society*, v. 103, 663–702, 2003.

DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chem.mater*, v. 4, 756-768, 1992.

EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C. H.; KUSTOVA, M.; CHRISTENSEN, C. Templating Mesoporous Zeolites. *Chem. Mater*, v. 20, 946-960, 2008

FLANIGEN, E. M. Zeolites and molecular sieves: An historical perspective. In: VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, Edith M.; JANSEN, J.C. Introduction to zeolite Science and practice. New York: Elsevier, Cap. 2, 13-34, 1991.

GIANNETTO, G. Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica, 1990.

GARCÍA-MARTÍNEZ, J.; JOHNSON, M.; VALLA, J.; LI, K.; YING, J.Y. Mesostructured zeolite Y-high hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance. *Catalysis Science & Technology*, v. 2, 987-994, 2012

GROEN, J. C.; JANSEN, J. C.; MOULIJN, J. A.; PEREZ-RAMIREZ, J., J. Optimal Aluminum-Assisted Mesoporosity Development in MFI Zeolites by Desilication. *Phys. Chem. B*, v.108, 13062 –13065, 2004.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. Les zeolithes, un nanomonde au service de la catalyse. EDP Sciences, 2006.

IVANOVA, I. I.; KASYANOV, I.A.; MAERLE, A. A.; ZAIKOVSKII, V. I. Mechanistic study of zeolites recrystallization into micro-mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 189, 163-172, 2014.

IVANOVA, I. I.; KNYAZEVA, E. E. Micro-Mesoporous materials obtained by zeoliterecrystallization: synthesis, characterization and catalytic applications. *Chem. Soc. Rev.*, v. 42, 3671-3688, 2013.

IVANOVA, I. I.; KUZNETSOV, A.S; PONOMAREVA, O.A; YUSCHENKO, V.V; KNYAZEVA, E.E. Micro/mesoporous catalysts obtained by recrystallization of mordenite. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 158, 121-128, 2005.

IZA-B. "Product characterization by NMR". Disponível em:< http://www.iza-online.org/synthesis/VS_2ndEd/NMR.htm>. Acesso: 10/09/2017.

JANSSEN, A. H.; KOSTER, A. J.; JONG, K. P. de. On the Shape of the Mesopores in Zeolite Y: A Three-Dimensional Transmission Electron Microscopy Study Combined with Texture Analysis. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, 11905-11909, 2002.

KATADA, N.; IGI, H.; KIM, J. Determination of the Acidic Properties of Zeolite by Theoretical Analysis of Temperature-Programmed Desorption of Ammonia Based on Adsorption Equilibrium. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, 31, 5969-5977, 1997.

LI, K.; VALLA, J.; GARCIA-MARTINEZ, J. Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking. *Chemcatchem*, v. 6, 46-66, 2014.

LIPPMAA, E.; MAGI, M.; SAMOSON, M.T.; ENGELBARD, G. Investigation of the Structure of Zeolites by Solid-state High-Resolution ^{29}Si NMR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, v.103, 4992-4996, 1981.

LOPEZ-OROZCO, S.; INAYAT, A.; SCHWAB, A.; SELVAM, T.; SCHWIEGER, W. Zeolitic Materials with Hierarchical Porous Structures. *Advanced Materials*, v. 23, 2602-2615, 2011.

LUNA, F.J; SCHUCHARDT, U. Modificação de Zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*, v. 24, 885-892, 2001.

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

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE H. O. Peneiras Moleculares: Selecionando as Moléculas por seu tamanho, 2001.

NIWA, M.; KATADA, N. New Method for the Temperature- Programmed Desorption (TPD) of Ammonia Experiment for Characterization of Zeolite Acidity: A Review. *The Chemical Record*, .432-455, 2013

PAYRA, P.; DUTTA, P.K. Handbook of Zeolite Science and Technology. New York: Marcel Dekker, Cap. 1, Zeolites: A Primer, 1184, 2003.

PÉREZ-RAMÍREZ, J.; C. H.; EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C. H.; GROEN, J. C. Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. *Chem. Soc. Rev.*, v. 37, 2530-2542, 2008.

PIETERSE, J.A.Z. Low temperature alkane activation over zeolites. Ph.D.Thesis, Universiteit Twent, Netherlands, 1999.

REMY, M. J.; STANICA, D.; PONCELET, G.; FEIJEN, E. J. P.; GROBET, P. J.; MARTENS. J. A.; JACOBS, P. A. Dealuminated H-Y Zeolites: Relation between Physicochemical Properties and Catalytic Activity in Heptane and Decane Isomerization. *The Journal of Physical Chemistry*, v.100, 12440-12447, 1996.

RÜSCHER, C. H.; SALMAN, N.; BUHL, J.; LUTZ, W. Relation between growth-size and chemical composition of X and Y type zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 92, 309-311, 2006.

SACHSE, A. WUTTKE, C.; DÍAZ U.; OBERSON, M. S Mesoporous Y zeolite through ionic liquid based surfactant templating. *Elsevier*, v. 217, .81-86, 2015.

SACHSE, A.; GRAU-ATIENZA, A.; JARDIM, E.O.; LINARES, N.; THOMMES, M.; GARÍA-MARTINEZ, J. Development of Intracrystalline Mesoporosity in Zeolites through Surfactant-Templating. *Crystal Growth e Design*, v. 17, .4043-4490, 2017.

dos SANTOS, L.R.M.; da Silva, M.A.P.; de MENEZES, S.C. ; CHINELATTO-JÚNIOR, L.S.; LAM, Y.L. Creation of mesopores and structural re-organization in Beta zeolite

during alkaline treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 226, 260-266, 2016.

SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M.; PIZARRO, P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. *Chem. Soc. Rev.*, v. 42, 4004-4035, 2013.

SHUTKINA, O. V.; KNYAZEVA, E. E.; IVANOVA, I. I. Preparation and physicochemical and catalytic properties of micro-mesoporous catalysts based on faujasite. *PetChem.*, v.56, 138-145, 2016.

SING, K. S. W.; EVERETT, D.H; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L. PIEROTTI, R.A; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure And Applied Chemistry*, v.57, 603-619, 1985.

SMART, L. E.; MOORE, E.A. *Solid state chemistry*. Cap. 7. 301-340, 2005

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. *Química Orgânica*, 7ª edição, LTC Editora, v.2, 2002.

TAKEUCHI, M.; TSUKAMOTO, T.; KONDO, A.; MATSUOKA, M. Investigation of NH₃ and NH₄⁺ adsorbed on ZSM-5 zeolites by near and middle infrared spectroscopy. *Catalysis Science & Technology*, v. 5, 4587-4593, 2015.

TEO, H.T.R.; SAHA, B. Heterogeneous catalysed esterification of acetic acid with isoamyl alcohol: kinetic studies. *Journal of Catalysis*, v. 228,174-182, 2004.

VAN AELST, J.; Haouas, M.; Gobechiya, E.; Houthoofd, K.; Philippaerts, A.; Sree, S.P; Kirschhock, C. E. A; Jacobs,P.; Martens, J.A; Sels, B.F.; Taulelle, F. Hierarchization of USY Zeolite by NH₄OH. A Postsynthetic Process Investigated by NMR and XRD. *The Journal Of Physical Chemistry C*, v. 118, 39, 22573-22582, 2014.

VAN AELST, J.; VERBOEKEND, D.; PHILIPPAERTS, A.; NUTTENS, N.; KURTTEPELI, M.; GOBECHIYA, E.; HAOUAS, M.; SREE, S. P.; DENAYER, J. F. M.; MARTENS, J. A.; KIRSCHHOCK, C. E. A.; TAULELLE, F.; BALS, S.; BARON, G. V.; JACOBS, P. A.; SELS, B. F. Catalyst design by NH₄OH treatment of USY Zeolite. *Advanced functional materials*, v. 25, 7130-7144, 2015.

VERBOEKEND, D.; NUTTENS, N.; LOCUS R.; VAN AELST, J.; VEROLME, P.; GROEN, J. C.; PÉREZ-RAMÍREZ J.; SELS, B. F. Synthesis, characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: milestones, challenges, and future directions *Chem. Soc. Rev.*, v. 45, 3331-3352, 2016.

VIEIRA, L. H.; RODRIGUES, M. V.; MARTINS, L. Seed-assisted behavior of zeolite crystallization. *Química Nova*, 1515-1524, 2014.

YAN, Z.; Ding, M.; Zhuang. J.; Liu, X.; Liu, X.; Han, X.; Bao, X.; Chang, F.; Xu, L.; Liu, Z. On the acid-dealumination of USY zeolite: a solid state NMR investigation. *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 194, 555, 153-167, 2002.

YING, J.Y, GARCÍA-MARTÍNEZ J., *US20050239634*, 2005.

ZAIDI, A., GAINER, J.L., CARTA, G. Fatty acid esterification using nylon-immobilized lipase. *Biotechnology and Bioengineering*. v. 48, 601–605, 1995.

ZHAO, X. S. LU, G.Q., WHITTAKER, A.K., MILLAR, G.J., ZHU, H.Y. Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using ^{29}Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA. *J. Phys. Chem B*, v.101, 6525-6531, 1997.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Unidades secundárias de construção.	18
Figura 2 - Unidades terciárias de construção.	18
Figura 3 - Estruturas das zeólitas. (a) Sodalita (b) Zeólita A (c) Faujasita.	19
Figura 4 - Carga negativa gerada na estrutura cristalina da zeólita.	20
Figura 5 - Seletividade de forma (a) reagente, (b) produto e (c) transição.	21
Figura 6 - Sistema tridimensional da faujasita.	23
Figura 7 - Corte passando pelo centro das diferentes cavidades de uma faujasita. .	24
Figura 8 - Classificação de zeólitas com estrutura adicional de poros.	25
Figura 9 - Representação esquemática da influência da quantidade de alumínio contida nas zeólita MFI durante a dessilicalização com solução de NaOH.	28
Figura 10 - Grupos de diferentes materiais formados, dependendo da concentração do tratamento alcalino.	29
Figura 11 - Representação esquemática do mecanismo de rearranjo.	30
Figura 12 - Mecanismo de Recristalização.	31
Figura 13 - Mecanismo da reação de esterificação catalisada por ácido.	33
Figura 14 - Fluxograma da metodologia utilizada para modificação da USY.	36
Figura 15 - Esquemas reacionais da esterificação entre o ácido acético e os álcoois n-butanol e terc-butanol.	42
Figura 16 - Esquema utilizado na cinética de reação.	43
Figura 17 - Difrátogramas de raios X a ângulos grandes das amostras modificadas variando (a) o tempo e (b) temperatura de tratamento hidrotérmico.	45
Figura 18 - Difrátogramas de raios X a ângulos pequenos das amostras variando (a) tempo e (b) temperatura de tratamento hidrotérmico.	47
Figura 19 - Isotermas de adsorção de N ₂ da zeólita comercial (USY) e das zeólitas modificadas variando o (a) tempo e (b) temperatura de tratamento hidrotérmico.	47
Figura 20 - Distribuição do tamanho de poros pelo método BJH no ramo da adsorção para as amostras variando (a) tempo e (b) temperatura de tratamento hidrotérmico.	48
Figura 21 – Volume de mesoporos e volume de microporos das zeólitas variando o tempo de tratamento hidrotérmico.	50
Figura 22 – Volume de mesoporos e volume de microporos das zeólitas em função da temperatura de tratamento hidrotérmico utilizada na modificação.	51

Figura 23 - Termograma em atmosfera oxidante da amostra USY comercial sem calcinar.....	52
Figura 24 - (a) Termograma em atmosfera oxidante da amostra YB0,08-S0,1-150/20h sem calcinar (b) Termograma amostra YB0,08-S0,1-150/20h calcinada a 550°C. ...	54
Figura 25 - Termograma em atmosfera inerte da amostra YB0,08-S0,1-150/20h sem calcinar.....	55
Figura 26 - Difrátogramas de raios X a ângulos grandes das zeólitas modificadas variando a concentração de surfactante.	57
Figura 27 - Razão de surfactante em função do diâmetro de cristalito e intensidade relativa.....	58
Figura 28 - Difrátogramas de raios X a ângulos pequenos para as amostras modificadas variando a concentração de surfactante.	59
Figura 29 - Isotermas de fisissorção das amostras modificadas variando a concentração de surfactante.	60
Figura 30: Volume de mesoporos e volume de microporos das zeólitas em função da razão de surfactante (y) utilizada na modificação.	61
Figura 31 - Distribuição tamanho de poros pelo método BJH no ramo da adsorção das amostras modificadas variando a concentração de surfactante.....	62
Figura 32 - Difrátograma de raios X a ângulos grandes para as amostras variando a concentração do tratamento alcalino.....	63
Figura 33- Razão de base em função do diâmetro de cristalito e intensidade relativa.	64
Figura 34 - Difrátograma de raios X a ângulos pequenos. Para as amostras modificadas variando a concentração de tratamento alcalino	65
Figura 35 - Isotermas de fisissorção de nitrogênio para a amostra comercial (USY) e amostras modificadas variando a concentração de base.....	65
Figura 36 – Volume de mesoporos e volume de microporos das zeólitas em função da razão molar de base (x) utilizada na modificação.	67
Figura 37- Distribuição de tamanho de mesoporos pelo método BJH no ramo da adsorção.....	68
Figura 38 - Ressonância magnética nuclear de ²⁹ Si das amostras USY e YB0,04-S0,1-150/20h.	71
Figura 39 - Espectros de RMN de ²⁷ Al das amostras modificadas e calcinadas variando a concentração de base.	72

Figura 40 - DTP-NH ₃ para as amostras modificadas e calcinadas variando a concentração de base.	73
Figura 41- (a) Espécies NH ₃ adsorvendo sobre os locais ácidos e (b) adsorção de NH ₃ em NH ₄ ⁺	73
Figura 42 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 100.000 x das amostras (a) USY (b) YB0.02-S0,1-150/20h (c) YB0.04-S0,1-150/20h (d) YB0.06-S0,1-150/20h e (e) YB0,08-S0,1-150/20h.	75
Figura 43 – Imagens microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação de 10.000x para as amostras (a) USY (b) YB0,04-S0,1-150/20h e (c) YB0,08-S-0,1-150/20h	76
Figura 44- Cinética de reação de esterificação entre o ácido acético e (a) butanol e (b) terc butanol, utilizando as zeólitas protônicas modificadas variando a concentração de base.	77
Figura 45 - Gráfico de acidez total e volume de mesoporos em função da conversão da reação de esterificação catalisada pelas amostras modificadas e comercial.....	78
Figura 46 – Difractogramas de raios X das zeólitas preparadas para o estudo da presença dos cátions CTA ⁺	80
Figura 47 – Isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras preparadas para o estudo da presença do cátion CTA ⁺	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes utilizados para modificação da zeólita USY.	34
Tabela 2 - Composição molar das misturas reacionais.....	34
Tabela 3 - Condições utilizadas para preparação da amostra padrão.	35
Tabela 4 - Reflexões utilizadas para o cálculo do parâmetro de cela unitária (a_0), intensidade relativa (IR) e diâmetro de cristalito médio (d_{hkl}).	38
Tabela 5 - Condições de operação do equipamento para análise de RMN ^{27}Al e RMN ^{29}Si	41
Tabela 6 - Condições para a modificação das zeólitas variando o tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico.....	44
Tabela 7 - Intensidade relativa e diâmetro de cristalito para variação do tempo de tratamento hidrotérmico.....	45
Tabela 8 - Intensidade relativa e diâmetro médio de cristalito das amostras variando temperatura.	46
Tabela 9 - Propriedades texturais das amostras modificadas variando o tempo de tratamento.	49
Tabela 10 - Propriedades texturais das amostras modificadas variando a temperatura de tratamento hidrotérmico.....	51
Tabela 11 - Razão molar de surfactante das amostras modificadas.....	56
Tabela 12 - Intensidade relativa e diâmetro médio de cristalito para as amostras modificadas variando a concentração de surfactante.	57
Tabela 13 - Propriedades texturais das amostras modificadas variando a concentração de surfactante.....	61
Tabela 14 - Razão molar de base das amostras modificadas.....	62
Tabela 15- Intensidade Relativa e diâmetro médio de cristalito das amostras variando a concentração de base.	64
Tabela 16 - Propriedades texturais das amostras modificadas variando a concentração de base.	66
Tabela 17 - Razão Si/Al das amostras modificadas variando a concentração de base.	69
Tabela 18 - Rendimento da modificação utilizando condições severas de tratamento.	69

Tabela 19 – Análise de ICP do filtrado obtido durante a modificação para obtenção da zeólita YB0,08-S0,1-150/20h.....	70
Tabela 20: Quantificação da acidez total	74
Tabela 21 - Intensidade relativa e propriedades texturais das zeólitas preparadas para estudo da presença do cátion CTA+.	81

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

a_0 : Parâmetro de cela unitária

ASTM: American Society for Testing and Materials

ATG: Análise Termogravimétrica

BJH: Barret, Joyner and Halenda

CPqMAE: Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia

CTABr: Brometo de cetiltrimetilamônio

CTACl: Cloreto de cetiltrimetilamônio

dhkl: Diâmetro médio de cristalito

DRX: Difractometria de raios X

DTP-NH₃: Dessorção a temperatura programada de amônia

EDS: Técnica de Espectroscopia por Dispersão de Energia

FAU: Estrutura Faujasita

FCC: craqueamento catalítico em leito fluido

hkl: Índices de Miller

ICP: Espectroscopia de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado

IR: Intensidade Relativa

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

MET: Microscopia eletrônica de transmissão

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

NH₄Y: Zeólita Y na forma amoniacal

P/P₀: Pressão relativa nas análises de fisissorção de nitrogênio

RMN de ²⁷Al: Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido de ²⁷Al

RMN de ²⁹Si: Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido de ²⁹Si

S_{ext}: Área de superfície

Si/Al: razão molar de silício e alumínio

t: Espessura estatística da camada de nitrogênio adsorvido

T: Temperatura

UFSCar: Universidade Federal de São Carlos

USC: Unidades secundárias de construção

USY: Zeólita *Ultra-Stable Y*, de estrutura FAU e razão molar Si/Al=15

V_{meso}: Volume de mesoporos

V_{micro} : Volume de microporos

V_{total} : Volume total poroso.

x: Razão molar de base

y: Razão molar de surfactante

θ : Ângulo de Bragg

λ : Comprimento de onda da fonte de raios X

APÊNDICE A

O Anexo A apresenta o cálculo utilizado para a determinação da razão molar da zeólita.

Hipóteses:

- Toda alumina está na rede.
- Todo alumínio é compensado por um próton.

Considerando a composição molar da zeólita igual a:



Onde: **a** é igual ao número de tetraedros com alumínio.

b é o número de tetraedros com silício.

Uma vez que a razão Si/Al global da zeólita USY (CBV720, Zeolyst) é igual a 15, a composição molar da zeólita torna-se:



A estrutura da faujasita possui 192 tetraedros por cela unitária, logo:

$$a + b = 192 \quad (\text{Equação B.3})$$

$$a + 30a = 192 \rightarrow a = 6 \quad (\text{Equação B.4})$$

Reescrevendo a composição molar da zeólita tem-se:



Portanto, a massa molecular da zeólita USY vale: 11537,77 g/mol.

Segundo a metodologia de Sachse et al. (2015) a massa de zeólita utilizada para a modificação foi de 0,67g, ou seja $5,8 \times 10^{-5}$ mol. A quantidade de surfactante foi de 0,000911 mol, a qual era equivalente a uma razão molar de 0,082.

Com isso tem-se a seguinte relação:

$$0,000911 \rightarrow 0,082$$

$$5,8 \times 10^{-5} \rightarrow x$$

Onde x é igual a razão molar de zeólita e vale 0,0052.

APÊNDICE B

Figura B.1 - Planilha para cálculo dos reagentes utilizados para a modificação da zeólita comercial CBV720 (Si/Al=15)

Composição: 0,0052 HY: 0,08 Na2O: 100 H2O: 0,1 CTAB							
Preto= valor fixo		Vermelho=variável			Verde=Resultado		
Reagentes							
Fonte de sílica e alumina			Faujasita HY (Zeolyst, CBV720, Si/Al=15)				
Fontes de Na			Hidróxido de sódio				
Surfactante			Brometo de cetiltrimetilamonio				
Componente	Razão Molar	MM (g/mol)	Reagente usado	MM reagente	Mols de reagente	Massa de Reagente (g)	Massa real de reagente
HY	0,0052	11537,9	Faujasita Y	11537,8649	0,0052	59,9969	1,2611
Na2O	0,08	61,98	NaOH	39,9971	0,16	6,3995	0,1345
CTA-Br	0,10	364,45	CTA-Br	364,4475	0,1	36,4447	0,7661
H2O	100	18,02	Água	18,0153	99,92	1800,0868	37,8383
Total						1902,9280	40,0000

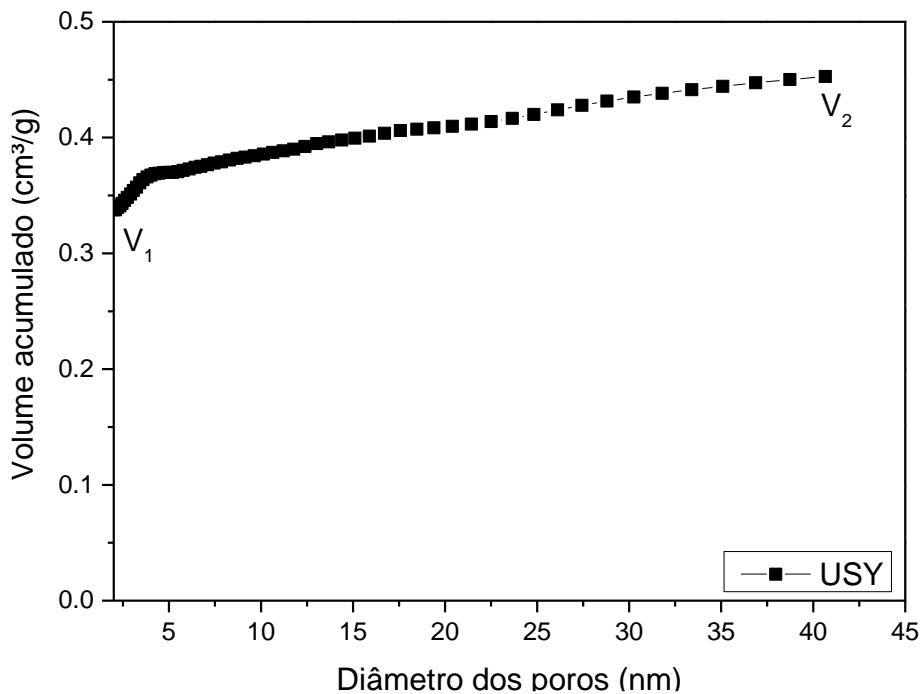
Mistura Reacional (g)	40,000
fator massico	0,0210
Número de autoclaves	1,00
Massa no autoclave	40

C sol. Mãe	0,2
Massa pesada (teor 97%)	0,1387
V sol. Mãe (l)	0,01682
V sol. Mãe (ml)	16,8162
V de água acrescentado	21,0221

Fonte: própria

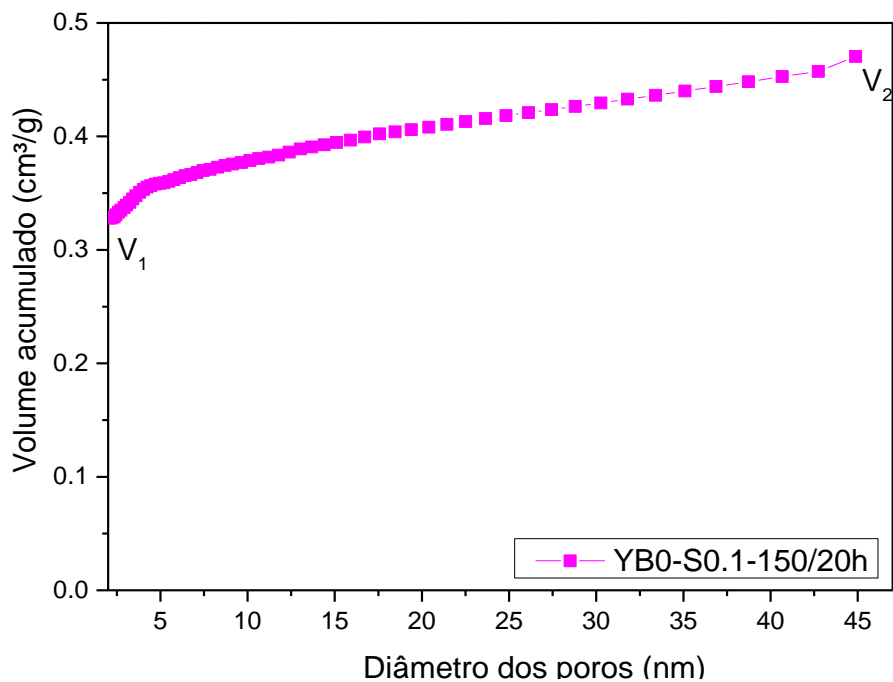
APÊNDICE C

Figura C.1 – Gráfico do volume adsorvido acumulado versus diâmetro dos poros da zeólita comercial CBV720 (Si/Al=15), deduzido pelo método NLDFT.



Fonte: Própria.

Figura C.2 – Gráfico do volume adsorvido acumulado versus diâmetro dos poros da zeólita YB0-S0,1-150/20h, deduzido pelo método NLDFT.



Fonte: Própria.

Para cálculo do volume de mesoporos tem-se:

$$V_{meso} = V_2 - V_1$$

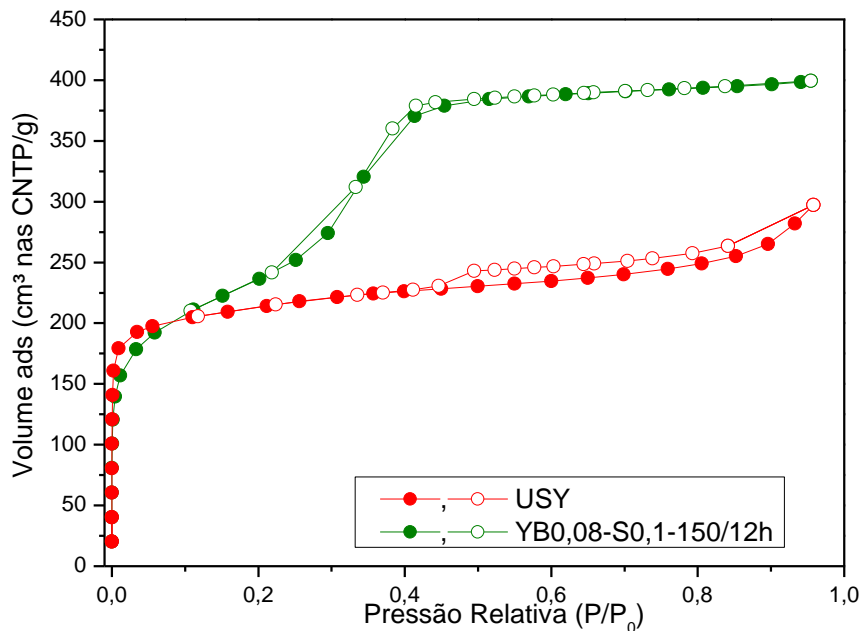
Onde:

V_1 é o volume acumulado adsorvido referente ao menor diâmetro de poro na faixa de mesoporos (~ 2 nm).

V_2 é o volume acumulado adsorvido referente ao maior diâmetro de poro na faixa de mesoporos (~ 50 nm).

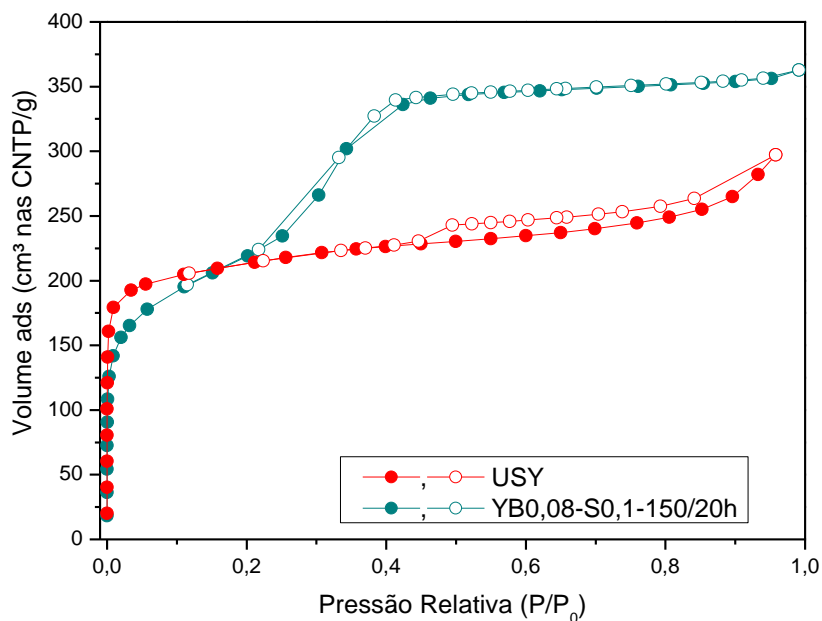
APÊNDICE D

Figura D.1- Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio da amostra USY e YB0,08-S0,1-150/12h.



Fonte: própria.

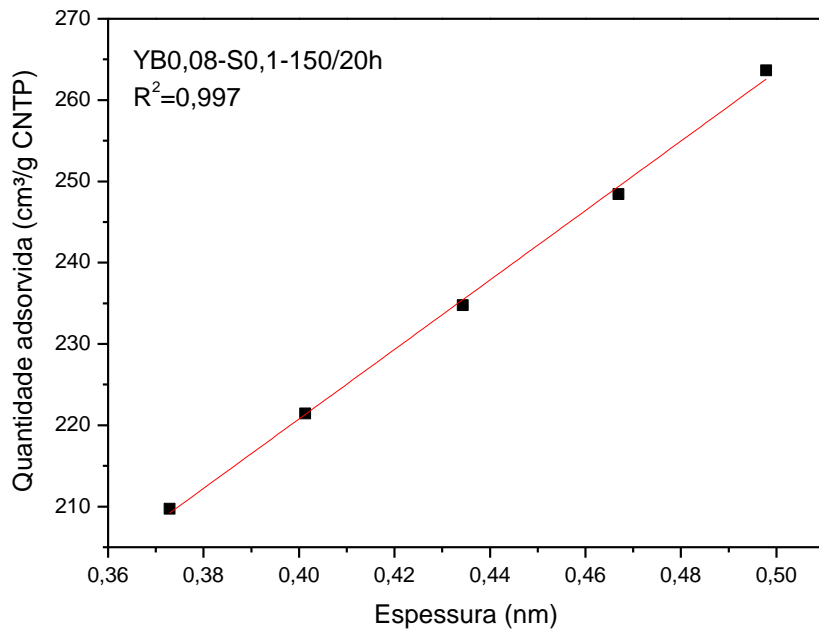
Figura D.2- Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio da amostra comercial e YB0,08-S0,1-150/12h.



Fonte: própria.

APÊNDICE E

Figura E.1- Método t-plot aplicado a isoterma de fisissorção da amostra B0,08-S0,1-150/20h.



Fonte: própria.

Figura E.2- Método t-plot aplicado a isoterma de fisissorção da amostra YB0,04-S0,1-150/20h.

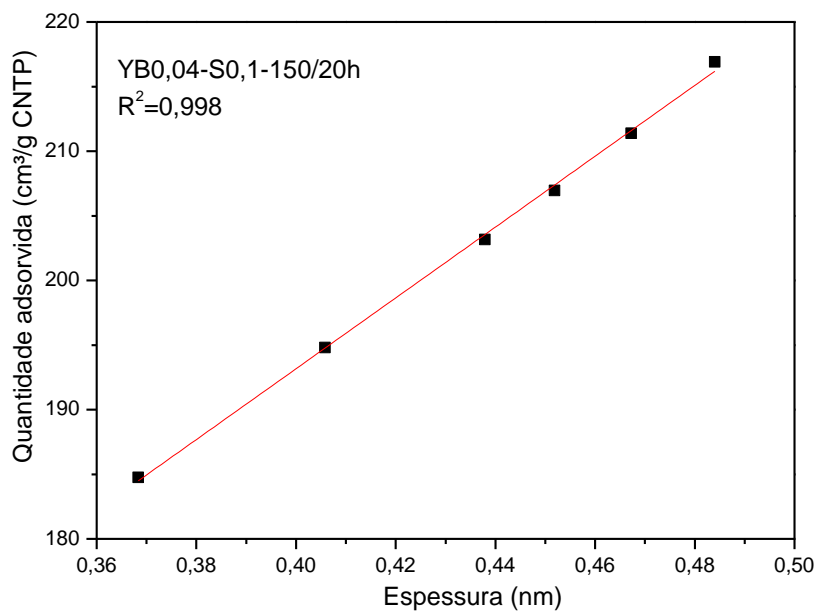
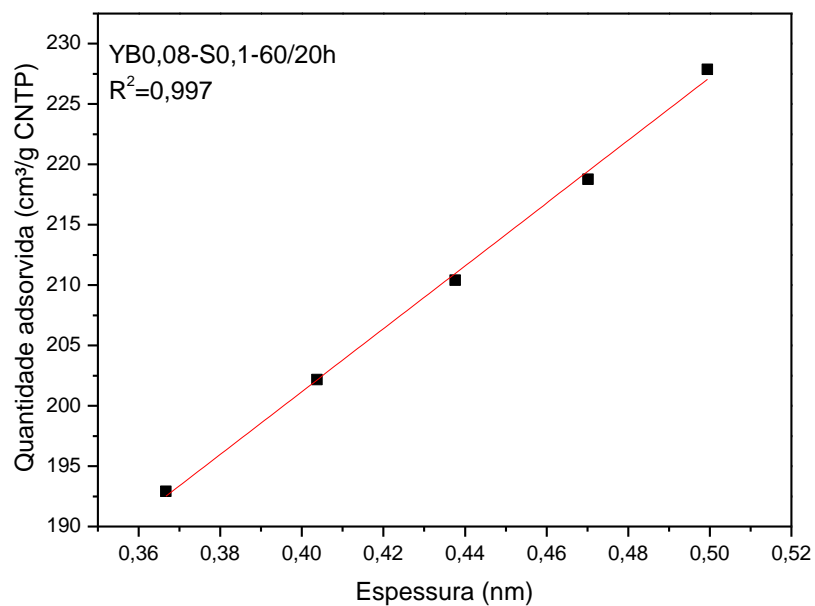


Figura E.3- Método t-plot aplicado a isoterma de fisissorção da amostra YB0,08-S0,1-60/20h.



Fonte: própria.

Tabela E.1- Resultados das retas obtidas no método t-plot.

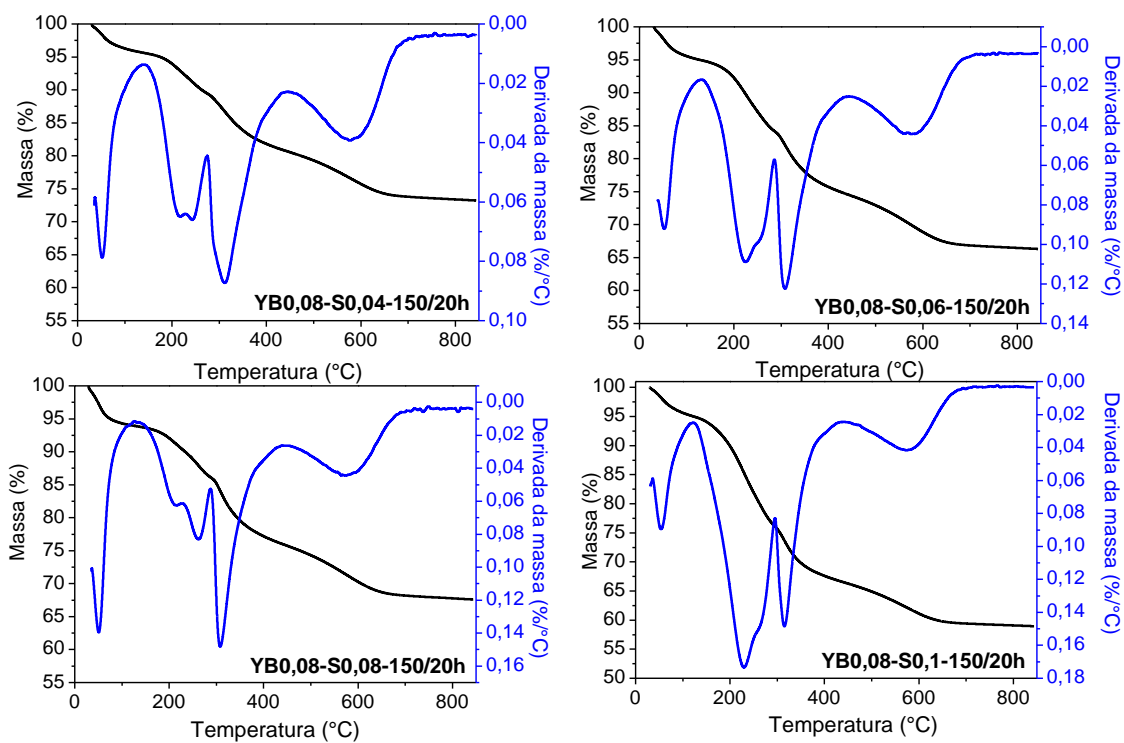
Amostra	Intercepto (cm ³ /g CNTP)	Inclinação	R ²
YB0,08-S0,1-150/20h	49,9	427,3	0,997
YB0,04-S0,1-150/20h	83,5	274	0,998
YB0,08-S0,1-60/20h	97,1	260,3	0,997

Fonte: própria.

APÊNDICE F

A Figura F.1 apresenta os termogramas das amostras modificadas variando a concentração do surfactante.

Figura F.1 – Termogramas das amostras modificadas variando a concentração do surfactante.



Fonte: própria.

APÊNDICE G

Tabela G.1- Comparação do volume de mesoporos calculado pela equação 7 e por NLDFT.

Amostra	V_{meso}^1 (cm³/g)	V_{meso}^2 (cm³/g)
USY	0,115	0.156
YB0-S0.1-150/20h	0,142	0.155
YB0.02-S0.1-150/20h	0,169	0.168
YB0.04-S0.1-150/20h	0,223	0.334
YB0.06-S0.1-150/20h	0,378	0.532
YB0.08-S0.1-150/20h	0,404	0.572

¹ NLDFT; ² $V_{\text{meso}} = V_t - V_{\text{micro}}$

APÊNDICE H

Figura H.1 - Deconvolução dos picos do TPD-NH₃ da amostra YB0,02-S0,1-150/20h.

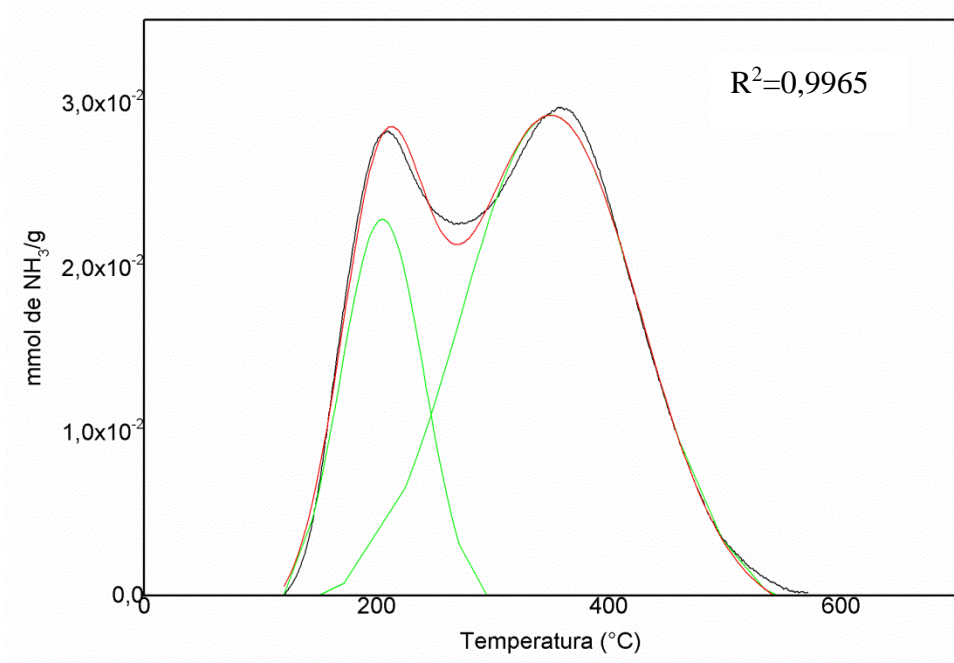


Figura H.2 - Deconvolução dos picos do TPD-NH₃ da amostra YB0,04-S0,1-150/20h.

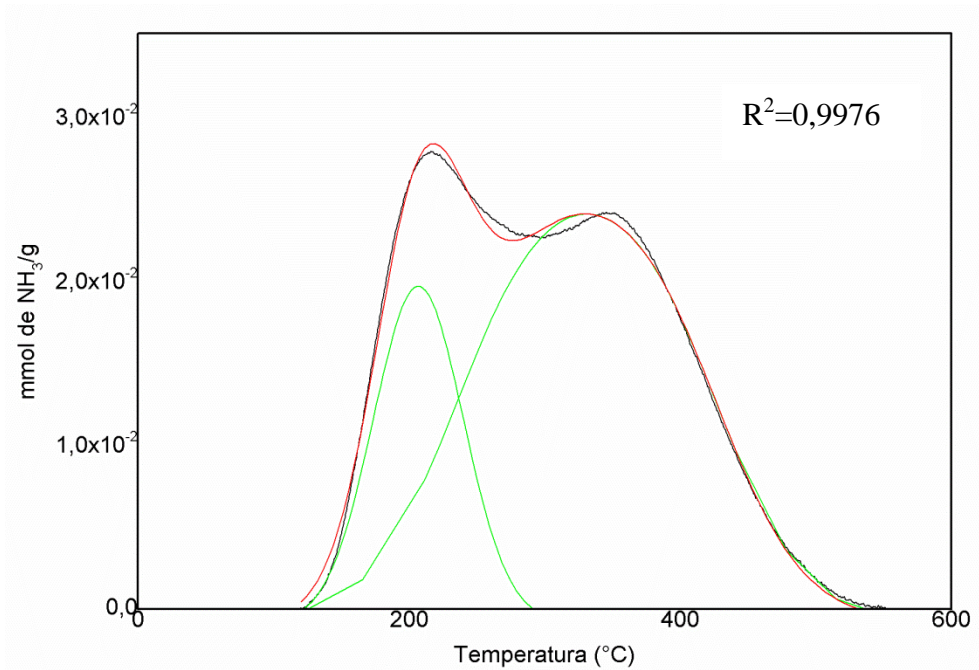
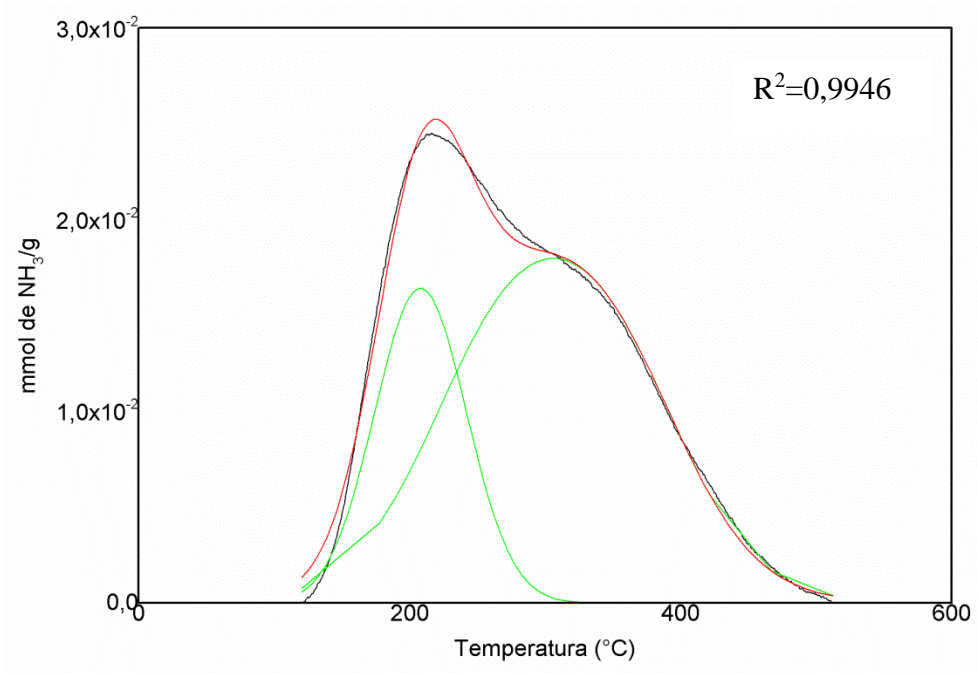
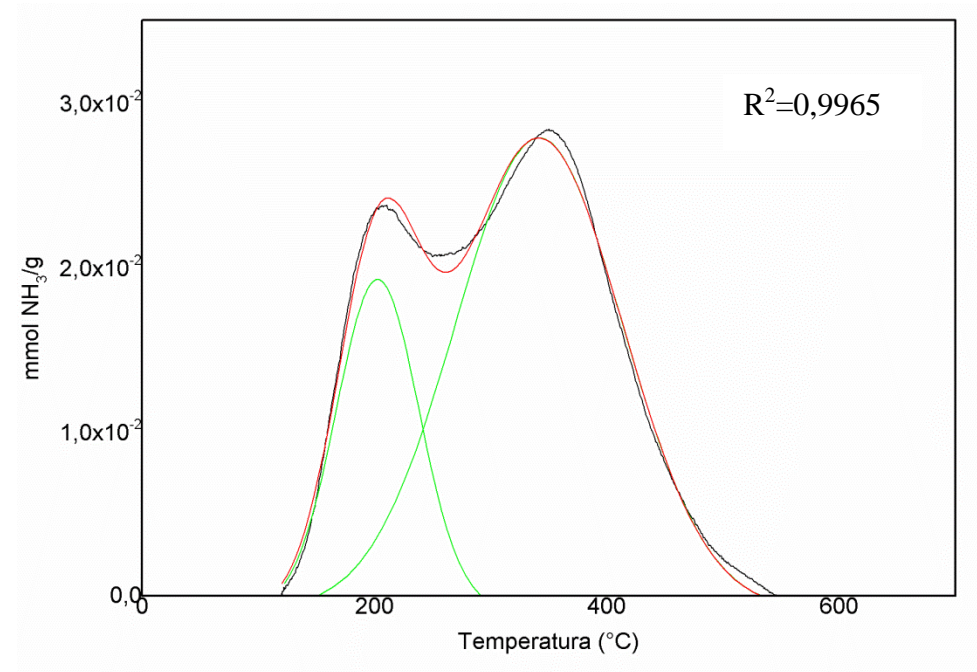


Figura H.3 - Deconvolução dos picos do TPD-NH₃ da amostra YB0,08-S0,1-150/20h.Figura H.4 - Deconvolução dos picos do TPD-NH₃ da amostra USY.

APÊNDICE I

Figura I.1 – Cromatograma da reação de esterificação entre o ácido acético e o butanol.

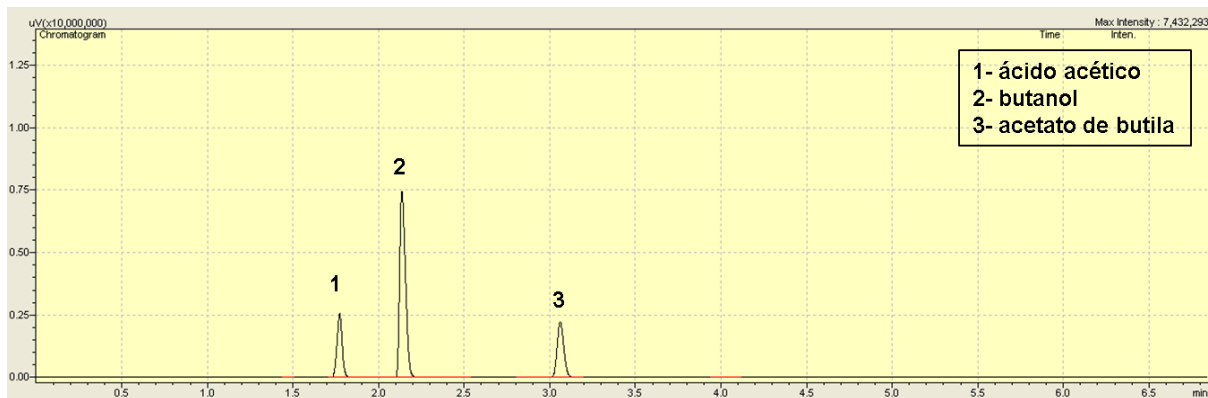
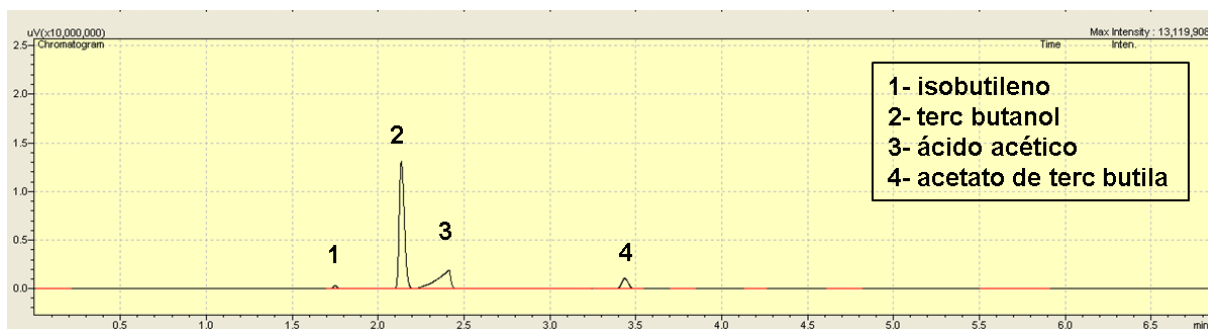


Figura I.2 – Cromatograma da reação de esterificação entre o ácido acético e o terc butanol.



Fonte: própria.

Tabela I.1 - Configuração do método cromatográfico para reação de esterificação entre o ácido acético e o butanol.

SPL1			Column		
Temperature	200°C		Temperature	140 °C	
Injection Mode	split		Equilibration Time	1,0 min	
Carrier Gas	He		Column Information (RTX-1)		
Flow Control Mode	Pressure		Serial Number	958921	
Pressure	97,7 kPa		Installation Date	11/02/2008	
Total Flow	313,7 mL/min		Max.Temp.	300 °C	
Column Flow	2,06 mL/min		Length	29.9 m	
Linear Velocity	40 cm/sec		Diameter	0.32 mm	
Purge Flow	3,0 mL/min		Film Thickness	3 µm	
Split Ratio	150		Program Type: Column Temp		
INJ. Program: Pres. Hold time			Rate	Temp.	Hold Time
Rate	Pres. (kPa)	0	-	140	0
-	97,7	0	0	0	0
0	0	0	FID 1		
FID 1			Temperature	250°C	
Temperature	250°C		Signal Acquire	On	
Signal Acquire	On		Sampling Rate	40 msec	
Sampling Rate	40 msec		Subtract Detector	None	
Subtract Detector	None		Makeup Gas	He	
Makeup Gas	He		Makeup Flow	30 mL/min	
Makeup Flow	30 mL/min		H ₂ Flow	40 mL/min	
H ₂ Flow	40 mL/min		Air Flow	400 mL/min	
Air Flow	400 mL/min		Flow Program Makeup		
Flow Program			Rate	Flow	Hold time
Rate	Flow	Hold time	-	30	0
-	30	0	0	0	0
0	0	0			

Fonte: própria.

Tabela I.2 - Configuração do método cromatográfico para reação de esterificação entre o ácido acético e o terc butanol.

SPL1			Column		
Temperature	200°C		Temperature	90 °C	
Injection Mode	split		Equilibration Time	1,0 min	
Carrier Gas	He		Column Information (RTX-1)		
Flow Control Mode	Pressure		Serial Number	958921	
Pressure	84,7 kPa		Installation Date	11/02/2008	
Total Flow	322,3 mL/min		Max. Temp.	300 °C	
Column Flow	2,11 mL/min		Length	29.9 m	
Linear Velocity	38 cm/sec		Diameter	0.32 mm	
Purge Flow	3,0 mL/min		Film Thickness	3 µm	
Split Ratio	150		Program Type: Column Temp		
INJ. Program: Pres. Hold time					
Rate	Pres. (kPa)	Hold time	Rate	Temp.	Hold Time
-	84,7	0	-	90	0
0	0	0	0	150	5
FID 1					
Temperature	250°C				
Signal Acquire	On				
Sampling Rate	40 msec				
Subtract Detector	None				
Makeup Gas	He				
Makeup Flow	30 mL/min				
H ₂ Flow	40 mL/min				
Air Flow	400 mL/min				
Flow Program			Makeup		
Rate	Flow	Hold time			
-	30	0			
0	0	0			

Fonte: própria.

Tabela I.3 – Constantes das curvas cinéticas para as reações entre ácido acético e butanol e coeficiente de correlação.

Amostra	a	b	R²
USY	85,4	92,2	0,998
YB0,02-S0,1-150/20h	80,7	102,3	0,997
YB0,04-S0,1-150/20h	63,4	123,4	0,999
YB0,08-S0,1-150/20h	52,8	128,3	0,999
Sem catalisador (SC)	165,7	901,2	0,997

Fonte: própria.

Tabela I.4 - Constantes das curvas cinéticas para as reações entre ácido acético e terc butanol e coeficiente de correlação.

Amostra	a	b	R²
USY	15,7	11,5	0,947
YB0,02-S0,1-150/20h	14,8	9,0	0,879
YB0,04-S0,1-150/20h	15,2	16,8	0,985
YB0,08-S0,1-150/20h	17,5	53,0	0,993
Sem catalisador (SC)	0,127	83,7	0,905

Fonte: própria.