



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

**ESTUDOS SOBRE A SÍNTESE DA ZEÓLITA BETA NA PRESENÇA DE ÍONS
FLUORETO**

Gil César Pereira Franco

São Carlos-SP
Fevereiro de 2013



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

**ESTUDOS SOBRE A SÍNTESE DA ZEÓLITA BETA NA PRESENÇA DE ÍONS
FLUORETO**

Gil César Pereira Franco

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

São Carlos-SP
Fevereiro de 2013

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

F825es Franco, Gil César Pereira.
Estudos sobre a síntese da zeólita Beta na presença de íons fluoreto / Gil César Pereira Franco. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
92 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Catálise. 2. Zeólita Beta. 3. Peneira molecular. I. Título.

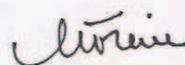
CDD: 660.2995 (20ª)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
GIL CÉSAR PEREIRA FRANCO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SÃO CARLOS, EM 27 DE FEVEREIRO DE 2013.

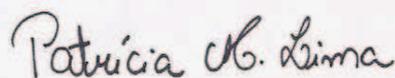
BANCA EXAMINADORA:



Dilson Cardoso
Orientador, UFSCar



Meiry Glaucia Freire Rodrigues
UFCG



Patrícia Moreira Lima
UFSCar

Aos meus queridos e amados
pais, Eunice e Wilson.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dilson, mais que um orientador, um grande amigo que vem me ensinando não só academicamente, mas também como ser um profissional sério e ético;

Ao amigo Thiago Faheina, grande colaborador em análises, discussão de resultados e ensinamentos teóricos sobre o tema do trabalho;

Aos técnicos, Alexandra Gonçalves e Marcos Oishi, por me ajudarem na caracterização dos materiais;

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro;

Aos membros da banca prof^a Meiry, prof^a Patrícia e Deise, pelo aceite em contribuir com este trabalho;

Aos meus colegas do Departamento de Engenharia Química;

Aos meus amigos, sempre presentes nos bons momentos e dando apoio em momentos difíceis (Alexandre Amormino; Ana Flávia; Cinthia Castro; Driely Diniz (Driiiii)); Edilene Deise; Fernanda Tátia (Fer); Gleyce Teixeira; Guilherme Rodriguez (Tuti); Guilherme Silveira; Hérica Oliveira; Ivana Cruz (Ivanex); Jailson Araújo (Jaja); João Victor Zocal; José Roberto (Zé); Juliana Pereira; Kele Carvalho; Laura Lorena; Letícia Ledo; Livia Massula; Marina Garcia; Patrícia Brígida; Paula Caldas (Vóvis); Tatiana de Freitas; Tatiane Zanotello (Tati); Thiago Faheina (Thiagão); Alyson Reis; Bruno (Buxexa); Fagner Miguel; Guilherme Navarro; José Paulo (Zé); Kall Pinto; Adriano de Vasconcellos (Drinho); Bárbara Andressa (Bah); Caio Faiad; Claudinei de Oliveira (ClauClau); Fernando Bruno; Gustavo Zanin (Gu); Jesuélem Salvani (Jê); José Herelis (Zé); Lana Karla (Laninha); Leandro Araújo (Leandrão); Leandro Paulino (Salsicha); Luciana Mendes (Lu); Muriella Guzzo (Muri); Pryscilla Nery (Pri); Pedro Henrique Magalhães (Pitoco));

À Patrícia Brígida, sempre me ajudando em momentos difíceis oferecendo seu carinho e sua companhia em boas noites de trabalho no laboratório;

À minha família que tanto amo;

Aos meus pais, Eunice e Wilson, por todo incentivo à minha formação e amor incondicional.

BREVE CURRÍCULO DO AUTOR

Gil César Pereira Franco nasceu na cidade de Jataí, estado de Goiás, no dia 23 de janeiro de 1987.

Em 2006 foi aprovado no vestibular para o curso de Bacharelado em Química Ambiental na Universidade Estadual Paulista “Julio Mesquita Filho”, Campus São José do Rio Preto – SP, concluindo-o em 2011. Atuou como professor de um dos cursinhos voluntários da UNESP, “Cursinho Vitoriano” entre os anos de 2008 e 2010. Iniciou suas atividades de iniciação científica no ano de 2007, recebendo sua primeira bolsa de IC pela agência FAPESP no ano de 2009 com trabalho na área de catálise intitulado “Transesterificação de óleos vegetais residuais para produção de biodiesel utilizando catalisadores zeolíticos” sob a orientação do Professor Doutor José Geraldo Nery. Concluiu o curso de graduação apresentando a monografia intitulada “Imobilização enzimática de Lipase para produção de biodiesel pela reação de transesterificação” sob a orientação do mesmo professor.

No ano de 2011, ingressou no curso de Mestrado pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, onde desenvolve sua dissertação de mestrado, com auxílio do CNPq, na área de catálise sob a orientação do Professor Doutor Dilson Cardoso.

No dia 27 de fevereiro de 2013, realizou o exame de defesa de mestrado o qual foi considerado aprovado.

RESUMO

Uma das alternativas para aumentar a octanagem da gasolina sem o uso de compostos poluentes ou tóxicos, proibidos pela legislação ambiental, consiste na transformação de parafinas de cadeia linear de baixa octanagem em parafinas ramificadas de alta octanagem. Esta transformação ocorre mediante o uso de catalisadores bifuncionais que realizam a reação de isomerização através sítios catalíticos desidrogenantes/hidrogenantes e ácidos. A zeólita Beta nanocristalina é um excelente material para composição desses catalisadores por apresentar sítios ácidos fortes e facilmente suportar sítios metálicos (desidrogenantes/hidrogenantes). Este trabalho tem como objetivo a síntese da zeólita Beta com diferentes dimensões (em escala micrométrica) de cristais para futura utilização como catalisador bifuncional. Futuramente, estes catalisadores poderão ser comparados a estudos previamente feitos sobre a eficiência dos catalisadores compostos pela zeólita Beta nanocristalina. Para esta síntese hidrotérmica, a 140 °C, utilizou-se uma mistura reacional com razão Si/Al = 12,5 e pH neutro. Foram utilizados TEOS como fonte de silício, alumínio metálico como fonte de alumínio, TEOH como direcionador estrutural e fluoreto como agente mineralizante. Foram variados parâmetros como temperatura de envelhecimento, tempo de cristalização, tipo de sistema de envelhecimento (aberto ou fechado) e vaporização do etanol por ventilação forçada. Foram obtidos materiais com picos de difração típicos da estrutura Beta além de cristais de morfologia característica da estrutura com dimensões variando de 2 a 6 µm. Foi verificado que a presença do etanol impede a formação da estrutura Beta dificultando a hidrólise do TEOS, sendo necessária a sua evaporação durante o tempo de envelhecimento, com redução de massa de mistura reacional de 50 %, aproximadamente.

ABSTRACT

One alternative to increase the octane rating of gasoline without the use of toxic or polluting compounds, banned by environmental legislation, is the transformation of linear paraffins of low octane number into branched paraffins of high octane number. This transformation occurs through the use of bifunctional catalysts that perform the isomerization reaction through catalytic dehydrogenate/hydrogenate and acid sites. Nanocrystalline zeolite Beta is an excellent material for these catalysts because it presents strong acid sites and supports metallic sites (to dehydrogenate/hydrogenate) easily. This work aims the synthesis of zeolite Beta with different crystals dimensions (micrometrical scale) for, in the future, use as a bifunctional catalyst. In the future, these catalysts will be compared to previously studies on the efficiency of catalysts nanocrystalline zeolite Beta based. For this hydrothermal synthesis at 140 °C, it was used a reaction mixture of Si/Al ratio = 12,5 and neutral pH. TEOS was used as a silicon source, aluminum metal as aluminum source, TEAOH as a structural directing agent and fluoride as mineralizing agent. Parameters, such as, aging time temperature, crystallization time, aging system type (opened or closed) and ethanol vaporization through forced ventilation were varied. Typical diffractograms of Beta structure were obtained varying aging temperature materials (31 to 48 °C) in only two days of crystal lization time, furthermore structure characteristic crystal morphology in varied sizes of 2 to 6 µm were obtained. It was found the presence of ethanol prevents formation of Beta structure, acting to prevent TEOS hydrolysis, thus a mass decrease, about 50 %, during aging time is needed.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1. Zeólitas	17
3.1.1. Estrutura de uma zeólita	17
3.1.2. Aplicação das zeólitas na catálise	20
3.1.3. Formação e crescimento de cristais	26
3.1.4. Síntese hidrotérmica de zeólitas	27
3.1.5. Parâmetros de síntese de zeólitas	28
3.1.6. Obtenção de cristais de zeólitas com dimensões micrométricas	37
3.2. Zeólita Beta	38
3.2.1. Caracterização da zeólita Beta por Difração de Raios X	41
3.2.2. Caracterização da zeólita Beta por Microscopia Eletrônica de Transmissão	42
3.2.3. Aplicações da zeólita Beta	44
3.2.4. Diferentes sínteses da zeólita Beta com cristais micrométricos	44
4. PARTE EXPERIMENTAL	51
4.1. Síntese da zeólita Beta	51
4.2. Difração de Raios X (DRX)	54
4.2.1. Cálculo de cristalinidade relativa (CR%)	54
4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	54
4.3.1. Cálculo do tamanho médio dos cristais	55
4.4. Caracterização por Sistema de Energia Dispersiva (EDS)	55
4.5. Rendimento em sólido	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
6. CONCLUSÕES	78

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
8. REFERÊNCIAS.....	80
APÊNDICE A.....	86
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações.....	87
LISTA DE FIGURAS	88
LISTA DE TABELAS	91

1. INTRODUÇÃO

A área da bioenergia tem despertado o interesse em pesquisadores do mundo todo para o avanço científico-tecnológico na produção de combustíveis menos poluentes e, principalmente, produzidos a partir de fontes de energia renováveis. Com estes biocombustíveis se almeja a substituição parcial ou total dos combustíveis derivados do petróleo para redução da emissão de poluentes na atmosfera. Porém, ainda não é possível produzir biocombustíveis em larga escala por questões geográficas, econômicas e tecnológicas. Diferentemente deste cenário mundial, o Brasil apresenta grande potencial no processamento de biocombustíveis, exemplo disso é a produção do etanol.

Devido às dificuldades encontradas para o processamento de biocombustíveis em escala global e à alta competitividade do etanol no mercado brasileiro, o estudo sobre derivados do petróleo ainda é considerado muito importante para obtenção de combustíveis de melhor qualidade e rendimento, assim como o estudo de catalisadores para sua produção.

A melhoria na qualidade dos combustíveis de origem fóssil também é impulsionada pelas exigências de legislações ambientais que a cada ano tornam-se mais rígidas com relação à emissão de poluentes na atmosfera e a toxicidade dos mesmos. Exemplos disso: a suspensão ao uso de chumbo tetraetila, composto altamente tóxico, a redução da quantidade de enxofre e dos compostos aromáticos empregados à gasolina para o aumento de sua octanagem. A **Tabela 1** apresenta algumas especificações da gasolina do tipo C.

Tabela 1 – Especificações de alguns componentes poluentes ou tóxicos presentes na Gasolina Comum tipo C^a brasileira.

Componente	Unidade	Concentração ou Teor máximo permitido
Chumbo	ppm	5,0
Enxofre	% massa	0,1
Benzeno	% volume	1,0
Aromáticos	% volume	45,0
Olefínicos	% volume	30,0

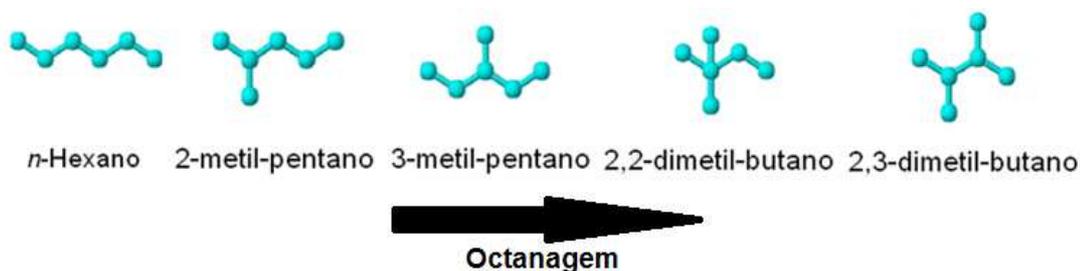
^a Gasolina a qual apresenta teor de álcool etílico em torno de 22 ± 1 % conforme a Portaria ANP 309/2001, Regulamento Técnico nº 5/2001.

Fonte: ref. [1] modificada.

A octanagem é a capacidade que o combustível tem em resistir a altas temperaturas durante a fase de compressão na câmara de combustão, sem sofrer

autodetonação. Uma das alternativas para aumentar a octanagem dos combustíveis, sem a adição de compostos poluentes e tóxicos, é pela reação de isomerização de alcanos lineares. Esta reação consiste na transformação de parafinas lineares (contendo de cinco a sete carbonos especificamente, de baixa octanagem) em parafinas ramificadas (com alta octanagem). A **Figura 1** mostra, em ordem crescente do grau de octanagem, o n-hexano e seus isômeros.

Figura 1 – Ordem crescente de octanagem para os isômeros do n-hexano.



Fonte: ref. [2] modificada.

Em um motor de quatro tempos, compostos ramificados são mais estáveis a altas temperaturas na câmara de combustão durante a etapa da compressão, ou seja, explodem no instante certo, na etapa de ignição, aumentando a vida útil de motores. Compostos lineares, por sua vez, tendem a sofrer autodetonação na etapa de compressão devido à menor estabilidade destes compostos.

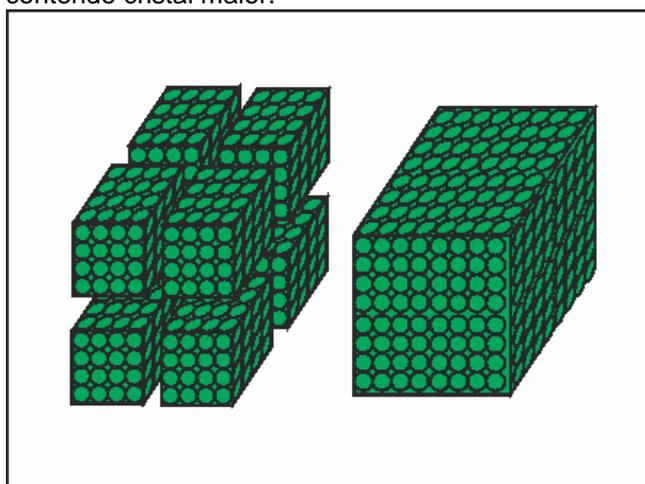
O aumento da estabilidade das parafinas é atribuído pela presença de carbonos terciários e/ou quaternários. Esta estabilidade está relacionada à mesma estabilidade existente em intermediários alquílicos (carbono primário < carbono secundário < carbono terciário).

Catalisadores com platina (Pt) suportada em zeólitas têm se mostrado excelentes catalisadores em reações de isomerização, isso porque combinam as vantagens catalíticas da platina com as vantagens oferecidas pelas zeólitas, tais como, maior densidade de sítios ácidos e não apresentam problemas de corrosão pela perda de halogenetos.

Trabalhos encontrados na literatura compararam catalisadores de platina suportados nas zeólitas FAU e BEA nas reações de isomerização do n-hexano e do n-heptano [5-8]. Os principais resultados indicaram que os catalisadores Pt/H-BEA apresentaram uma atividade bem superior em relação aos catalisadores Pt/H-FAU, além de alta seletividade na formação de isômeros bi-ramificados.

Esses trabalhos atribuem a alta atividade do catalisador Pt/H-BEA à elevada força ácida dos sítios da zeólita Beta (BEA) [5-9], no entanto, existem poucos relatos com relação a outros fatores que podem contribuir com o aumento de atividade do catalisador na reação de isomerização, dentre eles, a influência do tamanho do cristal da zeólita. Isso porque com a diminuição dos cristais, aumenta-se a quantidade de sítios catalíticos disponíveis para reação, aumentando assim, a conversão de reagentes (**Figura 3**).

Figura 3 – Quantidades iguais de massa de materiais cristalinos quaisquer contendo mesmos tipos de sítios catalíticos: em (a) um material de cristais menores com maior número de sítios catalíticos do que em (b) um material contendo cristal maior.



Para o estudo da influência do tamanho do cristal zeolítico na atividade do catalisador, Lima e colaboradores [3] compararam, na reação de isomerização do n-hexano, a atividade dos catalisadores de platina e níquel suportados em dois tipos

de zeólitas, Beta (BEA) e Faujasita (FAU-USY), com propriedades semelhantes (acidez, abertura de poros, razão Si/Al) e diferentes tamanhos de cristal, 20 e 800 nm respectivamente (**Tabela 2**). Os resultados do trabalho foram: maior difusividade intracristalina de alcanos e maior atividade inicial apresentados pelo catalisador contendo estrutura Beta nanocristalina (20 nm) em relação à Faujasita microcristalina (800 nm) [2] (**Figura 4**).

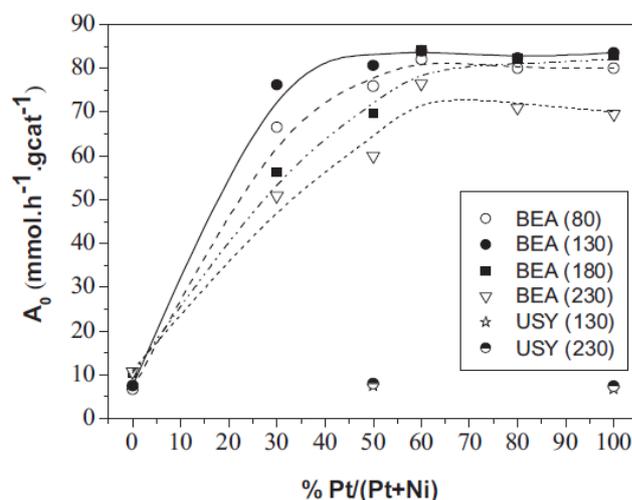
Como conclusão, a maior atividade inicial da zeólita Beta foi explicada como sendo consequência do menor tamanho de cristais os quais ofereceram maior acessibilidade aos sítios ativos presentes no material [2].

Tabela 2 – Especificações das duas zeólitas utilizadas no trabalho de Lima e colaboradores.

Zeólita	Número de átomos tetraédricos (Si + Al) na abertura dos poros	Razão Si/Al de rede	Teor molar (%) de alumínio $([Al/(Al+Si)]*100)$	Tamanho médio dos cristais (nm)
Beta (BEA)	12	9,6	9,4	20
USY (FAU)	12	11,0	8,3	800

Fonte: ref. [2].

Figura 4 – Atividade inicial (A_0) dos catalisadores Pt-Ni/HBEA e Pt-Ni/HUSY, com diferentes teores de Pt, ativados a 450 °C durante 30 min.



Os valores entre parênteses correspondem à quantidade de metal por grama de catalisador em $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$.

Fonte: ref. [3].

Para avaliar o efeito da dimensão dos cristais da zeólita Beta na atividade do catalisador na isomerização de alcanos lineares, torna-se necessário complementar o estudo citado anteriormente, utilizando a zeólita Beta, de razão Si/Al semelhante, com um tamanho de cristal micrométrico. Como resultado, espera-se

que o catalisador contendo platina e níquel suportados na zeólita Beta microcristalina apresenta uma menor atividade catalítica.

A síntese da zeólita Beta contendo baixa razão Si/Al (menor ou igual a 25) apresentando cristais menores que 300 nm é bastante difundida na literatura e facilmente obtida em apenas algumas horas de cristalização [10,11]. Porém, a síntese da zeólita Beta com cristais micrométricos e de baixa razão Si/Al requer maiores tempos de cristalização (na ordem de dias). Esses resultados, mostrados na **Tabela 3**, foram obtidos por Cambior, Corma e Valência [12], um dos trabalhos mais citados na literatura sobre este tema.

Tabela 3 – Resultados de sínteses da zeólita Beta na presença de íons fluoreto.

Razão Si/Al no gel	Tempo de cristalização (dias)	Cristalinidade relativa (%)	Tamanho médio dos cristais (μm)
8	28	101	3
12,5	2,7	11	nd ^a
12,5	5,7	105	nd
25	0,6	8	nd
25	2,6	97	3

^a Tamanho médio dos cristais não determinado.

Fonte: ref. [12].

A síntese hidrotérmica de zeólitas na presença de íons fluoreto como agente mineralizante é utilizada quando se deseja aumentar o tamanho final dos cristais. Como desvantagem, este agente requer longos tempos para nucleação e cristalização do material [12-17] quando a síntese é feita de forma convencional, ou seja, sem submeter o gel precursor à radiação por microondas [18].

O fator “otimização do tempo de trabalho” é importante para o desenvolvimento de trabalhos acadêmicos e científicos relacionados às sínteses de materiais zeolíticos. Além disso, a Associação Internacional de Zeólitas (IZA) incentiva que sínteses de zeólitas sejam feitas de forma simples e de fácil reprodutibilidade.

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivos:

- a) sintetizar a zeólita Beta utilizando íons fluoreto como agente mineralizante para obtenção de cristais com tamanhos micrométricos;
- b) variar alguns parâmetros de síntese, tais como temperatura de envelhecimento, tempo de cristalização, sistema de envelhecimento

- aberto ou fechado e aplicação ventilação forçada para verificar alterações no tamanho dos cristais da zeólita Beta obtidos;
- c) reduzir o tempo de síntese da zeólita Beta nas condições estabelecidas;
 - d) verificar a morfologia e tamanho dos cristais zeolíticos obtidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Zeólitas

Zeólitas são definidas como aluminossilicatos hidratados de estrutura aberta que formam redes cristalinas tri-dimensionais. As redes são compostas de tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ e $[\text{AlO}_4]^-$ ligados nos vértices pelo átomo de oxigênio [19,20].

Peneiras moleculares possuem estruturas análogas às zeólitas, também formadas por tetraedros do tipo TO_4 em que T pode representar silício (Si), alumínio (Al), boro (B), germânio (Ge), ferro (Fe), fósforo (P), cobalto (Co), titânio (Ti), vanádio (V), dentre outros elementos [20,21]. Pode-se considerar, portanto, que toda zeólita é uma peneira molecular, mas nem toda peneira molecular é uma zeólita.

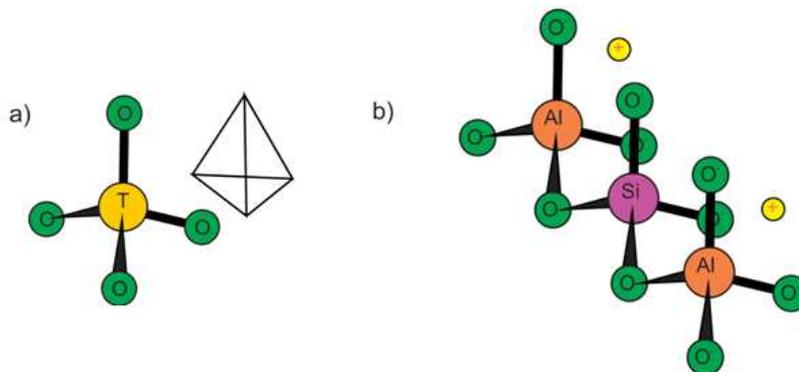
As zeólitas podem ser de origem natural ou sintética e possuem inúmeras aplicações industriais em diferentes setores: agrícola, ambiental, alimentício e na saúde. Isso se deve a características como: baixa densidade; capacidade de retenção de água; capacidade de troca iônica; adsorção; resistência térmica e mecânica dos cristais; peneiramento molecular e, principalmente, propriedades catalíticas [20,22].

3.1.1. Estrutura de uma zeólita

Nos tetraedros que compõem uma zeólita, tanto os átomos de silício como de alumínio encontram-se no centro do tetraedro formado pelos átomos TO_4 , como pode ser observado na **Figura 5a**.

O átomo de silício, por ser tetravalente, não altera o balanceamento eletrônico nos tetraedros da estrutura zeolítica (**Figura 5b**). O átomo de Al, por ser trivalente, gera uma carga negativa na rede zeolítica a qual deve ser compensada por um cátion para que a carga elétrica do material continue neutra (**Figura 5b**) [20].

Figura 5 – Tetraedro do tipo TO_4 (T = silício ou alumínio) (a) e uma cadeia de três tetraedros (b) contendo silício, alumínio e respectivos cátions de compensação.



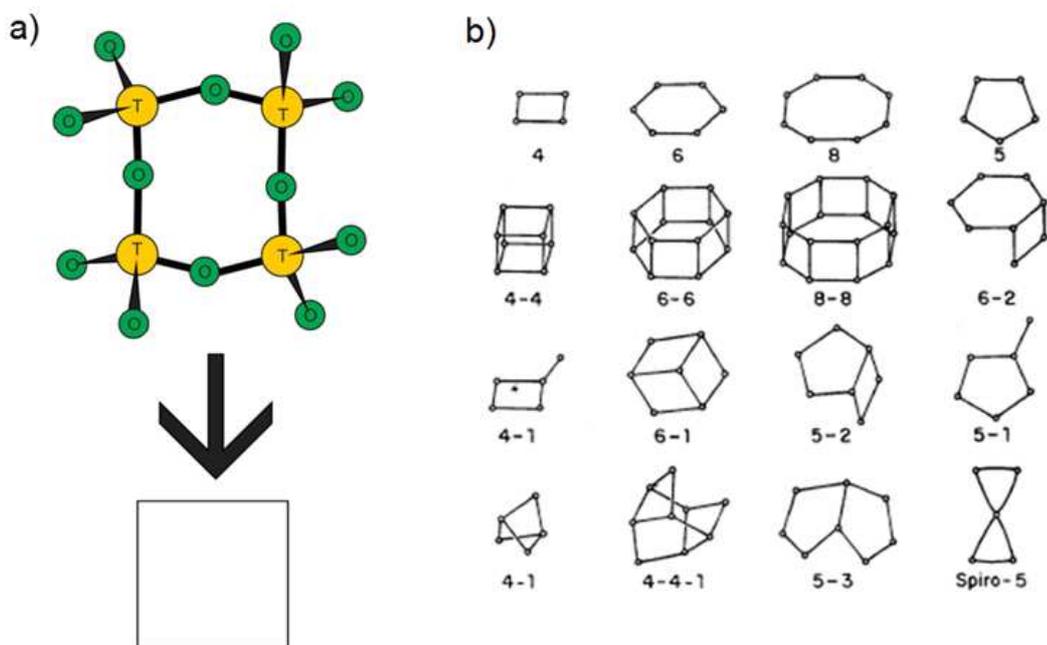
Ainda na **Figura 5b**, um átomo divalente ou dois átomos monovalentes são necessários para balancear as cargas negativas originadas pelo alumínio ligado a quatro átomos de oxigênio numa cadeia múltipla de tetraedros [20]. Estruturas de óxido de silício (SiO_2), como por exemplo, Silicalita-1 (MFI), depois de calcinadas, são neutras e não precisam de cátions na estrutura para balanceamento de carga [23].

Os tetraedros TO_4 de silício e alumínio são chamados unidades de construção básica das zeólitas. As ligações entre estes tetraedros, por apenas um mesmo átomo de oxigênio, tendem a formar unidades de construção secundária, conforme mostra a **Figura 6a**. Nestas unidades, os átomos T estão localizados nos vértices e as linhas conectando-os representam as ligações T – O – T de um vértice a outro [20,24,25].

Sabe-se que, segundo a regra de Löwestein, as ligações T – O – T podem ser do tipo Si – O – Si e Si – O – Al, mas jamais podem ser Al – O – Al, isso porque a proximidade de carga negativa provocada pelos átomos de alumínio vizinhos gera uma instabilidade maior que cargas negativas isoladas, ou seja, a razão Si/Al será sempre maior ou igual a unidade ($Si/Al \geq 1$) [24,26].

As unidades de construção secundária podem conter até 16 átomos T, e a junção destes átomos pode originar diferentes formas geométricas como, anéis simples ou duplos, de quatro, seis ou oito tetraedros [20], conforme mostra a **Figura 6b**.

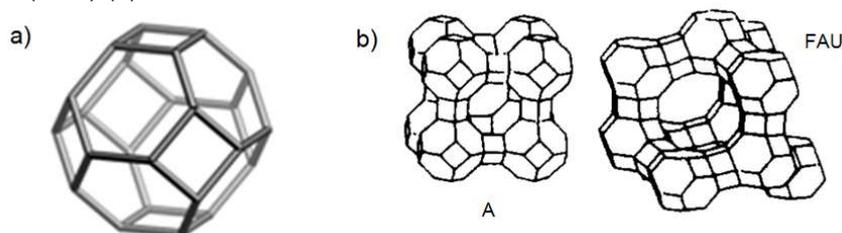
Figura 6 – União de quatro tetraedros formando uma unidade de construção secundária, que pode ser representada apenas por linhas indicando as ligações T – O – T (a) e diferentes tipos de unidades de construção secundária (b) em que os vértices das figuras geométricas representam os átomos T.



Fonte: (b) ref. [27].

Diferentes combinações das unidades de construção secundária no espaço permitem a construção de unidades terciárias também chamadas de subunidades estruturais que são mais complexas. Várias formas de combinações são possíveis, envolvendo unidades finitas e infinitas, como cadeias simples, duplas e triplas, malhas de duas dimensões e poliedros. Essas unidades têm como diferença das unidades de construção secundária a quebra/compartilhamento de arestas, vértices ou faces durante a sua estruturação cristalina [21] (**Figura 7**).

Figura 7 – Cavidade β (Beta) (a), subunidade estrutural formadora das zeólitas sodalita (SOD), A (LTA) e Faujasita (FAU) (b).



Fonte: refs. [26,28].

As unidades de construção secundária e terciária originam unidades de construção periódica, tais como cadeias, canais e malhas. Estas unidades são

posicionadas repetidamente ao longo da estrutura, através do menor número de conexões e operações de simetria como translação, rotação e reflexão para descrever as diferentes geometrias de redes zeolíticas [21,28].

As unidades de construção secundária e terciária também são componentes das celas unitárias. A cela unitária é a menor unidade cristalina de um material e, conseqüentemente, pode ser considerada uma unidade periódica de construção por se repetir continuamente no processo de cristalização.

Nas zeólitas mais comuns, a fórmula química por cela unitária é apresentada pela Equação 1:



em que M representa um cátion de valência n, m é o número de moléculas de água que se encontram adsorvidas no material, a soma de x+y é igual ao número de tetraedros por cela unitária, e a divisão x/y é a razão Si/Al nos cristais [24].

3.1.2. Aplicação das zeólitas na catálise

As zeólitas apresentam propriedades que as tornam materiais atrativos para utilização como catalisadores [19,21-23,29], tais como:

- a) poros, canais e cavidades compatíveis com várias moléculas;
- b) alta área superficial interna;
- c) grande capacidade de adsorção, tanto hidrofílica como hidrofóbica;
- d) capacidade de troca catiônica;
- e) sítios ativos ácidos e/ou básicos dispersos pela estrutura;
- f) seletividade a reagente, produto e estado de transição;
- g) estabilidade mecânica e hidrotérmica.

A **Tabela 4** apresenta alguns exemplos de zeólitas e suas respectivas aplicações em processos catalíticos.

Tabela 4 – Estruturas zeolíticas utilizadas em processos catalíticos comerciais e emergentes.

Estrutura zeolítica	Processo catalítico
FAU (Y)	Craqueamento catalítico, hidrocraqueamento, alquilação aromática, redução de NOx, acetilação.
MOR (Mordenita)	Hidroisomerização de alcanos leves, hidrocraqueamento, desparafinação, redução de NOx, alquilação e transalquilação aromática, oligomerização de olefinas.
MFI (Mobil Five, ZSM-5)	Desparafinação, metanol para gasolina, metanol para olefinas, aditivo fluido de craqueamento catalítico, hidrocraqueamento, isomerização do xileno, desproporcionamento do tolueno, aromatização, redução de NOx, oxidações, hidratação, aminação, ciclodimerização.
BEA (Beta)	Alquilação em benzeno, alquilação alifática, acetilação, aditivo fluido de craqueamento catalítico, eterificação.

Fonte: refs. [30,31].

3.1.2.1. Poros, canais e cavidades

Os materiais porosos são classificados conforme o tamanho da abertura de poro, em nm, como pode ser observado na **Tabela 5**.

Tabela 5 – Tipos de poros e seus diâmetros.

Tipo de poro	Diâmetro de poro (nm)
Microporos	$d_p \leq 2$
Mesoporos	$2 < d_p \leq 50$
Macroporos	$d_p > 50$

Fonte: ref. [24].

Em zeólitas, a abertura do poro (abertura bidimensional) é caracterizada pelo tamanho do “anel” que o define. O anel é designado pelo número de átomos T (Si ou Al) ligados em sequência. Por exemplo, um anel de quatro membros possui quatro tetraedros como demonstrado na **Figura 6a**. Anéis de oito membros possuem abertura de poro pequena, anéis de 10 membros possuem abertura de poro média e anéis com 12 ou mais membros possuem abertura de poro grande, com tamanhos médios de diâmetro de 0,41, 0,55 e 0,74 nm, respectivamente [21,32]. Portanto, as zeólitas são materiais tipicamente microporosos em sua maioria (**Tabela 6**), apresentando apenas algumas estruturas mesoporosas.

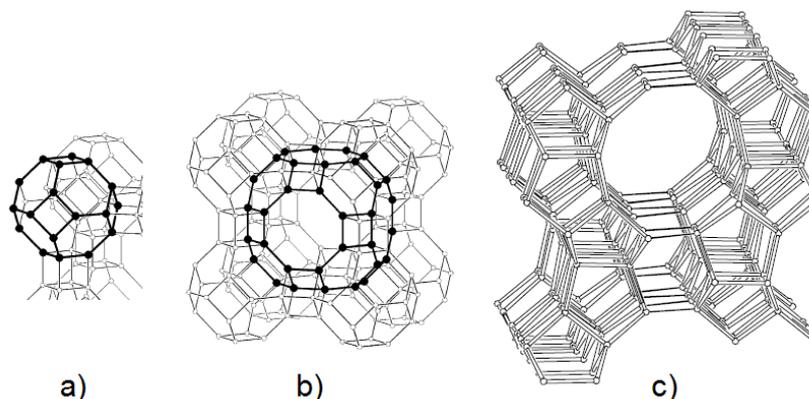
Tabela 6 – Classificação dos microporos das zeólitas.

Tipo de microporo da zeólita	Número de átomos T na abertura	Diâmetro de microporo (nm)
Pequeno	8	0,3 a 0,45
Intermediário	10	0,45 a 0,60
Grande	12	0,60 a 0,80

Fonte: ref. [33].

As interações tridimensionais das unidades secundárias levam às mais diferentes geometrias, formando desde grandes cavidades internas, por exemplo, as cavidades β e α (**Figura 8 a e b**), até uma série de canais que atravessam a zeólita [21] (**Figura 8c**).

Figura 8 – Exemplos de poros em zeólitas: em (a) a cavidade β ou também chamada cavidade sodalita, em (b) a cavidade α e em (c) os canais com anéis de 5, 6 e 12 membros da zeólita MFI (ZSM-5).



Fonte: refs. [25,28] modificadas.

A grande variedade de canais e cavidades de zeólitas permite a difusão de moléculas entre os espaços intracristalinos, sendo limitada pelo diâmetro de seus poros [20]. Facilitando assim, a catálise na conversão de determinado reagente. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra [21].

3.1.2.2. Área superficial

Como discutido anteriormente, a estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares nanométricas. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma elevada superfície interna [20].

Para catálise, o aumento de área superficial é de fundamental importância, pois expressa o aumento de energia livre e de sítios catalíticos disponíveis para reação, aumentando a velocidade de reação e a conversão [34].

3.1.2.3. Adsorção

As zeólitas são excelentes adsorventes tanto em meio líquido como gasoso. A afinidade hidrofílica/hidrofóbica entre o material zeolítico e os compostos é decisiva para adsorção de gases ou líquidos durante processos catalíticos ou de separação de componentes por diferentes polaridades [19].

3.1.2.4. Troca iônica

Como mencionado na seção anterior, a presença do alumínio nas redes zeolíticas cria densidades de carga negativa sobre o oxigênio ligado, assim são necessários cátions de compensação para balancear a carga negativa. Tais cátions são trocados facilmente em condições adequadas. Quanto maior a quantidade de alumínio na rede, maior a capacidade de troca iônica das zeólitas [21].

Para que ocorra a troca iônica, basta misturar o material a uma solução contendo um sal do cátion de interesse, facilitando o processo por aumento de temperatura e agitação [21]. A troca iônica também pode ocorrer em estado sólido através da trituração (com ajuda de um almofariz) do sal do metal desejado com a zeólita desidratada e tratamento térmico subsequente [19].

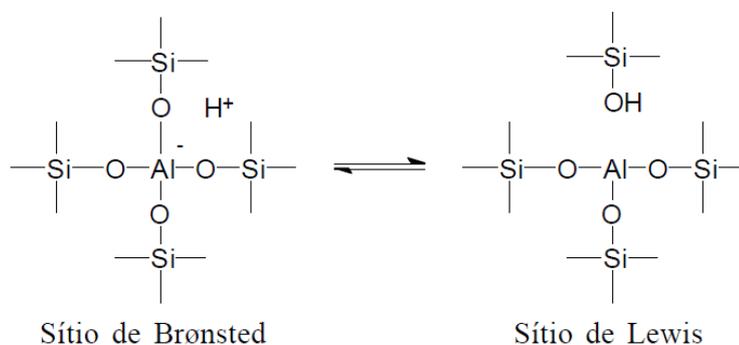
3.1.2.5. Sítios catalíticos

As zeólitas apresentam sítios catalíticos de natureza ácida e/ou básica, por vezes, mais fortes que soluções concentradas de ácidos ou bases. Por serem materiais sólidos, causam menor impacto ambiental quando comparados aos equivalentes na forma líquida, como por exemplo, em casos de acidentes de derramamento [19].

A natureza ácida das zeólitas está associada a dois tipos de sítios: sítios de Brønsted e sítios de Lewis (**Figura 9**). Os sítios de Brønsted são provenientes da presença do alumínio que gera cargas negativas ao formar tetraedros com os oxigênios, sendo necessários cátions para compensação e, particularmente, prótons que geram a acidez de Brønsted [29,35]. Os sítios de Lewis

são gerados por átomos de alumínio tanto localizados fora da rede como em defeitos cristalinos e recebem o par de elétrons do oxigênio ou outro ligante.

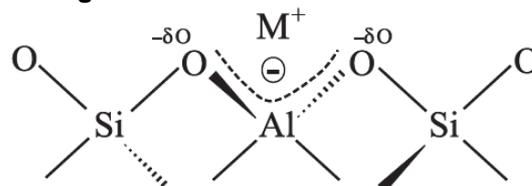
Figura 9 – Sítios ácidos em zeólitas.



Fonte: ref. [19].

A natureza básica das zeólitas também deriva da presença de átomos de alumínio. Para cada átomo de alumínio presente na forma de tetraedro há a presença de um oxigênio o qual originará uma carga negativa, ou seja, o sítio básico [35], como pode ser observado na **Figura 10**. A força deste sítio básico está diretamente relacionada ao tamanho do cátion de compensação da rede, deixando os elétrons do oxigênio mais ou menos disponíveis. Ou seja, quanto maior o cátion de compensação maior será a basicidade do sítio, pois a interação entre a carga positiva do cátion e a negativa do sítio básico será reduzida em razão da menor densidade de carga apresentada pelo cátion.

Figura 10 – Sítio básico em zeólitas.



Fonte: ref. [35].

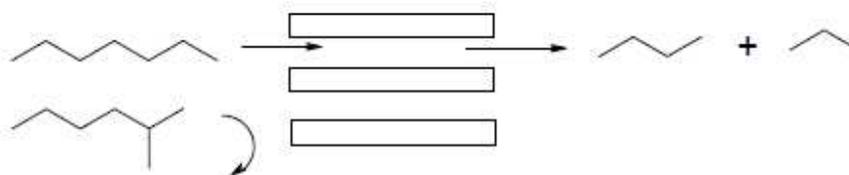
3.1.2.6. Seletividade catalítica

O formato dos poros e canais permite às zeólitas o peneiramento molecular, fazendo com que as mesmas atuem como catalisador para reações que normalmente teriam um baixo rendimento (com reações paralelas indesejadas) direcionando ao produto desejado [19]. Este tipo de catálise ocorre por meio da

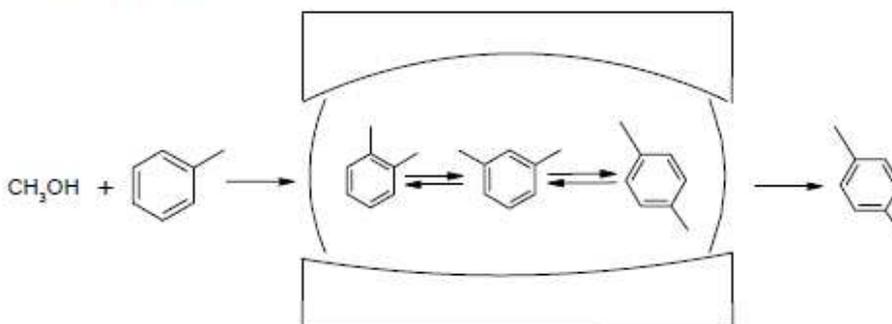
seletividade de forma e pode ser em relação ao reagente, ao produto ou ao estado de transição (**Figura 11**).

Figura 11 – Tipos de seletividade em peneiras moleculares.

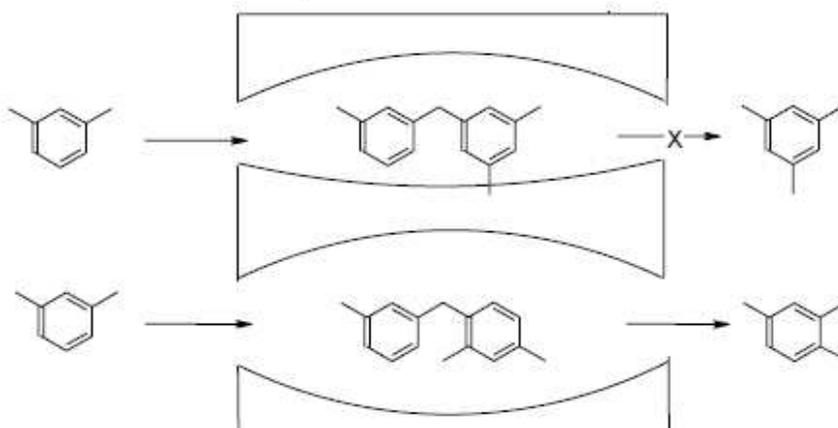
Seletividade de reagente:



Seletividade de produto:



Seletividade do estado de transição:



Fonte: ref. [36].

3.1.2.7. Estabilidade estrutural

Depois de sintetizadas, as zeólitas se tornam materiais com elevada estabilidade mecânica e hidrotérmica. Estas características são essenciais para catálise, por ser desejável a resistência desses materiais a altas temperaturas em determinados processos industriais, além da manutenção da sua forma quando submetidos a processos mecânicos, como por exemplo, a compressão [19].

3.1.3. Formação e crescimento de cristais

A formação de materiais cristalinos é composta pelas fases de supersaturação, nucleação e crescimento dos cristais.

A nucleação é o primeiro processo que precede a formação de novas estruturas cristalinas a partir de soluções supersaturadas. Ela pode ser definida como os processos atômicos e moleculares, pelos quais átomos e moléculas da fase reagente se rearranjam na forma de um núcleo de produto, grande o suficiente para ter a capacidade de crescer, irreversivelmente, a um estado macroscópico de maior tamanho [37].

As nucleações podem ser classificadas de duas formas: heterogêneas (induzidas) ou homogêneas (não-induzidas). A nucleação heterogênea consiste na introdução de um cristal ou uma partícula sólida externa à solução, enquanto a nucleação homogênea ocorre a partir da própria solução, sem a indução provocada por uma partícula sólida introduzida ao meio [37].

A nucleação heterogênea pode ser classificada como primária ou secundária. A primária induz a nucleação sem adição de sementes, ou seja, cristais da mesma substância que se deseja obter ao final do tempo de cristalização, diferentemente da secundária quando há semeadura [34,37]. A nucleação homogênea sempre será primária.

Para que ocorra a nucleação, é necessária uma força motriz controlada pela supersaturação do sistema. A supersaturação é definida como sendo o potencial químico entre uma molécula em solução e em fase cristalina, representado pela Equação 2:

$$\Delta\mu = \mu_s - \mu_c \quad (2)$$

em que μ_s é o potencial químico da molécula em solução e μ_c é o potencial químico da molécula em fase cristalina [37].

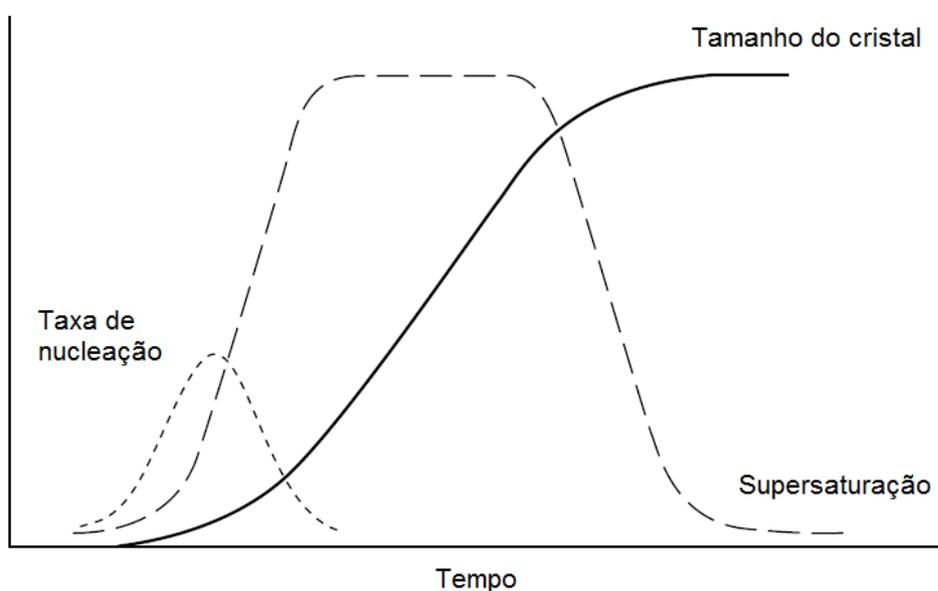
Para $\Delta\mu > 0$, sabe-se que o potencial químico da molécula em solução é maior que da molécula em fase cristalina, assim, o sistema encontra-se supersaturado, possibilitando a nucleação ou o crescimento dos cristais [37].

O tempo decorrente para o aparecimento dos primeiros cristais a partir da solução supersaturada é chamado tempo de indução, o qual pode ser influenciado por fatores como grau de supersaturação, viscosidade, agitação, presença de impurezas, temperatura, etc [37].

Após o período de indução, os cristais formados começam a crescer ao serem nutridos, em suas superfícies, por átomos ou moléculas presentes na solução. Esta nutrição se dá pelo transporte de átomos através da solução, pelo ataque de átomos na superfície, bordas e dobras, e pelo movimento de átomos pela superfície [37].

Por se tratar também de um material cristalino, as zeólitas apresentam as mesmas etapas (**Figura 12**) durante a formação de seus cristais, porém este processo é complexo, pois envolve muitas variáveis.

Figura 12 – Esquema representativo do processo de síntese de zeólitas mostrando a evolução das taxas de nucleação e crescimento do cristal, bem como a supersaturação em função do tempo.



Fonte: ref. [37] modificada.

3.1.4. Síntese hidrotérmica de zeólitas

A síntese hidrotérmica típica de uma zeólita envolve uma mistura considerada amorfa que contém uma fonte de silício e uma de alumínio em um meio aquoso e básico ($\text{pH} > 7$) e um cátion normalmente alcalino [37-39].

Esta mistura (aquosa, sol ou gel) é aquecida a variadas temperaturas em torno de 100°C em uma autoclave vedada. Após um período de indução, a mistura amorfa dará origem aos núcleos que, gradativamente, serão convertidos em cristais de zeólitas de massa aproximadamente igual (**Figura 13**). O produto

cristalino, por sua vez, pode ser separado do sobrenadante por filtração ou centrifugação e, posteriormente, seco [38].

Figura 13 – Síntese hidrotérmica de zeólitas: os materiais amorfos iniciais (contendo ligações Si – O e Al – O) são convertidos por um meio mineralizante (contendo OH^- ou F^-) em produto cristalino (contendo ligações Si – O – Al).



Fonte: ref. [38] modificada.

3.1.5. Parâmetros de síntese de zeólitas

Vários parâmetros de síntese, combinados de forma correta, direcionam a formação das estruturas zeolíticas desejadas [20,21,38,40]. Dentre eles, destacam-se:

- fonte de silício;
- fonte de alumínio;
- razão Si/Al;
- agente mineralizante;
- cátions de compensação;
- direcionador de estrutura;
- quantidade de água;
- temperatura;
- tempo de cristalização;
- tempo de envelhecimento;
- concentração dos reagentes;
- tipo de solvente;

- m) presença de sementes;
- n) pH;
- o) agitação;
- p) pressão.

A seguir serão discutidos individualmente alguns dos principais parâmetros de síntese das zeólitas.

3.1.5.1. Fontes de silício e alumínio

As fontes de silício e alumínio podem ser utilizadas das formas mais variadas possíveis, como pode ser observado na **Tabela 7**.

Tabela 7 – Algumas fontes usuais de silício e alumínio para síntese de zeólitas.

Fonte	Silício	Alumínio
Óxido	Sílica (SiO ₂ : gel, sol, pirolisada)	Alumina (Al ₂ O ₃)
Ácida/básica	Ácido meta e ortosilícico	Hidróxido de alumínio
Íon	Meta e ortosilicato	Aluminato ou sais de alumínio (nitratos ou sulfatos)
Composto orgânico	Ortosilicato de tetraetila ou tetrametila, etc.	-
Metálica	-	Al ^o

Fonte: refs. [26,41].

Mesmo estando nas mais variadas formas, estes precursores amorfos devem reagir, dissociar, dissolver ou hidrolisar, originando as ligações Al – O e Si – O, que darão prosseguimento a polimerização e formação dos cristais [38].

A natureza da fonte de silício exerce grande influência sobre a nucleação e cristalização de zeólitas, por exemplo, fontes de sílica com grande área superficial são mais bem dissolvidas (em meio básico) que fontes de sílica de pouca área superficial. Assim, a supersaturação da mistura reacional aumenta e, conseqüentemente, aumenta também a velocidade de nucleação, favorecendo a formação de cristais menores, enquanto fontes de sílica de pequena área superficial favorecem a formação de cristais maiores [40].

Diferentes fontes de alumínio também exercem influência na síntese de zeólitas, podendo facilitar a formação de determinadas estruturas em relação a outras. Por exemplo, sob condições apropriadas de um gel de mesma composição molar, a zeólita Mordenita (MOR) pode ser obtida a partir de fontes como cloreto de

alumínio (AlCl_3) e nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), enquanto a zeólita Beta (BEA) pode ser obtida alterando a fonte para sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) [40].

3.1.5.2. Razão Si/Al

Zeólitas podem ser sintetizadas tanto em amplas faixas de razão Si/Al como também podem ser extremamente sensíveis a alterações de silício e alumínio na mistura inicial [41].

A razão Si/Al é um parâmetro que pode interferir no direcionamento da estrutura a ser formada e pode ser classificado conforme mostra a **Tabela 8** juntamente com a classificação de algumas estruturas. Por exemplo, sob condições de síntese adequadas e variando apenas a razão Si/Al tem-se que altas razões Si/Al formarão estruturas MTW (Mobil Twelve, ZSM-12), razões intermediárias estrutura MOR (mordenita), razões próximas maiores que a intermediária originarão a zeólita Beta (BEA) e baixas razões Si/Al tenderão a formar a estrutura Faujasita [26].

Tabela 8 – Classificação de algumas zeólitas quanto à razão Si/Al.

Baixa razão ($\text{Si/Al} \leq 2$)	Razão intermediária ($2 < \text{Si/Al} \leq 5$)	Alta razão ($\text{Si/Al} > 5$)
ANA (Analcima)	MOR (Mordenita)	MEL (ZSM-11)
FAU (Faujasita X)	FAU (Faujasita Y)	MFI (ZSM-5)
SOD (Sodalita)	SOD (Sodalita)	SOD (Sodalita)
	LTA (ZK-4)	MTW (ZSM-12)

Fonte: ref. [26].

Outros efeitos decorrentes da variação da razão Si/Al nas zeólitas estão presentes na **Tabela 9**.

Tabela 9 – Efeitos da alteração da razão Si/Al nas propriedades físicas das zeólitas.

Aumentando Si/Al:	Diminuindo Si/Al:
Aumenta a resistência ácida	Diminui a hidrofobicidade
Aumenta a estabilidade termal	Aumenta as propriedades de troca catiônica
Aumenta a hidrofobicidade	Aumenta a taxa de nucleação
Diminui a afinidade por adsorvatos polares	Diminui o tamanho dos cristais
Diminui a quantidade de cátions	
Diminui a taxa de nucleação	
Aumenta o tamanho dos cristais	

Fonte: ref. [41].

3.1.5.3. Agente mineralizante

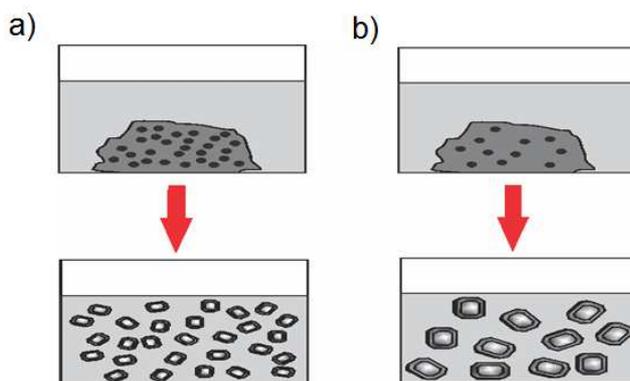
Em uma síntese hidrotérmica, o agente mineralizante tem a função de solubilizar as espécies amorfas de silício e alumínio (por exemplo, o OH^-) promovendo a ligação entre os tetraedros: silício e silício, silício e alumínio nas formas $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ e $\text{Si} - \text{O} - \text{Al}$ [26].

O agente mineralizante também pode ser determinante para nucleação, velocidade de crescimento dos cristais e tamanho final dos cristais [41]. Exemplo disso pode ser observado na comparação entre o hidróxido de sódio (NaOH) e o ácido fluorídrico (HF) como agentes mineralizantes durante uma síntese.

A força básica do ânion hidroxila (OH^-) é maior que a força básica do ânion fluoreto (F^-), isso é, facilmente, observado pela comparação de soluções aquosas contendo tais ânions. O NaOH se dissocia totalmente em água (100%) enquanto o HF tem uma dissociação de apenas 8 %. Sabendo disso, pode-se afirmar que misturas reacionais contendo OH^- serão mais supersaturadas que misturas reacionais contendo F^- .

Portanto, durante a formação dos núcleos que originarão os cristais da zeólita, o NaOH dará origem a mais núcleos que o HF , formando muitos cristais de tamanho pequeno e de rápido crescimento (menor período de indução). O HF gerará poucos núcleos, com velocidade de crescimento dos cristais menor (maior período de indução) compensado por cristais de tamanho maior [39,41]. A **Figura 14** ilustra os processos de nucleação e crescimento dos cristais usando os agentes mineralizantes NaOH e HF .

Figura 14 – Representação da quantidade de núcleos formados pelo agente mineralizante NaOH (a) e HF (b). Em (a): formação de vários núcleos e com rápido crescimento de cristais pequenos; em (b): formação de menor quantidade de núcleos com crescimento cristalino lento, originando cristais maiores.



O íon hidroxila é o agente mineralizante mais utilizado e de maior importância nas sínteses hidrotérmicas, pois, além de promover a polimerização das espécies de silício e alumínio, facilita o transporte dessas espécies entre as fases líquida e sólida, tanto na fase de dissolução de fontes de silício e/ou alumínio, como na fase de crescimento dos cristais [41].

O aumento dos íons hidroxila na mistura reacional aumenta a solubilidade da sílica pela ionização dos grupos silanol e quebra das ligações siloxano (Equações 3 e 4) [42]:



Assim, em um pH muito básico, há um prevailecimento dos íons siloxano, menos condensáveis, o que aumenta a razão $\equiv \text{SiO}^-/\equiv \text{SiOH}$, reduz a polimerização (formação das pontes $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$), aumenta os defeitos de descontinuidade de ligações (defeitos do tipo $\equiv \text{SiO}^- \text{M}^+$, em que M^+ é um cátion) e diminui a razão Si/Al das zeólitas. Enquanto um pH levemente básico, diminui a razão $\equiv \text{SiO}^-/\equiv \text{SiOH}$, aumenta a polimerização e incorporação do silício no material e, conseqüentemente, aumenta a razão Si/Al na zeólita [42].

Íons fluoreto, como agente mineralizante, são ativos a pHs menores que 10, 11 ou 12, aumentando a solubilidade da sílica pela formação de complexos SiF_6^{2-} e, normalmente, aumentando a razão Si/Al final do sólido quando comparado a sínteses na presença de agentes mineralizantes alcalinos. Em contrapartida, estes ânions diminuem a supersaturação da mistura, sendo necessário assim, um tempo de cristalização maior [38,40,42].

Por ocorrerem em pH ligeiramente alcalinos, as sínteses contendo íons F^- são excelentes para a melhor estabilização dos cátions orgânicos direcionadores de estrutura, que serão discutidos adiante. Os íons F^- , que ficam ocluídos nos cristais zeolíticos, estabilizam as cargas dos cátions direcionadores, reduzindo-se, assim, a razão $\equiv \text{SiO}^-/\equiv \text{SiOH}$, uma vez que na ausência de íons fluoreto, os íons $\equiv \text{SiO}^-$ têm esta mesma função de estabilização. Portanto, a quantidade de defeitos causados por $\equiv \text{SiO}^-$ é reduzida quando se utiliza fluoreto como mineralizante [40,42].

3.1.5.4. Cátions de compensação

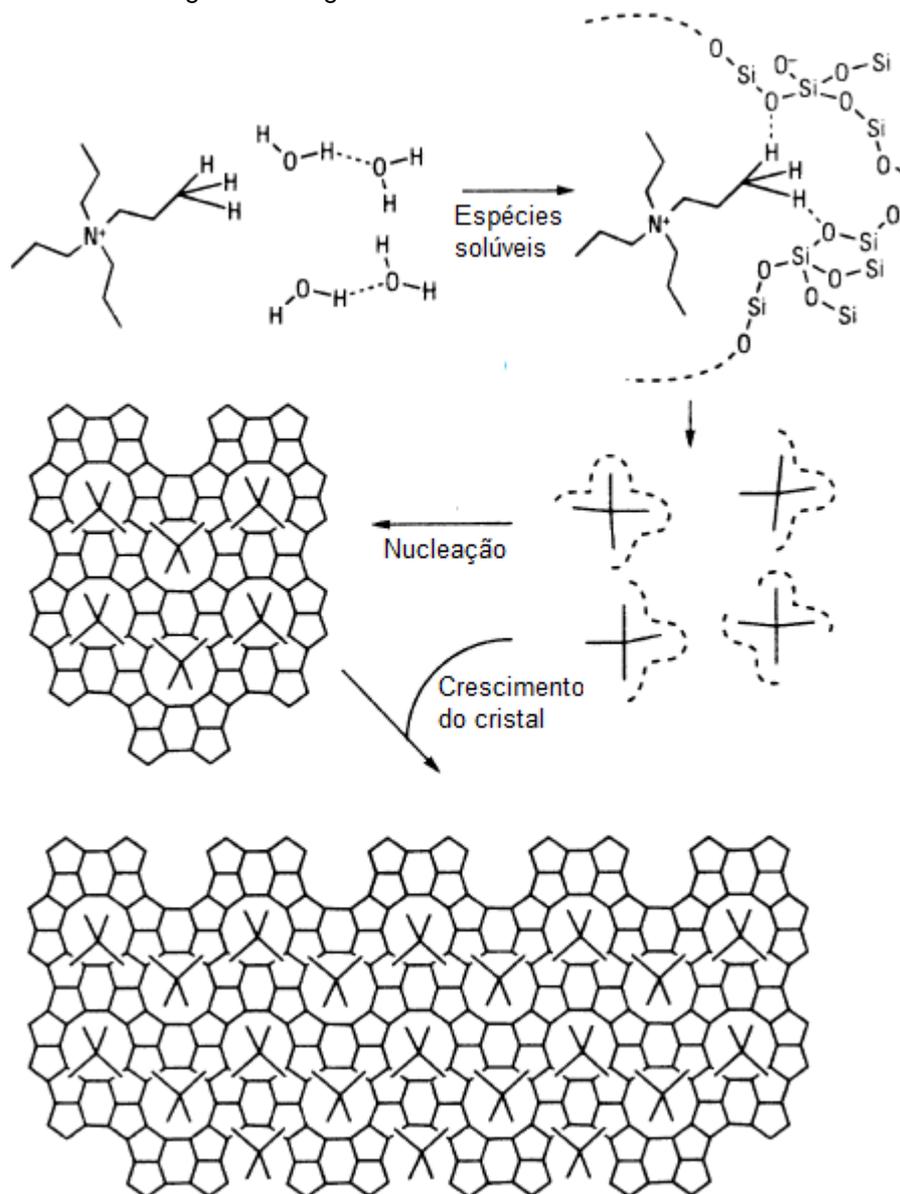
Os cátions de compensação, além de desempenharem a função de balancear a carga provocada pelo alumínio na rede, são componentes importantes na formação das unidades de construção secundária e terciária. Por exemplo, cátions como sódio coordenam a formação de estruturas com duplos anéis de seis membros, enquanto grandes cátions orgânicos podem levar a um aumento do volume dos canais [21].

Além de direcionarem as unidades de construção, os cátions também podem exercer influência sob a nucleação e o tamanho final dos cristais [41].

3.1.5.5. Direcionador de estrutura

Os direcionadores de estrutura não são componentes presentes em todas as sínteses. A utilização destes compostos impulsionou a síntese de novas estruturas zeolíticas que, dificilmente, seriam formadas sem a sua utilização. Isso ocorre pois estes compostos consistem em cátions orgânicos que tem a função de “molde”, sendo “encapsulados” nas cavidades durante a cristalização, direcionando a estrutura da zeólita a ser formada [38,41] como pode ser observado na **Figura 15**.

Figura 15 – Mecanismo do direcionamento de estrutura e crescimento de cristais da zeólita MFI (ZSM-5) com direcionador orgânico nitrogenado.



Fonte: ref. [43] modificada.

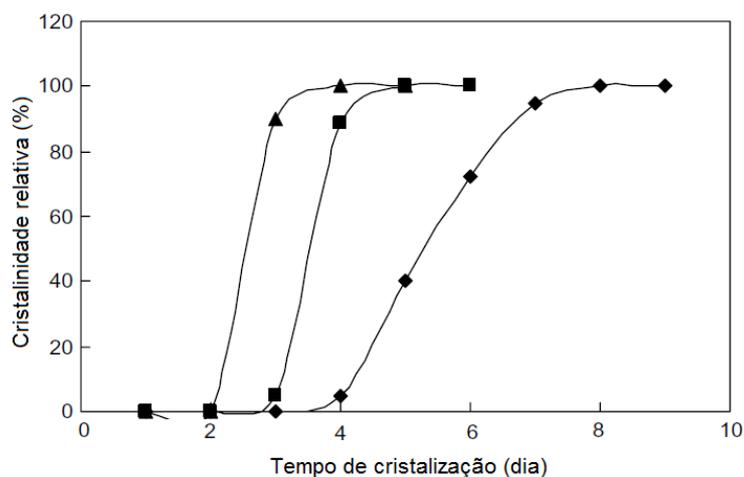
Por serem cátions muito grandes, os direcionadores ficam retidos no interior dos canais e cavidades das zeólitas formadas e são retirados da estrutura cristalina por calcinação ou extração por solvente [41].

3.1.5.6. Quantidade de água

A quantidade de água presente na mistura pode definir o grau de supersaturação da mesma, direcionando uma síntese para formação de cristais grandes ou pequenos. Em geral, sob baixa supersaturação (maior quantidade de água), o crescimento dos cristais é favorecido em vez da nucleação e grandes

cristais podem ser obtidos, enquanto a supersaturação alta aumenta a nucleação diminuindo o tamanho final dos cristais [40]. Ainda observando o efeito da concentração de água na mistura reacional, a **Figura 16** mostra que quanto maior a sua concentração no meio, maior será o período de indução o que aumenta o tempo de cristalização do material [44].

Figura 16 – Curvas de cristalização de três sínteses da zeólita Beta com diferentes razões molares de H_2O/Al_2O_3 : (\blacktriangle) 500, (\blacksquare) 750 e (\blacklozenge) 1130 e iguais razões molares de $TEAOH/SiO_2$ (0,21).



Fonte: ref. [44] modificada.

A água também desempenha um papel importante no direcionamento de estruturas, seja interagindo com os cátions presentes em solução ou modificando a viscosidade do gel formador conforme sua concentração é variada [41].

3.1.5.7. Temperatura

A maioria das zeólitas cristaliza em baixas temperaturas (entre 90 e 120 °C), enquanto temperaturas moderadas (entre 120 e 200 °C) podem acelerar o crescimento dos cristais ou induzir a formação de outras estruturas [38,41]. A temperatura ambiente (25 a 60 °C) induz a formação de zeólitas naturais e sintéticas. Temperaturas acima de 250 °C, menos utilizadas em sínteses, também podem levar a formação de zeólitas [41].

Para fases zeolíticas que crescem a uma mesma temperatura (ΔT_{fase}), a variação de temperatura pode direcionar a formação da fase mais estável na nova temperatura, sem que haja o crescimento de duas estruturas cristalinas diferentes em uma mesma síntese [41]. Por exemplo, a 140 °C de temperatura de cristalização e em condições apropriadas de concentração do gel podem ser obtidas as

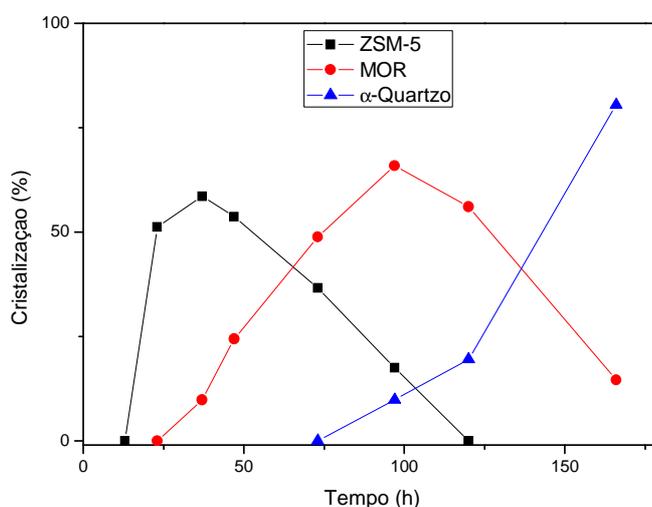
estruturas das zeólitas Mordenita e Beta. Porém com aumento da temperatura para 160 °C ocorre direcionamento da síntese apenas para formação da Mordenita, estrutura mais estável que a Beta.

Outro efeito da variação de temperatura pode ser observado no tempo de indução. A elevação da temperatura de cristalização provoca a diminuição do período de indução, pois o seu aumento torna espécies de silício e alumínio mais solúveis e, por consequência, mais concentradas na mistura reacional [41]. Desta forma, seu grau de supersaturação aumentará e, conseqüentemente, haverá aumento da velocidade de nucleação, diminuindo, assim, o período de indução.

3.1.5.8. Tempo de cristalização

O tempo de cristalização pode contribuir tanto para o crescimento dos cristais de uma determinada zeólita como levar a formação de outras estruturas. Existem fases de estruturas zeolíticas que podem ser fases metaestáveis para formação de outras estruturas, assim, com o passar do tempo de cristalização, uma zeólita em um dado momento origina outra zeólita em um tempo posterior [41] como pode ser observado na **Figura 17**. Por exemplo, a zeólita A (LTA) e a zeólita X (FAU) podem originar as zeólitas sodalita (SOD) e P (GIS), respectivamente, com o prolongamento do tempo de cristalização [40].

Figura 17 – Cristalização e transformação de fase de material zeolítico na ausência de direcionador orgânico. Síntese hidrotérmica de composição inicial de Si/Al = 15, Na₂O/SiO₂ = 0,13 a 190 °C. Formação inicial de MFI (ZSM-5), em seguida, Mordenita (MOR) e α-Quartzo.



Fonte: ref. [45] modificada.

3.1.5.9. Concentração dos reagentes

A concentração dos reagentes pode modificar vários parâmetros já citados anteriormente. Por exemplo, aumentando a concentração dos íons OH^- , ocorre a diminuição da razão Si/Al do produto cristalino, ou seja, há uma maior solubilização das espécies de silício na mistura reacional as quais não vão, em sua totalidade, para a fase sólida do material. O aumento da concentração de íons hidroxila também aumenta a supersaturação da mistura reacional diminuindo o período de indução e aumentando a velocidade do crescimento dos cristais [41].

3.1.6. Obtenção de cristais de zeólitas com dimensões micrométricas

Zeólitas com cristais grandes podem ser bons suportes para moléculas, íons e aglomerados de micro-dispositivos óticos, elétricos e magnéticos e também podem viabilizar estudos de base, como investigação do mecanismo de crescimento do cristal zeolítico e a síntese de novos materiais [46,47].

Sabe-se que o processo de cristalização inclui as seguintes etapas: supersaturação, nucleação e crescimento dos cristais. A nucleação e as características de crescimento do cristal dependem da supersaturação da solução, que é determinada pela composição inicial da mistura reacional. Em geral, suprimindo a nucleação, menos núcleos serão formados e mais espécies precursoras na mistura de reação serão formadas e consumidas para o crescimento do cristal, até que os cristais atinjam dimensões máximas [40,47].

Existem rotas de síntese que podem levar ao aumento no tamanho dos cristais das zeólitas, dentre elas destacam-se [40,47,48]:

- a) adição de um supressor de nucleação;
- b) utilização de duas fontes de silício;
- c) utilização de fontes menos reativas de silício e alumínio (menor área superficial);
- d) síntese na presença de fluoreto;
- e) síntese a partir de um sol;
- f) síntese em sistemas alcoólicos;
- g) alta temperatura/pressão;
- h) géis a baixa temperatura.

3.1.6.1 Síntese de zeólitas na presença de fluoreto

Os íons fluoreto (F^-) favorecem a mineralização e induzem a cristalização em meio próximo ao pH neutro, diferentemente dos agentes mineralizantes alcalinos. Estes íons têm a tendência de complexarem com o silício, tais complexos hidrolisam mais lentamente que os complexos formados a partir do OH^- como mineralizante. Essa diminuição na velocidade de hidrólise faz com que o crescimento dos cristais seja favorecido em relação à taxa de nucleação [40,47,48].

3.2. Zeólita Beta

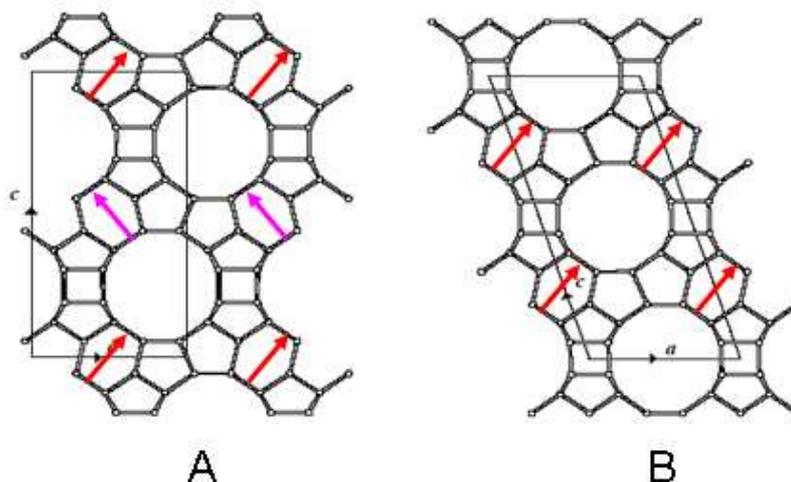
Em 1961, estudos pioneiros envolvendo a utilização de cátions de amônio quaternário foram desenvolvidos. Porém, estes apenas traçavam novas rotas de síntese para estruturas zeolíticas já conhecidas modificando apenas algumas características, por exemplo, a razão Si/Al na zeólita A [38]. Em 1967, Wadlinger, Kerr e Rosinski [49] deram grande impulso aos estudos de síntese de zeólitas e peneiras moleculares ao sintetizarem a primeira zeólita utilizando o cátion tetraetilamônio como direcionador estrutural, a zeólita Beta (BEA: $5 < Si/Al < 100$).

Esta zeólita é um aluminosilicato com microporos grandes, alta quantidade de sílica, elevada acidez e normalmente sintetizada usando hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) como direcionador de estrutura [46,50,51].

Mesmo tendo sido sintetizada em 1967, sua estrutura foi determinada apenas em 1988 por Newsam e colaboradores [51]. Isso ocorreu devido a essa zeólita possuir o intercrescimento de dois polimorfos, que provocam problemas de pureza de fase, homogeneidade e desordem de empilhamento, dificultando, assim, a aplicação de métodos tradicionais para a elucidação da estrutura [51].

Os polimorfos da estrutura Beta possuem sistema tridimensional de canais contendo anéis de 12 tetraedros interconectados e são representados pelas letras A e B [10,52] (**Figura 18**). Estes polimorfos são estruturados a partir de anéis de seis e quatro tetraedros associados por anéis de cinco membros [51].

Figura 18 – Estrutura das redes dos polimorfos A e B da zeólita Beta. Os átomos de oxigênio foram omitidos.



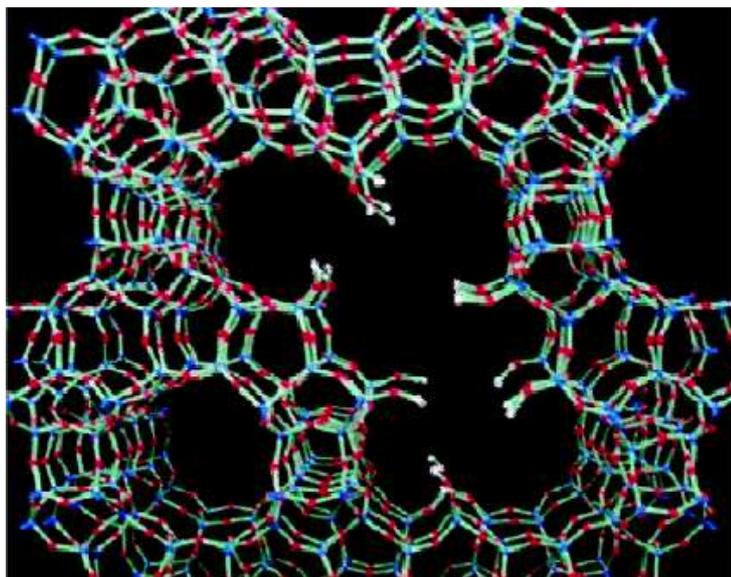
Fonte: ref. [28] modificada.

Os polimorfos A e B, os quais são predominantes durante o intercrescimento da zeólita Beta, são formados pela mesma unidade de construção terciária a qual vai se dispondo em camadas que, sucessivamente, são interconectadas em qualquer uma das direções: direita (D) ou esquerda (E). O polimorfo A possui uma sequência de empilhamento direita (DDDD...) ou esquerda (EEEE...), o polimorfo B tem uma sequência alternada (DEDEDE...) [51].

Ambos polimorfos, A e B, possuem quase a mesma probabilidade de ocorrer, o que pode ocasionar falhas aleatórias no empilhamento interplanar e, em menor grau, defeitos interplanares terminais causados pela presença de grupos hidroxila. Estes defeitos não afetam significativamente o volume de poros acessíveis, mas influenciam na tortuosidade da conectividade dos poros [51,53] (**Figura 19**).

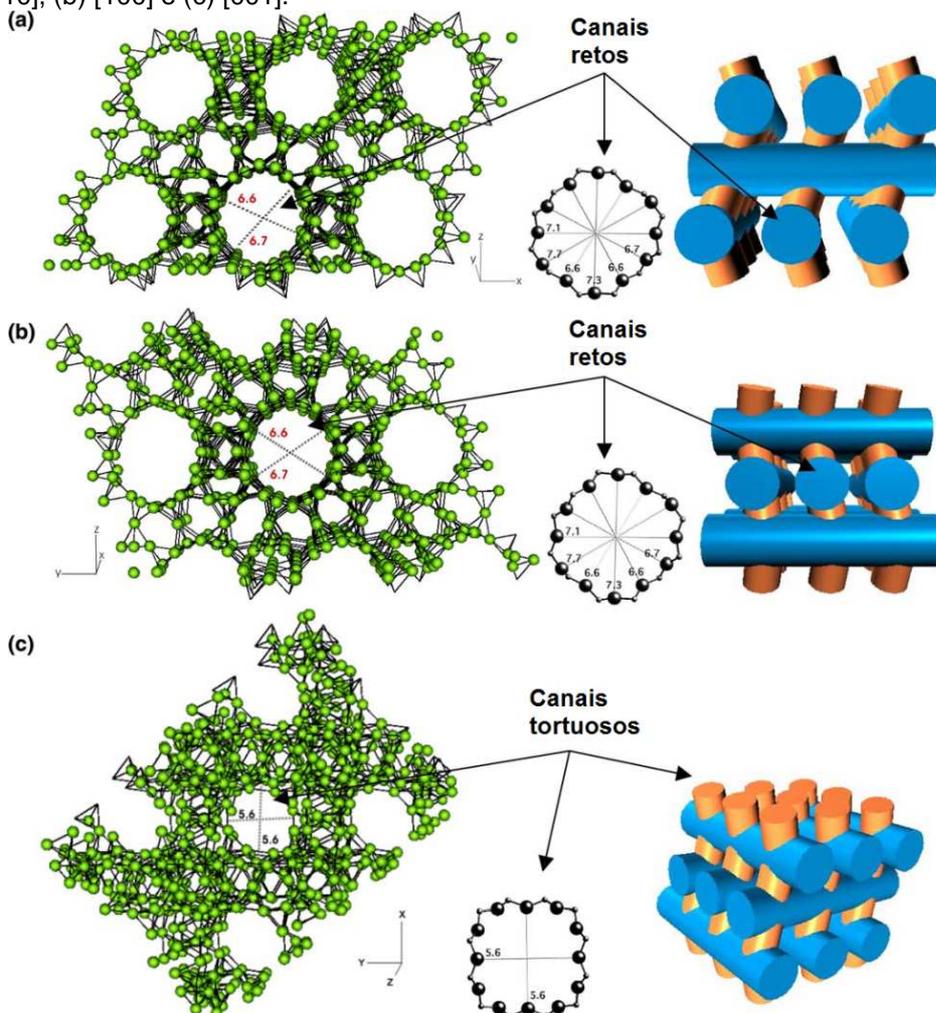
A **Figura 20** apresenta a estrutura Beta em perspectivas, e nela pode-se observar que os canais ao longo dos eixos [100] e [010] são retos e ortogonais com abertura de poros de 0,66 x 0,67 nm. Já os canais ao longo do eixo [001] são tortuosos e com abertura de poro de 0,56 x 0,56 nm [50].

Figura 19 – Defeitos gerados na estrutura Beta pelo intercrescimento dos polimorfos A e B.



Fonte: ref. [54].

Figura 20 – Desenho estereográfico e visualização em perspectiva da zeólita Beta vista ao longo dos eixos (a) [010], (b) [100] e (c) [001].

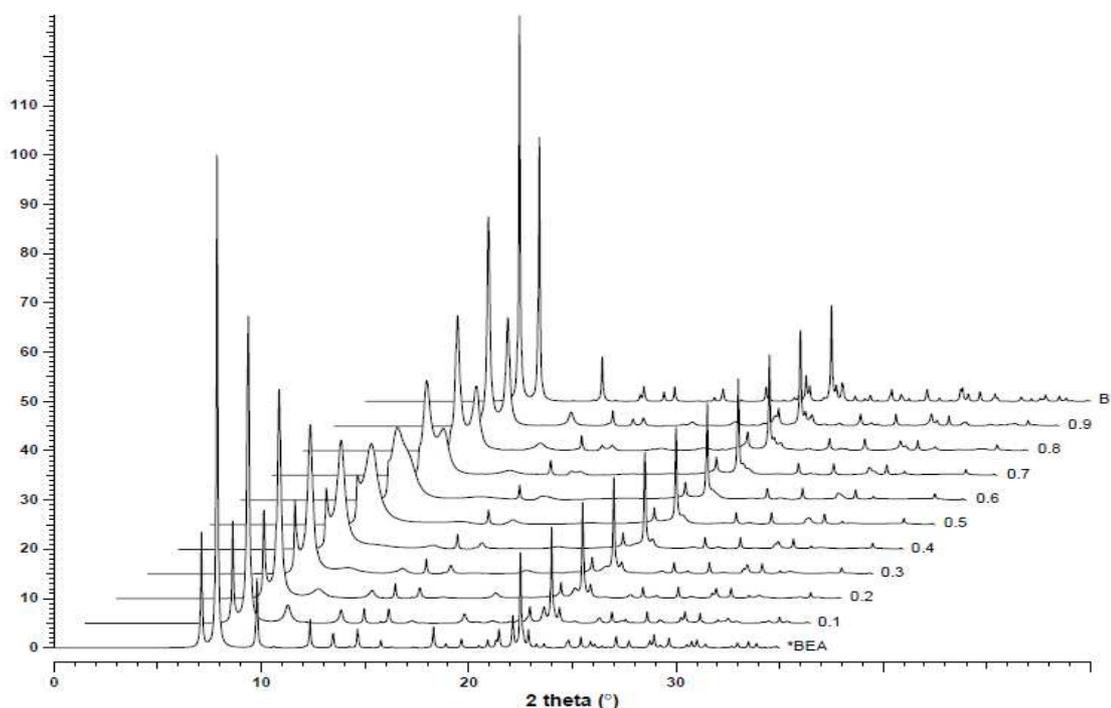


Fonte: ref. [50] modificada.

3.2.1. Caracterização da zeólita Beta por Difração de Raios X

A **Figura 21** apresenta onze simulações dos difratogramas de Raios X da zeólita Beta que vão desde o polimorfo 100% A até o polimorfo 100% B. Os picos característicos principais desta estrutura cristalina estão localizados nos ângulos 2θ : $13,4^\circ$, $22,4^\circ$, $25,3^\circ$, $27,1^\circ$ [52].

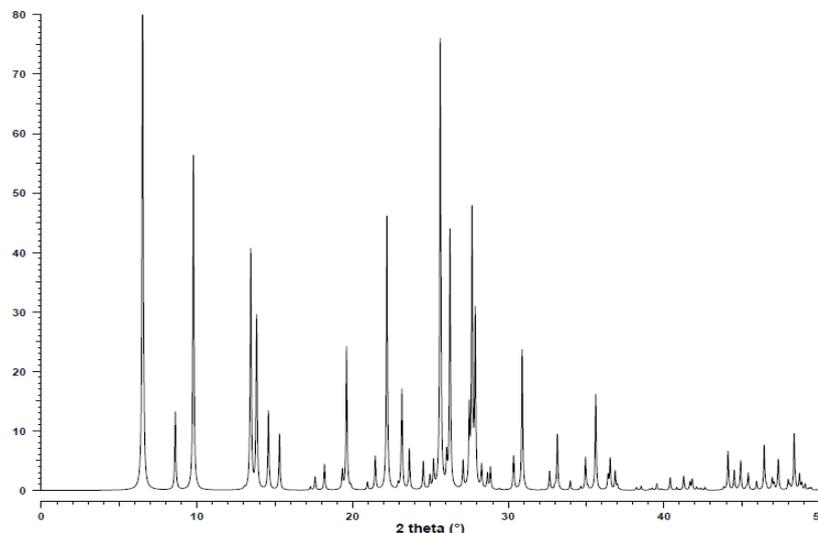
Figura 21 – Simulações de vários difratogramas de Raios X da zeólita Beta variando a pureza em função do polimorfo B de 0 (100% A) a 1 (100% B).



Fonte: ref. [55].

Fatores como concentração do gel de síntese, tempo e temperatura de cristalização podem fazer com que a fase beta seja contaminada pela fase Mordenita (MOR) (**Figura 22**). Para géis de síntese, podem existir concentrações molares as quais serão obtidas duas fases, proporções de intersecção, originando a contaminação.

Figura 22 – Difratoograma de Raios X apresentando os picos característicos da zeólita Mordenita, contaminante frequente em sínteses da zeólita Beta.



Fonte: ref. [55].

O tempo de cristalização também exerce influência no surgimento de contaminação. Algumas sínteses em que se obtém, durante a cristalização, a fase de uma estrutura em um determinado período e outra fase em um período posterior (**Figura 17**) apresentam, normalmente, contaminação quando o fim do tempo de cristalização ocorre entre estes dois períodos. Ou seja, o material sintetizado apresenta um difratograma com picos de difração característicos das duas fases [41].

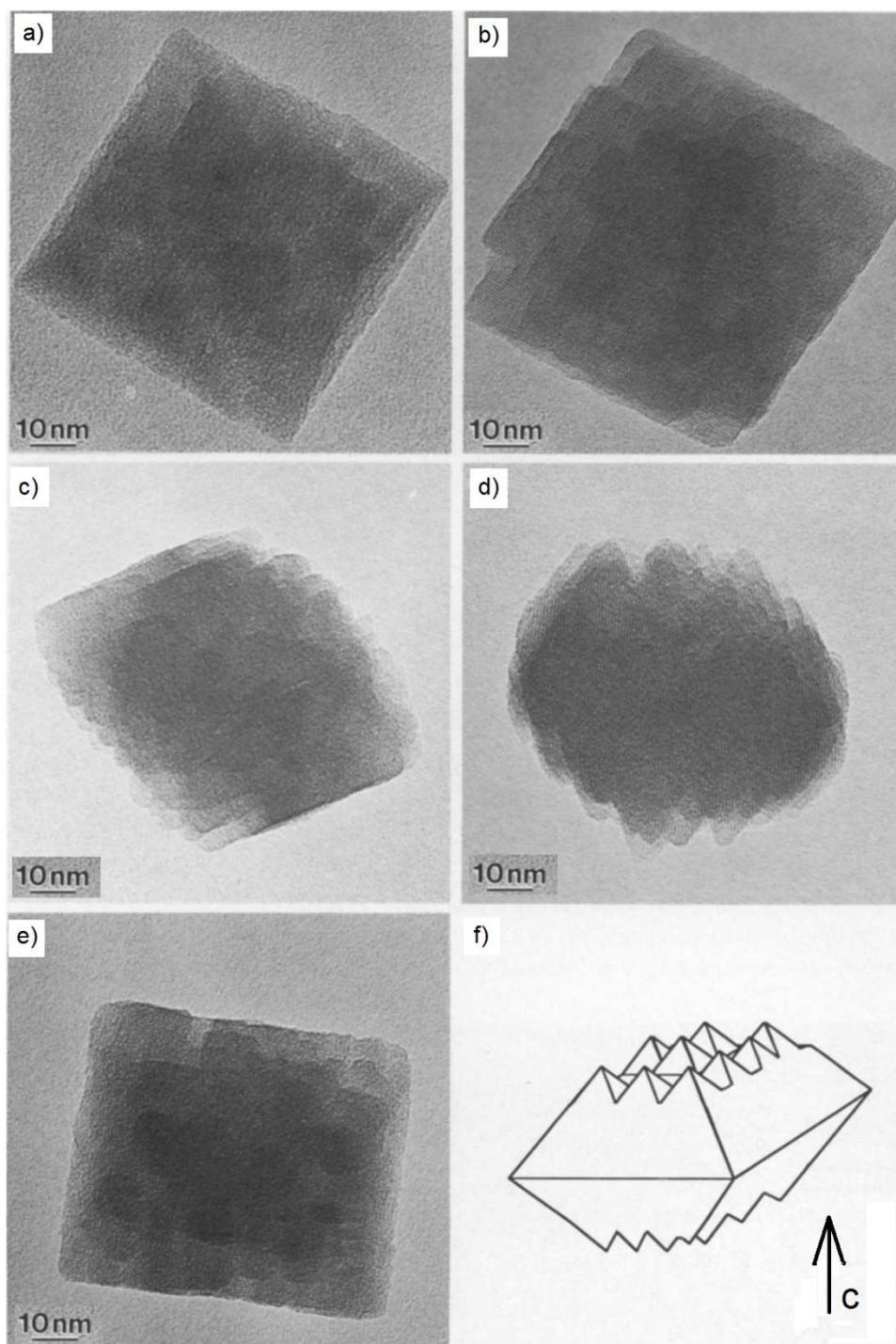
Além disso, a variação da temperatura de cristalização pode alterar os intervalos de concentração do gel para formação das estruturas zeolíticas. Por exemplo, uma determinada mistura reacional, de concentração e tempo de cristalização conhecidos, dará origem à zeólita Beta a uma temperatura de cristalização de 140 °C. Porém o aumento de 20 °C a 30 °C na temperatura de cristalização fará com que a contaminação por Mordenita ocorra em mesmas condições de gel e tempo de cristalização [41].

3.2.2. Caracterização da zeólita Beta por Microscopia Eletrônica de Transmissão

O formato dos cristalitos da zeólita Beta pode ser deduzido por Microscopia Eletrônica de Transmissão tendo como configuração um monocristal

bipiramidal quadrático, truncado e com saliências irregulares [51] (**Figura 23**). Essas irregularidades são assimétricas ao eixo c, evidenciando um considerável grau de desordem de empilhamento ao longo deste eixo [56].

Figura 23 – Micrografias de transmissão de um mesmo cristalito de zeólita Beta em (a), (b), (c), (d) e (e). Em (f), um esboço do cristal deduzido das visões de (a) a (e).



Fonte: ref. [51] modificada.

3.2.3. Aplicações da zeólita Beta

A grande estabilidade térmica e hidrotérmica, estabilidade ao tratamento ácido, elevada força ácida e particular hidrofobicidade são propriedades que tornam a zeólita Beta um material com propriedades catalíticas importantes [2]. Como exemplo, algumas aplicações catalíticas dessa zeólita podem ser citadas [30,51]:

- a) conversão de hidrocarbonetos;
- b) craqueamento;
- c) hidrocraqueamento;
- d) desparafinação;
- e) desalquilação;
- f) isomerização;
- g) adsorvente para separação de compostos;
- h) alquilação em benzeno;
- i) alquilação alifática;
- j) acetilação;
- k) eterificação.

3.2.4. Diferentes sínteses da zeólita Beta com cristais micrométricos

A síntese convencional da zeólita Beta (encontra-se no livro: Sínteses Verificadas [57]) foi proposta por Cambor e Pérez-Pariente [10]. Neste trabalho foram estudados os efeitos dos íons Na^+ e K^+ na cristalização da zeólita Beta, principalmente no parâmetro tamanho de cristal. A síntese foi feita a 135 °C em autoclaves de 60 mL, sob agitação de 60 rpm. Sílica amorfa, hidróxido de tetraetilamônio (40 % m/m), aluminato de sódio (56 % Al_2O_3 , 37 % Na_2O), alumínio, hidróxido de sódio (98 % m/m), hidróxido de potássio (91 % m/m), cloreto de sódio (99 % m/m) e cloreto de potássio (99,5 % m/m) foram utilizados como reagentes [10].

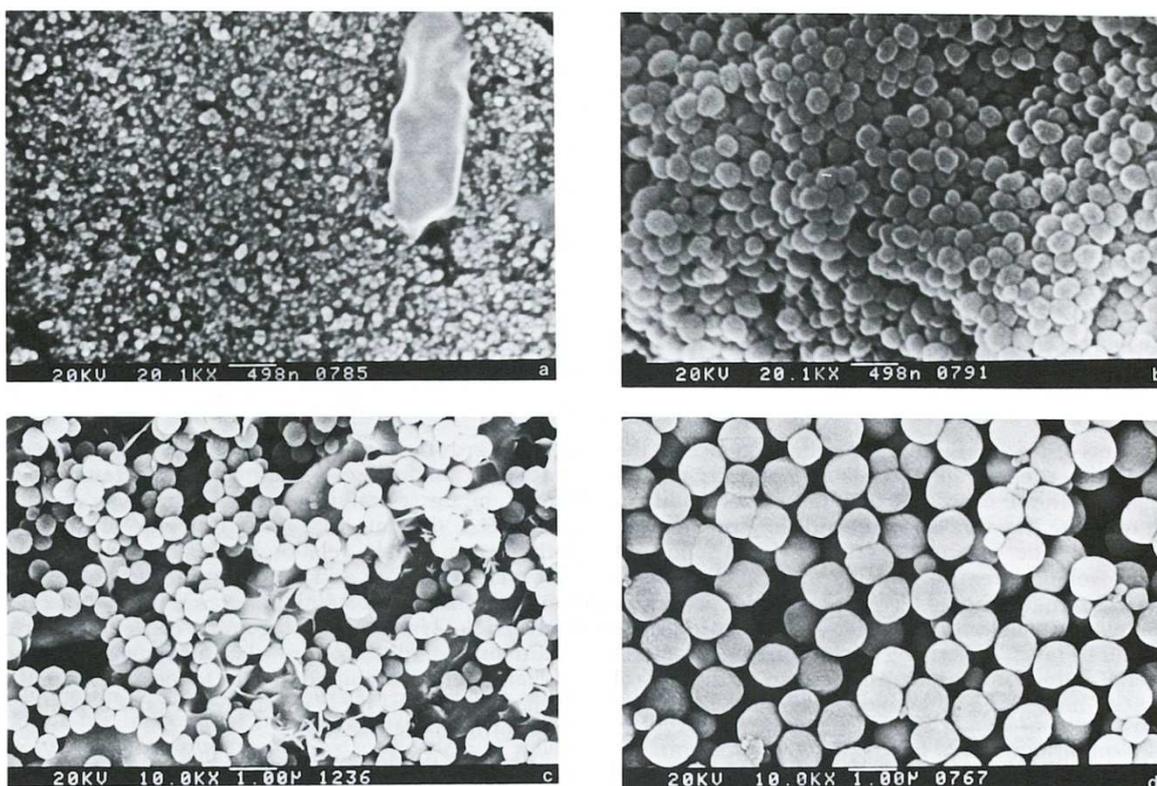
Os géis, com a seguinte composição molar, na forma de óxido, foram preparados para a síntese: $x [y\text{K}, (1-y) \text{Na}]_2\text{O} : 12,5 (\text{TEA})_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 50 \text{SiO}_2 : 750 \text{H}_2\text{O} : z \text{HCl}$.

A relação OH^-/SiO_2 foi de 0,56; x, y e z variaram de 0 a 4,5; 0 a 1 e de 0 a 6 respectivamente, pela adição de quantidades adequadas de NaOH, KOH, NaCl e KCl [10].

Após o resfriamento das autoclaves, as amostras foram centrifugadas a 10.000 rpm, e os sólidos recuperados foram lavados até $\text{pH} \approx 9$ e secos a 77°C . A morfologia e tamanho do cristal foram determinados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foram obtidos cristais de até 900 nm [10].

Os autores concluíram que aumentando-se a fração molar dos íons K^+ e mantendo-se os demais parâmetros de síntese constantes, houve um aumento significativo no tamanho dos cristais, que pode ser confirmado pela **Figura 24**.

Figura 24 – Micrografia eletrônica de varredura da zeólita Beta obtida a partir de géis com diferentes frações $\text{K}^+ / (\text{K}^+ + \text{Na}^+)$: (a) 0; (b) 0,47; (c) 0,75; (d) 1. Escala de 498 nm em (a) e (b) e 1 μm em (c) e (d).



Fonte: ref. [10].

Bonetto e colaboradores [58] estudaram a aplicação da zeólita Beta para produção de GLP (gás liquefeito de petróleo) olefínicos, buscando alta seletividade à gasolina e baixa seletividade para coque. Para esse estudo foram feitas sínteses da zeólita em três tamanhos médios de cristais diferentes (170, 400 e

700 nm) com razão Si/Al=13, seguindo o experimento proposto por Cambor e Pérez-Pariente [10].

Cambor, Corma e Valencia [12] sintetizaram a zeólita Beta, livre de defeitos conectivos, na presença de íons tetraetilamônio e fluoreto, próximos a pH neutro em uma ampla variação de razões Si/Al. Os materiais obtidos foram comparados aos materiais sintetizados em meio básico.

As amostras foram obtidas por síntese hidrotérmica, a 140°C em autoclaves a uma agitação de 60 rpm para diferentes tempos de reação. As misturas de síntese foram preparadas pela hidrólise do ortosilicato de tetraetila (TEOS, 98 % m/m) em uma solução aquosa de hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH, 35 % m/m). Então, a solução obtida da dissolução do alumínio metálico (99,95 % m/m) na solução de TEOH foi mantida sob agitação até a completa evaporação do etanol que foi formado pela hidrólise do TEOS. Finalmente, o ácido fluorídrico (HF, 48 % m/m) foi adicionado [12].

A composição química da mistura de síntese pode ser apresentada com as seguintes proporções: $\text{SiO}_2 : x\text{Al}_2\text{O}_3 : (0,54+2x) \text{TEAOH} : (7+2x) \text{H}_2\text{O} : (0,54+2x) \text{HF}$, em que x variou de 0 a 0,167.

Após o tempo de cristalização requerido, as autoclaves foram resfriadas até a temperatura ambiente. O pH da água-mãe indicava uma faixa de 8,0-9,5. Os produtos foram filtrados e lavados extensivamente com água deionizada. Finalmente, as amostras foram calcinadas a 580 °C e m ar estático por 3 h a fim de remover as moléculas orgânicas e ânions fluoreto oclusos nos sólidos [12].

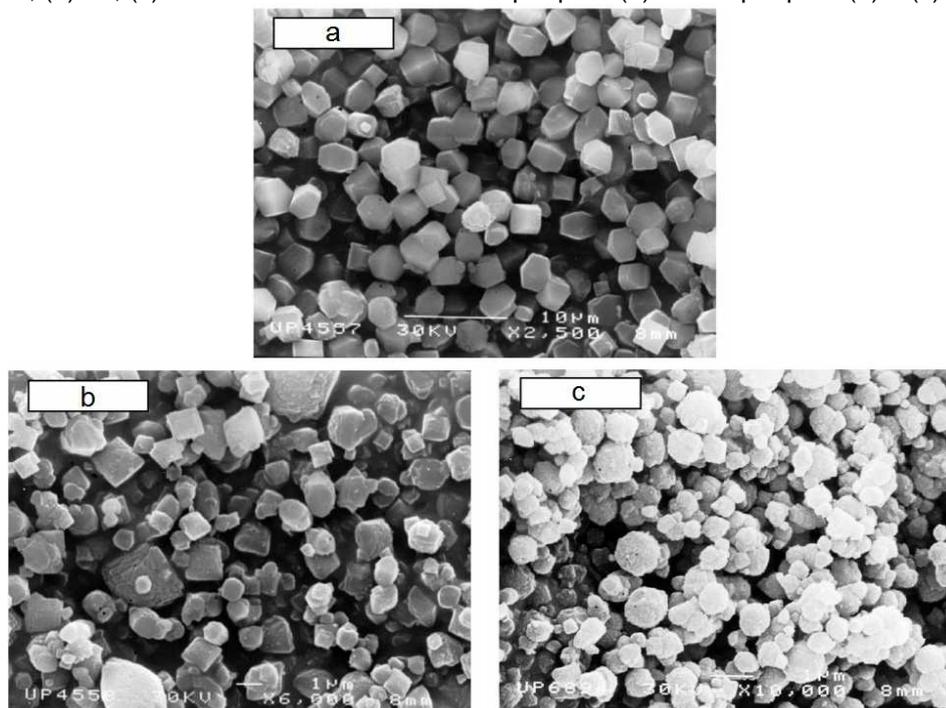
Variando parâmetros como o tempo de cristalização e razão silício-alumínio (**Tabela 10**), pode-se observar, na **Figura 25**, que foram obtidos cristais com tamanho médio de 3 µm.

Tabela 10 – Parâmetros variáveis de síntese e tamanho médio dos cristais.

Zeólita	Razão Si/Al no gel	Tempo de cristalização (dias)	Tamanho médio do cristal (µm)
A	200	9,5	3
B	25	2,6	3
C	8	28	3

Fonte: ref. [12].

Figura 25 – Micrografia eletrônica de varredura da zeólita Beta obtida a partir de diferentes razões Si/Al: (a) 200; (b) 25; (c) 8. A barra de escala é de 10 µm para (a) e de 1 µm para (b) e (c).



Fonte: ref. [12] modificada.

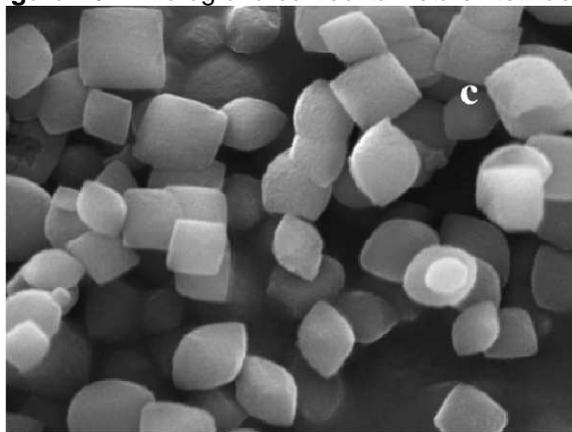
Arribas e Martínez [59] investigaram a influência do tamanho do cristal na atividade de catalisadores Pt/Beta na hidroconversão de n-heptano e benzeno em presença ou ausência de enxofre. As amostras de zeólita Beta com cristaltos grandes foram sintetizadas utilizando fluoreto como agente mineralizante seguindo o procedimento de Camblor, Corma e Valência [12]. O gel com a seguinte composição molar: 1 Al_2O_3 : 16 SiO_2 : 9,7 TEAOH : 126 H_2O : 9,7 HF foi cristalizado a 140 °C, sob rotação (60 rpm) por, aproximadamente, 6,5 dias. O sólido foi então, separado, lavado, seco a 100 °C, e finalmente calcinado a 580 °C para remoção dos compostos orgânicos. Após este procedimento foram obtidos cristais com tamanhos variando de 500 a 1000 nm, e determinados por MEV [59].

Lee e colaboradores [15], seguindo o procedimento apresentado por Camblor e colaboradores [12], sintetizaram a zeólita Beta alterando apenas a quantidade de água sugerida. As zeólitas sintetizadas foram utilizadas em testes catalíticos visando a degradação de polietileno em fase aquosa. A composição química da mistura de síntese pode ser apresentada com as seguintes proporções: 25 SiO_2 : 1 Al_2O_3 : 15,5 TEAOH : 15,7 HF : 227 H_2O . Foram obtidos cristais variados com tamanho mínimo de 500 nm [15].

Sharma e colaboradores [60] estudaram a zeólita Beta com força ácida similar, porém com diferentes tamanhos de cristal na hidroisomerização da tetralina. As zeólitas foram sintetizadas pelo método de conversão de vapor assistida, com tempo de cristalização de 24 h, a 165 °C. A composição inicial do gel foi de: 50 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 1,2 NaOH : 7,5 TEAOH : 500 H₂O. Foram obtidos cristais zeolíticos com tamanho médio de 900 nm [60].

Bregolato e colaboradores [61] investigaram o efeito no desempenho catalítico da metilação do fenol para zeólitas H-BEA preparadas de forma similar, porém com tamanhos de cristais diferentes. Para esta síntese hidrotérmica utilizou-se aluminato de sódio (Al₂O₃.Na₂O), TEOS e TEAOH. Foram obtidos cristais de 590 nm (**Figura 26**), a uma razão Si/Al = 130, após 94 h de reação a 150°C, sob agitação constante (20 rpm). O sólido obtido foi resfriado, separado por centrifugação, lavado exaustivamente com água destilada até que o pH de lavagem se tornasse neutro. Em seguida, seco a 120 °C por 12 h e calcinado sob atmosfera inerte a 550 °C para remoção da fase orgânica ocluída nos canais dos cristais zeolíticos.

Figura 26 – Micrografia da zeólita Beta sintetizada.



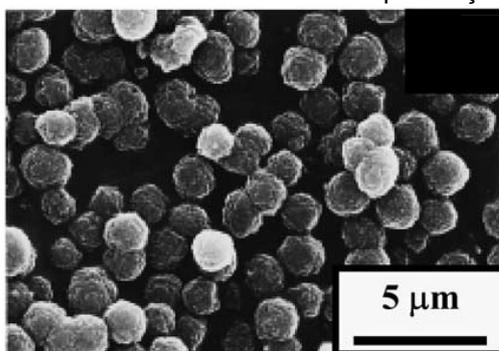
2 μm
Fonte: ref. [61].

Jon e colaboradores [14] utilizaram o fluoreto de amônio (NH₄F) como agente mineralizante na síntese da zeólita Beta em uma ampla faixa de razões Si/Al, com a finalidade de comparar a estabilidade térmica da mesma zeólita sintetizada na presença e ausência de NH₄F. Para esta síntese foram utilizados os seguintes reagentes: sílica pirolizada, hidróxido de alumínio (Al(OH)₃), TEAOH e, opcionalmente, NaOH. Finalizando a mistura com a adição do NH₄F, o gel obtido foi

transferido para autoclave e aquecido a 140 °C por diferentes tempos de cristalização. O produto sólido foi filtrado, lavado com água deionizada e seco a 120 °C. A remoção das moléculas orgânicas e íons fluoreto oclusos no sólido foi feita por calcinação a 500 °C por 10 horas.

Destaca-se neste trabalho, a síntese de cristais com tamanho de aproximadamente 1 µm (**Figura 27**), com razão Si/Al = 10, tempo de cristalização de 16 dias e a seguinte composição molar [14]: 20 SiO₂ : 1 Al₂O₃: 9 TEAOH: 8 NH₄F: 115,4 H₂O.

Figura 27 – Micrografia da zeólita Beta sintetizada na presença de fluoreto de amônio.



Fonte: ref. [14].

Taborda e colaboradores sintetizaram a zeólita Beta pelo método de envelhecimento e secagem e obtiveram uma mistura de cristais com tamanhos variando de 200 a 800 nm [16].

Quantidade adequada de AlF₃ (fluoreto de alumínio) foi adicionada em uma solução aquosa de TEAOH (35 % m/m) contida em um béquer de plástico e agitada durante 5 minutos. Então, TEOS (98 % m/m) foi adicionado vagarosamente. A mistura permaneceu sob agitação entre 6 e 18 horas a fim de liberar o etanol produzido pela hidrólise do TEOS. O etanol foi considerado evaporado por balanço de massa (pesagem e verificação de massa constante). Em seguida, HF (40% m/m) foi adicionado gota a gota, sob agitação constante até a formação de um gel viscoso. Então, o HF remanescente foi misturado, posteriormente, com o auxílio de uma espátula até a formação de uma pasta leve e homogênea. O gel foi colocado em capela a temperatura ambiente por vários dias para possibilitar o envelhecimento e a secagem. Finalmente, o gel foi transferido para uma autoclave que foi submetida a uma temperatura de 140 °C por 12 dias para a cristalização. O sólido foi recuperado por filtração, lavagem com água deionizada, seco a 85 °C e calcinado a

560 °C por 12 horas para remoção de fase orgânica [16]. A composição inicial da mistura foi: 50 SiO₂ : 1 AlF₃: 27 TEAOH: 35 HF: 500 H₂O.

Parmentier e colaboradores [62] estudaram o efeito do tamanho do cristal zeolítico nas estruturas e propriedades de réplicas de carbono feitas a partir do processo de nanomoldagem. Foram sintetizadas três zeólitas Beta com diferentes tamanhos de cristais, dentre elas, uma com tamanho de 500 nm e outra de 1000 nm. A composição inicial do gel foi: 0,56 TEAOH : 0,03 Al₂O₃ : 1,0 SiO₂ : xHF em que x = 0,35 e 0,7 geraram cristais com tamanho aproximado de 500 e 1000 nm respectivamente. As sínteses foram feitas a 150 °C por 7 dias. Os sólidos, ao final da síntese, foram filtrados a vácuo e secos por 12 h a 60 °C. O tamanho individual dos cristais foi medido por MEV [62].

Ainda há muitos trabalhos na literatura que relatam a síntese da zeólita Beta com tamanhos de cristal acima de 1000 nm (= 1 µm). Dentre eles, podem ser citados Serrano e colaboradores [53] que sintetizaram a Beta com tamanho de cristal variando de 7 a 14 µm; e Sun e colaboradores [46] que também sintetizaram cristais de Beta visíveis em microscopia óptica com tamanhos de 100, 200 e 400 µm.

Portanto, para o desenvolvimento deste trabalho foi escolhida a síntese da zeólita Beta na presença de íons fluoreto visando a formação de cristais micrométricos. Além disso, utilizou-se alumínio metálico, como fonte de alumínio, para evitar a utilização do aluminato de sódio, pois cátions de sódio induzem a formação de grande quantidade de núcleos o que leva a diminuição do tamanho dos cristais zeolíticos.

4. PARTE EXPERIMENTAL

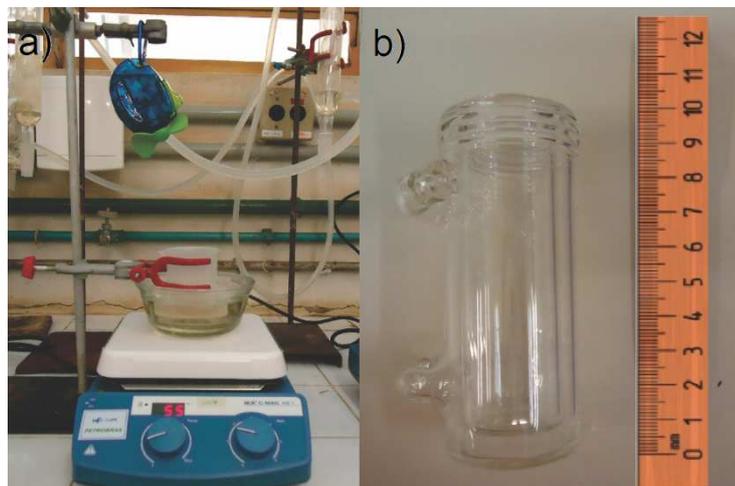
4.1. Síntese da zeólita Beta

A síntese da zeólita foi feita seguindo o procedimento proposto por Cambor, Corma e Valencia [12], utilizando a proporção molar adaptada de Lee e colaboradores [15]. Esta síntese é hidrotérmica, estática, ocorre em pH próximo ao neutro e utiliza TEOS como fonte de silício, alumínio metálico como fonte de alumínio, TEOH como direcionador de estrutura e fluoreto como agente mineralizante.

Em um béquer (150 mL) ou reator fechado (50 mL) contendo solução de hidróxido de tetraetilamônio (TEOH, 40 % m/m em água) foi adicionada água. Nesta solução aquosa, o alumínio metálico (99,95 % m/m) foi dissolvido e oxidado sob constante agitação, por duas horas, gerando íons aluminato. Após a dissolução do alumínio, ortosilicato de tetraetila (TEOS, 98 % m/m) foi adicionado à mistura a qual foi mantida em constante agitação. Para análise do tempo necessário de hidrólise do TEOS (tempo de envelhecimento) foram feitas sínteses a diferentes temperaturas de envelhecimento.

Para análise da influência do etanol na síntese do material foram feitas sínteses em sistema de envelhecimento aberto na ausência ou presença de ventilação forçada (**Figura 28a**), sistema de envelhecimento fechado (**Figura 28b**) e sistema com reposição de etanol evaporado durante o envelhecimento. Após o tempo de envelhecimento, ácido fluorídrico foi adicionado (HF, 40 % m/m em água) gota a gota, misturado e homogeneizado com a ajuda de uma espátula. A composição molar inicial dos reagentes foi: **25 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 7,75 (TEA)₂O : 15,5 HF : 227 H₂O**. A mistura reacional foi cristalizada a 140 °C em tempos variando de 1 a 20 dias. Após o tempo de cristalização, as autoclaves foram resfriadas com água até a temperatura ambiente. O sólido foi separado, lavado com água destilada e seco a 80 °C.

Figura 28 – Instrumentos aplicados ao sistema de envelhecimento: (a) aberto com aplicação de ventilação forçada e (b) reator utilizado para o sistema fechado.



O **APÊNDICE A** apresenta a planilha de síntese com o cálculo das massas dos reagentes utilizados e produtos formados. Todas as sínteses foram conduzidas a temperatura de cristalização de 140 °C e com razão Si/Al no gel igual a 12,5, valor aproximadamente igual à razão Si/Al de rede utilizada por Lima e colaboradores [3].

A **Tabela 11** apresenta as amostras sintetizadas com os respectivos parâmetros variados e estão nomeadas de acordo com o tipo de sistema, número do experimento ao qual pertencem e tempo de cristalização. A seguir, são apresentados quatro exemplos para melhor entendimento durante a leitura da **Tabela 11**:

a) A2-5d:

Amostra resultante do segundo experimento, realizado com envelhecimento em recipiente aberto (A2), na ausência de ventilação forçada e tempo de cristalização de cinco dias (5d). Neste mesmo experimento, existem mais três amostras (10d, 15d e 20d) com tempos de cristalização diferentes, resultantes da mesma mistura reacional (experimento A2);

b) F1-2d:

Amostra resultante do primeiro experimento, realizado em recipiente fechado (F1) com tempo de cristalização de dois dias (2d);

c) AV4-2d:

Amostra resultante do quarto experimento, realizado em recipiente aberto, na presença de ventilação forçada (AV4) e tempo de cristalização de dois dias (2d);

d) AVR1-2d:

Amostra resultante do primeiro experimento, realizado em recipiente aberto, na presença de ventilação forçada, com reposição de etanol evaporado (AVR1) e tempo de cristalização de dois dias (2d).

Tabela 11 – Parâmetros variados nos experimentos para síntese da zeólita Beta.

Experimento e Amostra	Sistema de envelhecimento	Tempo de envelhecimento (horas)	Temperatura média de envelhecimento (°C)	Ventilação forçada	Tempo de cristalização (dias)
A1-20d ^a	Aberto	20	nd ^b	Não	20
A2-5d	Aberto	20	nd	Não	5
A2-10d	Aberto	20	nd	Não	10
A2-15d	Aberto	20	nd	Não	15
A2-20d	Aberto	20	nd	Não	20
A3-1d	Aberto	20	nd	Não	1
A3-2d	Aberto	20	nd	Não	2
A3-3d	Aberto	20	nd	Não	3
A3-4d	Aberto	20	nd	Não	4
A4-2d	Aberto	20	nd	Não	2
A4-3d	Aberto	20	nd	Não	3
A4-4d	Aberto	20	nd	Não	4
F1-2d	Fechado	20	28	Não	2
F1-3d	Fechado	20	28	Não	3
F2-2d	Fechado	20	48	Não	2
F2-3d	Fechado	20	48	Não	3
AV1-2d	Aberto	2	31	Sim	2
AV1-3d	Aberto	2	31	Sim	3
AV2-2d	Aberto	1,5	38	Sim	2
AV2-3d	Aberto	1,5	38	Sim	3
AV3-2d	Aberto	1	45	Sim	2
AV3-3d	Aberto	1	45	Sim	3
AV4-2d	Aberto	0,75	48	Sim	2
AV4-3d	Aberto	0,75	48	Sim	3
AVR1-2d	Aberto	2	37	Sim	2
AVR1-3d	Aberto	2	37	Sim	3
A5-2d	Aberto	2	48	Não	2
A5-3d	Aberto	2	48	Não	3

^a Amostra definida como padrão: .

^b Temperatura ambiente não determinada.

A amostra definida como padrão foi originada do primeiro procedimento experimental (A1), o qual tem como características principais tempo de envelhecimento de vinte horas e vinte dias de cristalização, parâmetros considerados extremos. Este procedimento foi baseado na literatura, onde são encontrados tempos de envelhecimento variando de 6 a 24 horas [13,16,61,63] e tempos de cristalização variando de 6 a 20 dias [12-16,59] respeitando-se a razão Si/Al = 12,5.

4.2. Difração de Raios X (DRX)

Esta técnica foi utilizada para identificar a estrutura cristalina. Os difratogramas de Raios X foram obtidos pela incidência de Raios X sobre a amostra na forma de pó compacto depositado em um suporte e a detecção dos raios difratados nos diferentes ângulos de incidência. As medidas de difração foram feitas em um difratômetro Rigaku (Multiflex) com tubo de Cu e filtro de Ni, operando a 40 kV e 30 mA, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,1542$ nm). A velocidade do goniômetro utilizada foi de $2^\circ(2\theta)\cdot\text{min}^{-1}$, com variação do ângulo na faixa de 5° a $45^\circ(2\theta)$.

4.2.1. Cálculo de cristalinidade relativa (CR%)

A cristalinidade das amostras sintetizadas foi determinada relacionando-as com a amostra definida como padrão, como mostra a equação:

$$\text{CR}\% = (I_{\text{obs}}/I_{\text{pad}})\times 100 \quad (5)$$

Em que: I_{obs} e I_{pad} são as intensidades do pico de difração observadas, no ângulo 2θ de maior intensidade ($22,4^\circ$), para amostra observada e para amostra padrão, respectivamente.

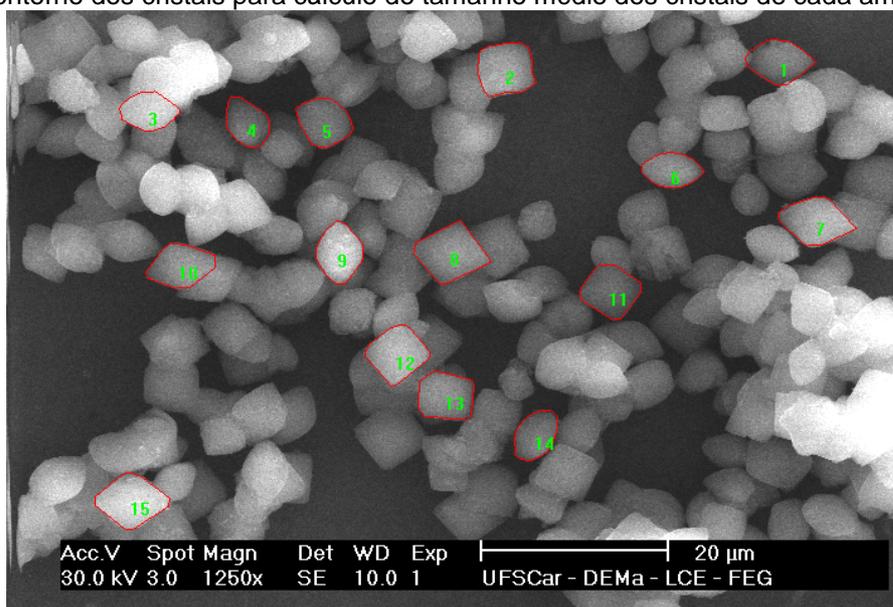
4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi empregada com a finalidade de determinar a morfologia e tamanho médio de partículas. Para esta análise, dispersou-se em torno de 10 mg de amostra em acetona que, em seguida, foi submetida a um tratamento usando ultrassom durante 1 hora. A amostra foi depositada em um porta-amostra de alumínio polido, mediante evaporação da acetona. Em seguida, o porta-amostra foi recoberto com uma fina camada de ouro e a análise foi realizada em um Microscópio Eletrônico Phillips XL 30 FEG operado a 25 kV.

4.3.1. Cálculo do tamanho médio dos cristais

As medidas foram feitas com a ajuda do software Image Pro-Plus 7.0.1, programa para tratamento estatístico de imagens. Em cada imagem de MEV correspondente a uma amostra, foram escolhidos um total de quinze cristais, com boa evidência espacial (cristais não sobrepostos), de forma aleatória e apresentando morfologia da zeólita Beta. Estes cristais foram, então, contornados (**Figura 29**) para que o programa calculasse o centróide de cada um. Com este centróide identificado, o programa realizou a média de noventa diâmetros distanciados dois graus um do outro, ou seja, cada cristal contornado foi varrido em 360°. Com a média do diâmetro (ou tamanho) de cada cristal, foi calculado o tamanho médio dos cristais, ou seja, a média aritmética do tamanho médio de cada um dos cristais contornados na imagem de MEV. Além da média, também foi calculado o desvio padrão de cada amostra.

Figura 29 – Micrografia eletrônica de varredura da zeólita Beta sintetizada exemplificando como foi o método de contorno dos cristais para cálculo do tamanho médio dos cristais de cada amostra.



4.4. Caracterização por Sistema de Energia Dispersiva (EDS)

A microanálise EDS foi utilizada com a finalidade de obter a composição química presente no material sólido sintetizado. Esta técnica consiste na incidência de uma quantidade de energia, obtida a partir de uma fonte elétrons, sob a superfície da amostra. Essa energia é absorvida pelo material fazendo com

que sejam excitados elétrons na última camada dos elementos químicos presentes. Ao retornarem a um menor nível de energia, estes elétrons emitem fótons de Raios X de comprimentos de onda característicos do elemento ao qual pertencem. Estes fótons são detectados e quantificados, originando o espectro de EDS.

As amostras analisadas foram dispersas em fitas duplas de carbono cada uma em seu porta amostra. O equipamento utilizado para a realização da microanálise EDS foi o Microscópio Eletrônico de Varredura Inspect operado a uma tensão de 25 kV, usando uma abertura de Spot igual a 4 e um tempo de amostragem de 100 segundos em cada medida. Para cada amostra foram obtidos cinco (número de medidas) espectros de diferentes regiões da amostra, sendo a composição química apresentada nesse trabalho o valor da média entre todos os resultados obtidos para cada amostra.

4.5. Rendimento em sólido

O rendimento do sólido obtido foi calculado das seguintes formas:

a) Base úmida: considerando massa total da mistura desconsiderando perdas de massa e quanto foi recuperado em sólido após a síntese.

$$\text{RBU}\% = [(\text{MSO}/\text{MTMR}) \times 100] \quad (6)$$

b) Base seca: considerando a massa de todos os reagentes exceto água desconsiderando perdas de massa e quanto foi recuperado em sólido após a síntese.

$$\text{RBS}\% = \{[\text{MSO}/(\text{MTMR} - \text{MA})] \times 100\} \quad (7)$$

Em que:

RBU% é o rendimento em base úmida dado em porcentagem;

RBS% é o rendimento em base seca dado em porcentagem;

MSO é a massa de sólido obtido;

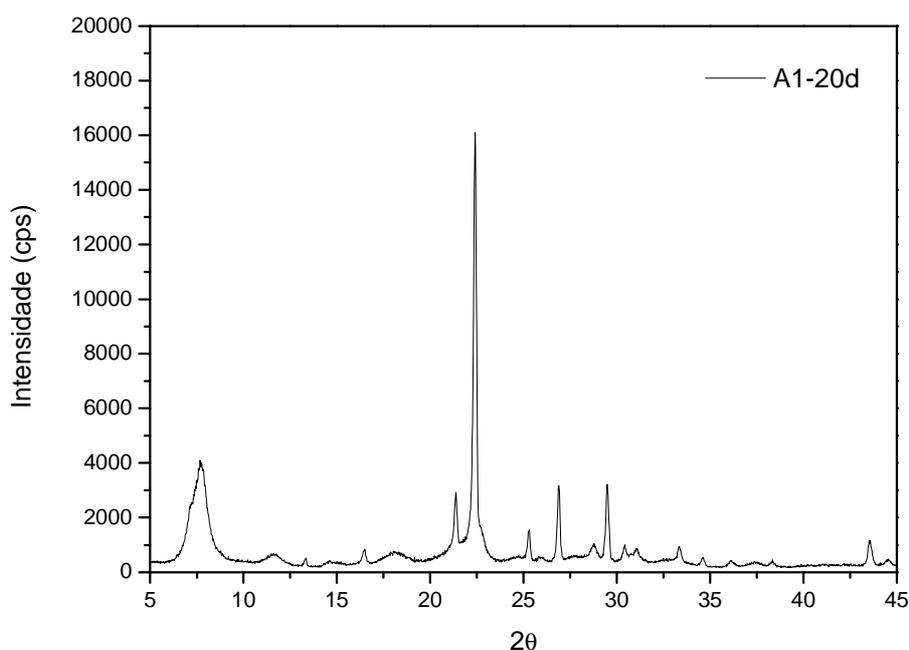
MTMR é a massa total da mistura reacional;

MA é a massa de água adicionada à mistura reacional.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A **Figura 30** exibe o difratograma da amostra padrão, A1-20d, indicando a formação da zeólita Beta sintetizada por este procedimento, apresentando os picos característicos desta estrutura localizados em ângulos (2θ) de, aproximadamente, $13,3^\circ$, $21,4^\circ$, $22,4^\circ$, $25,3^\circ$, $26,9^\circ$, $29,5^\circ$, $30,4^\circ$, $33,3^\circ$ e $43,5^\circ$ [52]. Não é possível notar picos característicos da zeólita Mordenita (MOR) (**Figura 22**), fase considerada contaminante, pois depende da estrutura Beta como precursora para sua formação (gel \rightarrow fase Beta \rightarrow fase Mordenita) [41].

Figura 30 – Difratograma de Raios X da amostra A1-20d sintetizada com vinte horas de envelhecimento a temperatura ambiente e tempo de cristalização de vinte dias.



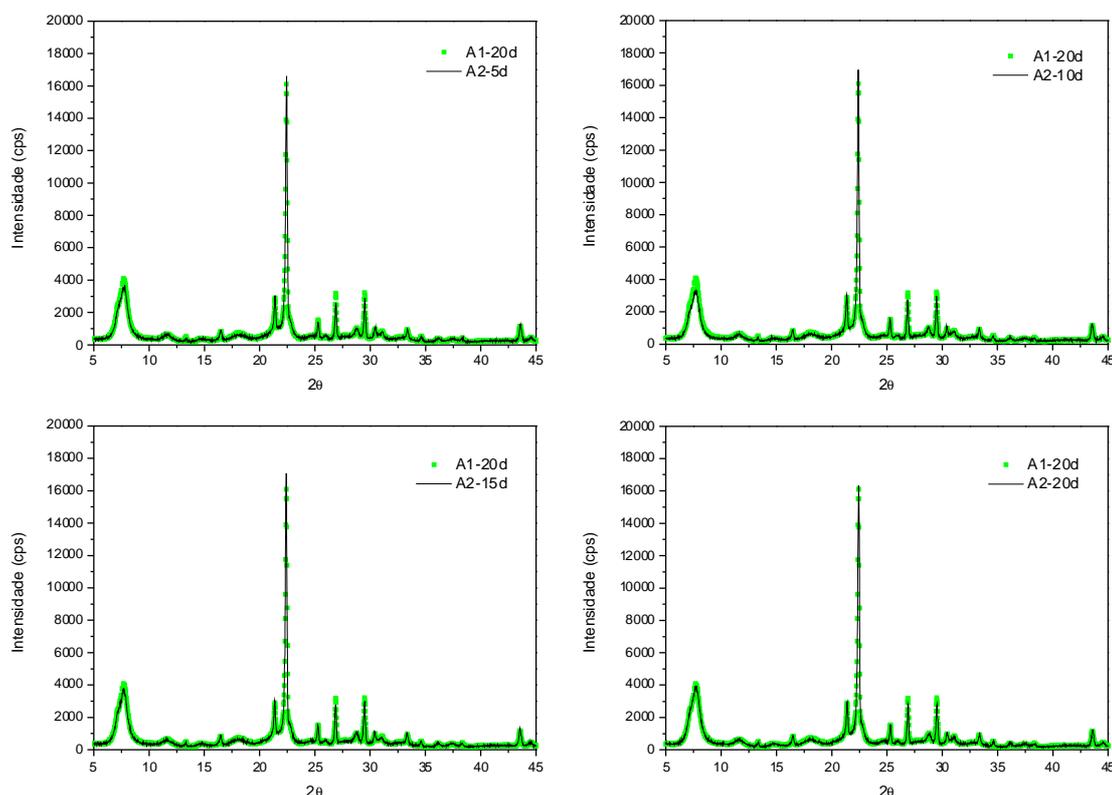
cps: contagem por segundo.

A amostra A1-20d foi considerada padrão por ser produto de uma síntese com maior tempo de cristalização (20 dias) além de apresentar, no ângulo $22,4^\circ$ (2θ), maior intensidade do pico e menor largura, o que indica ser um material altamente cristalino bem organizado e com cristais de tamanhos micrométricos. Desta forma, assume-se para esta amostra 100 % de cristalinidade relativa (CR%).

A partir desta primeira síntese e visando saber em quantos dias se iniciaria a formação da zeólita Beta, foram realizados mais três experimentos com

sistema de envelhecimento aberto (A2, A3 e A4). Os difratogramas para as amostras do experimento A2 podem ser observados na **Figura 31**.

Figura 31 – Difratogramas de Raios X comparativos entre a amostra padrão e as amostras pertencentes ao experimento A2 (A2-5d, A2-10d, A2-15d e A2-20d) sintetizadas com vinte horas de envelhecimento a temperatura ambiente em tempos de cristalização variando de 5 a 20 dias.



cps: contagem por segundo.

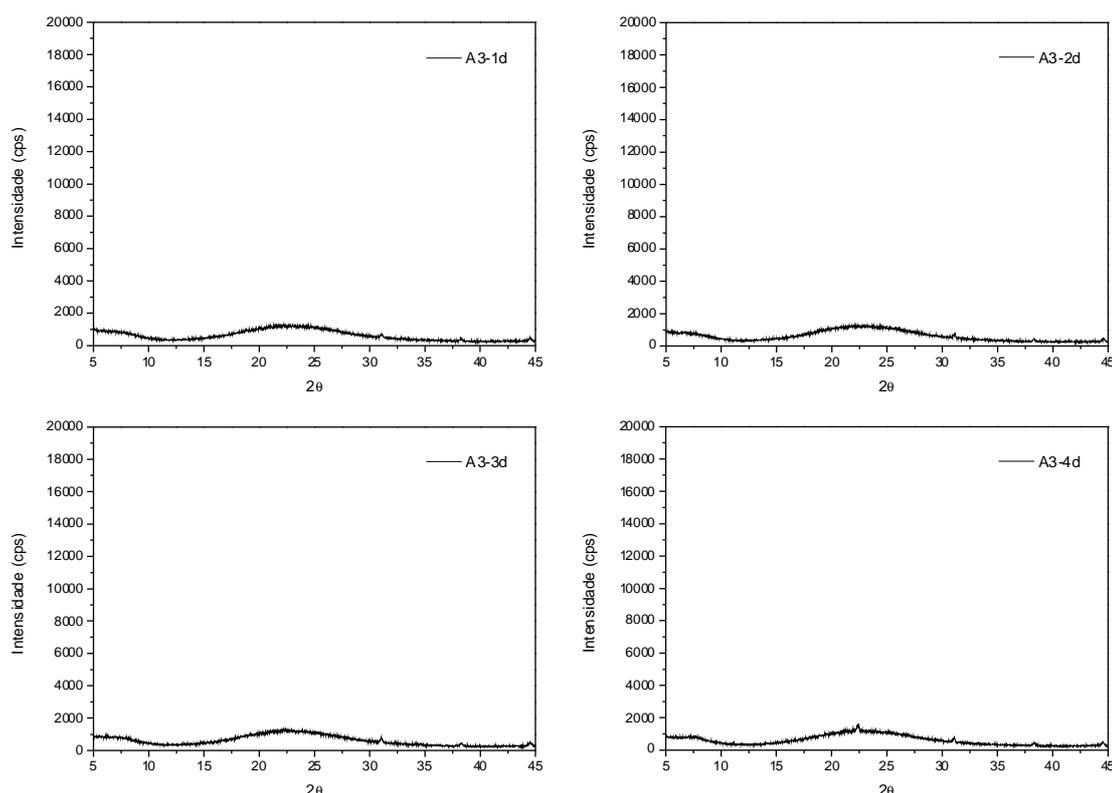
Analisando a intensidade e a largura do pico localizado em $22,4^\circ$ (2θ), observa-se que em apenas cinco dias de cristalização (amostra A2-5d) houve a formação da fase Beta com alto grau de organização e cristalinidade relativa de, aproximadamente, 103 % (**Tabela 12**). As demais amostras com tempos de cristalização superiores também apresentaram as mesmas características. A amostra A2-20d seria uma reprodução da amostra padrão (A1-20d).

Tabela 12 – Cristalinidade relativa para as amostras dos experimentos A1 e A2 com iguais parâmetros: sistema aberto (A), tempo de envelhecimento (20 horas), temperatura de envelhecimento (ambiente) e ausência de ventilação.

Experimento/Amostra	Cristalinidade Relativa (CR%)
A1-20d	100
A2-5d	103
A2-10d	105
A2-15d	106
A2-20d	102

Para avaliar o início da formação da estrutura cristalina da zeólita Beta em tempos menores de cristalização, foi feito o experimento A3 com tempos de cristalização variando de um a quatro dias. Como podem ser observados os difratogramas na **Figura 32**, não foram formadas estruturas cristalinas organizadas.

Figura 32 – Difratogramas de Raios X das amostras pertencentes ao experimento A3 (A3-1d, A3-2d, A3-3d e A3-4d) sintetizadas com vinte horas de envelhecimento a temperatura ambiente em tempos de cristalização variando de 1 a 4 dias.

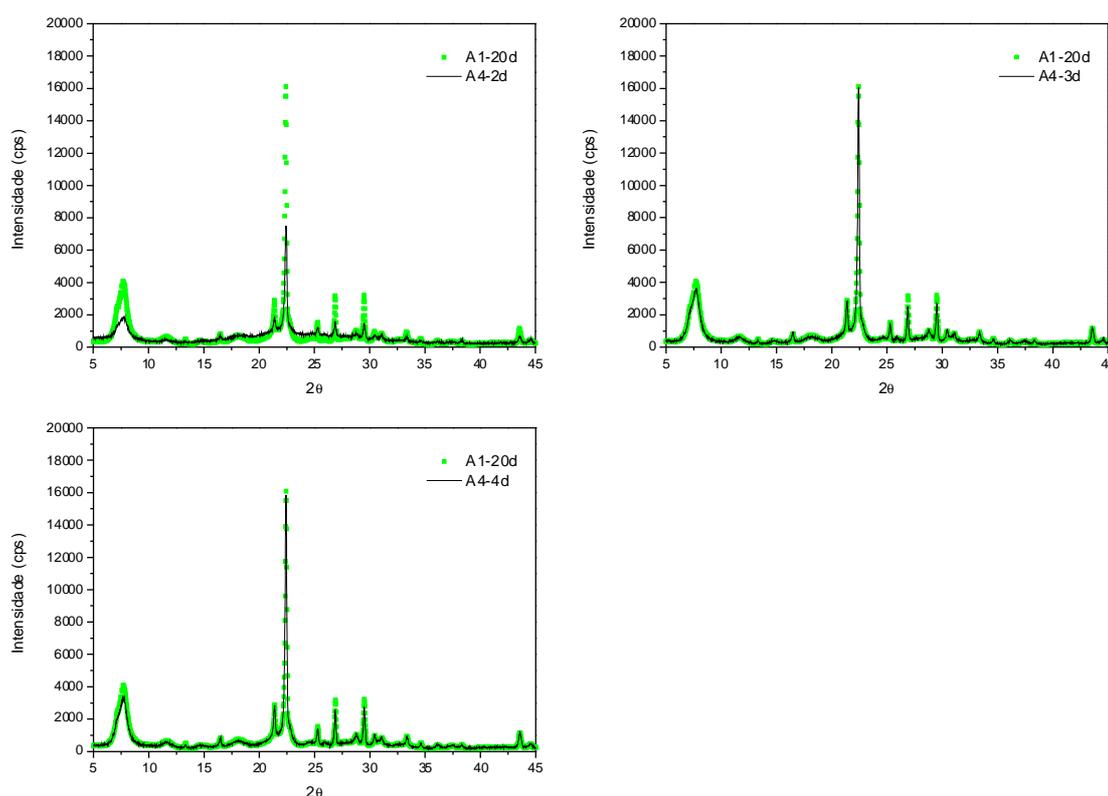


cps: contagem por segundo.

Tais resultados negativos motivaram a execução do experimento A4 em tempos de cristalização variando de dois a quatro dias para conferência de um possível erro experimental. Analisando os resultados de difração de Raios X do experimento A4 (**Figura 33**) é possível identificar o início da formação da estrutura

Beta após dois dias de cristalização (amostra A4-2d) apresentando ser um material organizado porém não totalmente cristalino, com cristalinidade relativa igual 47 % (**Tabela 13**). Os demais difratogramas do experimento A4 (**Figura 33**) apresentam-se similares ao da amostra padrão indicando cristalinidades relativas semelhantes.

Figura 33 – Difratogramas de Raios X comparativos entre a amostra padrão e as amostras pertencentes ao experimento A4 (A4-2d, A4-3d e A4-4d) sintetizadas com vinte horas de envelhecimento a temperatura ambiente em tempos de cristalização variando de 2 a 4 dias.



cps: contagem por segundo.

Tabela 13 – Cristalinidade relativa para as amostras dos experimentos A1 e A4 com iguais parâmetros: sistema aberto (A), tempo de envelhecimento (20 horas), temperatura de envelhecimento (ambiente) e ausência de ventilação forçada.

Experimento/Amostra	Cristalinidade Relativa (CR%)
A1-20d	100
A4-2d	47
A4-3d	100
A4-4d	98

Para tentar explicar o motivo da formação da zeólita Beta na síntese A4, mas não em A3, foram observados os comportamentos de perda de massa nas sínteses com sistema aberto de envelhecimento (A1, A2, A3 e A4) as quais se diferem apenas no parâmetro tempo de cristalização (**Tabela 14**).

Tabela 14 – Experimentos A1, A2, A3 e A4 com iguais parâmetros: sistema aberto (A), tempo de envelhecimento (20 horas), temperatura de envelhecimento (ambiente) e ausência de ventilação forçada.

Experimento/ Amostra	Redução de massa durante o envelhecimento, em % (RME) ^a	Formação da fase Beta
A1-20d	48	Sim
A2-5d	46	Sim
A2-10d	46	Sim
A2-15d	46	Sim
A2-20d	46	Sim
A3-1d	28	Não
A3-2d	28	Não
A3-3d	28	Não
A3-4d	28	Não
A4-2d	49	Sim
A4-3d	49	Sim
A4-4d	49	Sim

^a Cálculo de RME:

$RME = 100[1 - (MMF/MTR)]$ em que

RME: redução de massa durante o envelhecimento;

MMF: massa da mistura final (após tempo de dissolução do Al, envelhecimento e adição do HF);

MTR: massa total da mistura (soma das massas dos reagentes adicionados).

Observando a **Tabela 14**, supõe-se que a perda de massa, durante o envelhecimento da mistura, foi importante para formação da zeólita, uma vez que na síntese onde se perdeu menor quantidade de massa (experimento A3) não houve a formação da fase Beta.

Supõe-se que o principal componente presente nesta perda de massa seja o etanol (C_2H_5OH), pois sabe-se que cada mol de TEOS libera um mol de sílica na forma de ácido meta-silício e quatro mols de etanol (**Figura 34**). Então, tem-se que 25 mols de SiO_2 são originados de 25 mols de TEOS, que, por sua vez, liberam 100 mols de etanol durante a sua hidrólise. Transformando as proporções molares da síntese em proporções mássicas tem-se:

25 SiO_2 : 1 Al_2O_3 : 15,5 TEAOH : 15,5 HF: 227 H_2O : 100 C_2H_5OH (base molar)

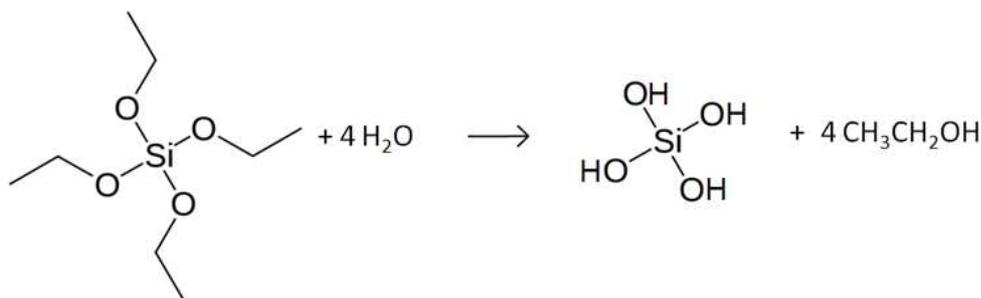
1502 SiO_2 : 102 Al_2O_3 : 2283 TEAOH : 310 HF : 4089 H_2O : 4607 C_2H_5OH
(base mássica)

11,6 % SiO_2 : 0,8 % Al_2O_3 : 17,7 % TEAOH: 2,4 % HF: 31,7 % H_2O : 35,7 % C_2H_5OH
(porcentagem mássica)

Sabendo que a porcentagem de etanol formado na mistura é, aproximadamente, igual a 35,7 % em massa e que no experimento A3 houve uma

redução mássica de 28 % durante o envelhecimento, conclui-se que não se obteve uma completa evaporação do etanol. Esse resultado remete a se pensar que o etanol ainda presente na mistura reacional agiu, possivelmente, como uma espécie “inibidora da reação” alterando a composição da mistura.

Figura 34 – Equação global da hidrólise do TEOS: em cada etapa é consumido um mol de água e formado um mol etanol.



Para que essa ideia fosse verificada, foram realizados os experimentos F1 e F2 com tempos de cristalização de dois e três dias, em reator fechado para que se perdesse o mínimo possível de etanol formado no sistema. Foram aplicadas duas temperaturas diferentes durante o envelhecimento a fim de observar alguma mudança sobre esse sistema (**Tabela 15**).

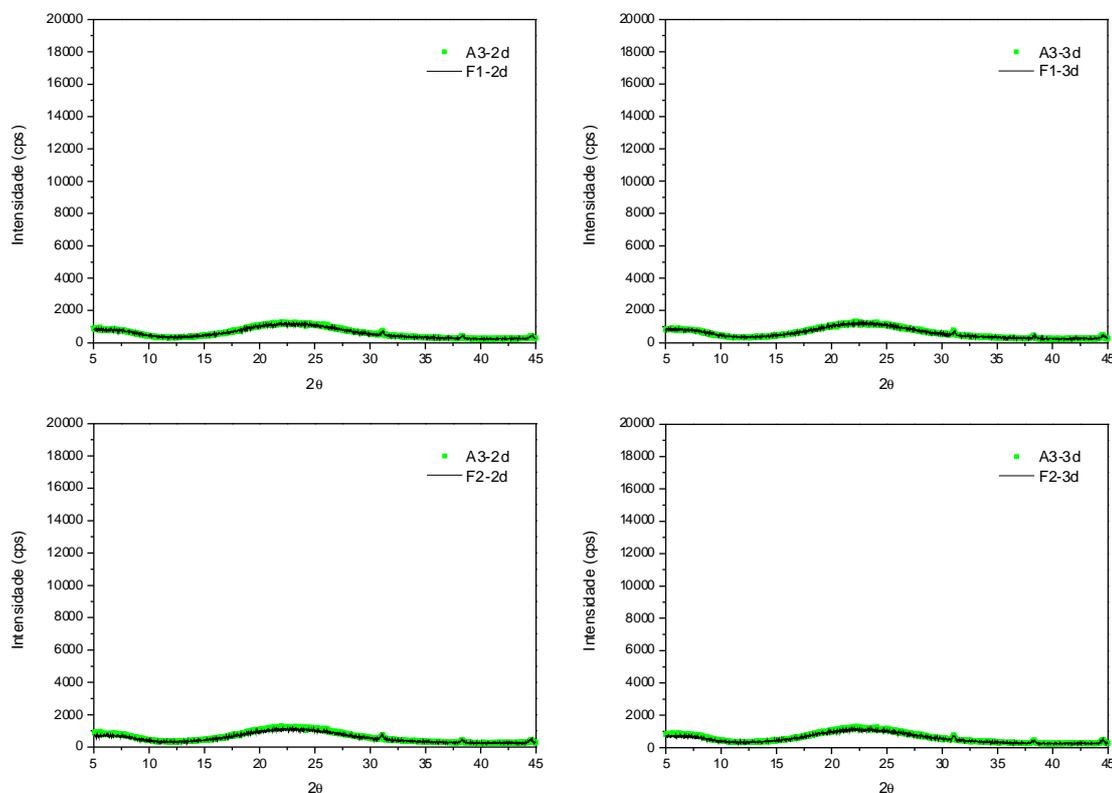
Tabela 15 – Experimentos em sistema fechado (F1 e F2) com iguais parâmetros: tempo de envelhecimento (20 horas) e ausência ventilação forçada.

Experimento/Amostra	Temperatura média de envelhecimento (°C)	Redução de massa durante o envelhecimento, em % (RME)	Formação da fase Beta
F1-2d	28	20 ^a	Não
F1-3d	28	20 ^a	Não
F2-2d	48	8 ^a	Não
F2-3d	48	8 ^a	Não

^a há redução de massa mesmo em sistema fechado (F) pois para que o HF fosse adicionado foi necessário abrir o reator de vidro e transferir a mistura (contendo TEOH, água, Al dissolvido, TEOS e etanol) do seu interior para um béquer plástico, não sendo possível evitar evaporação de etanol e água além da perda de massa por transferência.

Como pode ser observado na **Figura 35**, as amostras F1-2d, F1-3d, F2-2d e F2-3d não formaram material cristalino, reproduzindo difratogramas semelhantes aos do experimento A3. Estes resultados reforçam a ideia de que a redução de massa, durante o envelhecimento, inferior à massa de etanol formado durante a hidrólise do TEOS altera a composição da mistura reacional e impossibilita a formação da zeólita Beta (**Tabela 14**).

Figura 35 – Difratomogramas de Raios X comparativos entre amostras do experimento A3 e as amostras pertencentes aos experimentos em sistema fechado (F1 e F2) sintetizadas com vinte horas de envelhecimento.



cps: contagem por segundo.

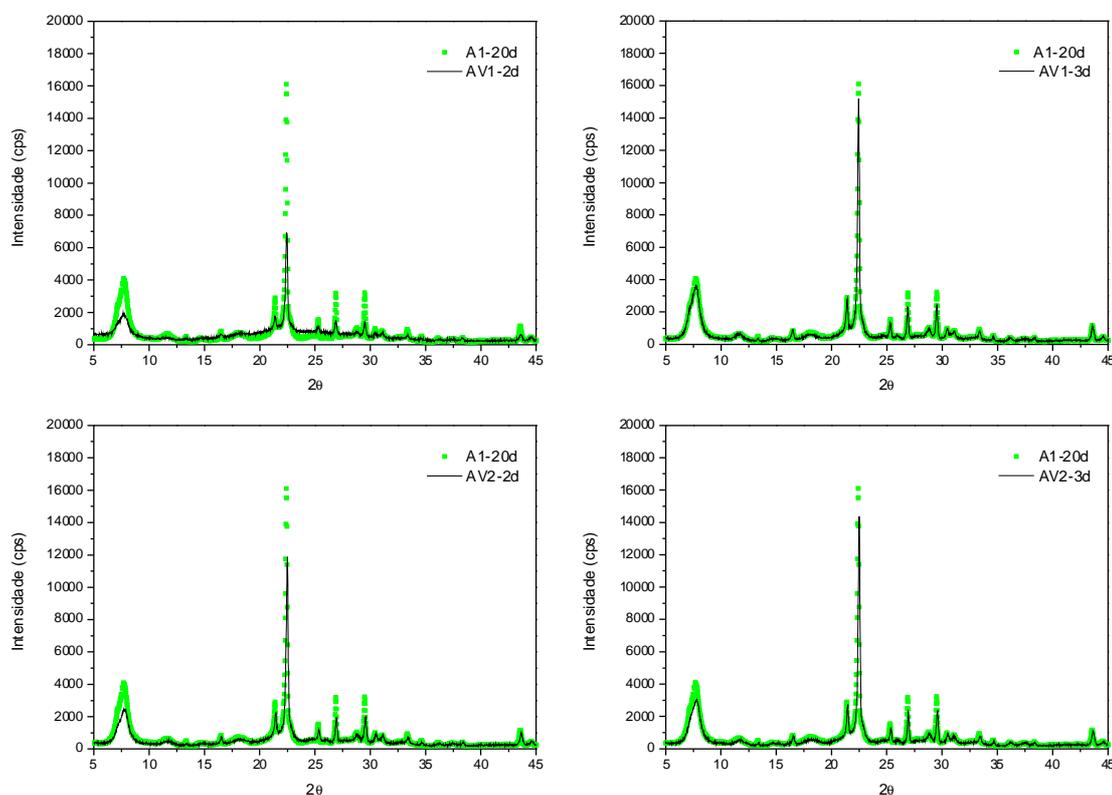
Com a finalidade de oferecer um meio reacional mais controlado para a ocorrência da hidrólise do TEOS e, por consequência, aumentar a reprodutibilidade da síntese da zeólita Beta a partir de sistema de envelhecimento aberto, novos experimentos foram preparados. Estes foram realizados com aplicação de ventilação forçada, controle de temperatura e controle de redução de massa da mistura reacional (aproximadamente 50 %). A **Tabela 16** apresenta os experimentos AV1, AV2, AV3 e AV4.

Tabela 16 – Experimentos AV1, AV2, AV3 e AV4 com iguais parâmetros: sistema aberto (A) e presença de ventilação forçada (V).

Experimento/ Amostra	Tempo de envelhecimento (horas)	Temperatura de envelhecimento média (°C)	Redução de massa durante o envelhecimento, em % (RME)	Formação da fase Beta
AV1-2d	2	31	50	Sim
AV1-3d	2	31	50	Sim
AV2-2d	1,5	38	51	Sim
AV2-3d	1,5	38	51	Sim
AV3-2d	1	45	52	Sim
AV3-3d	1	45	52	Sim
AV4-2d	0,75	48	50	Sim
AV4-3d	0,75	48	50	Sim

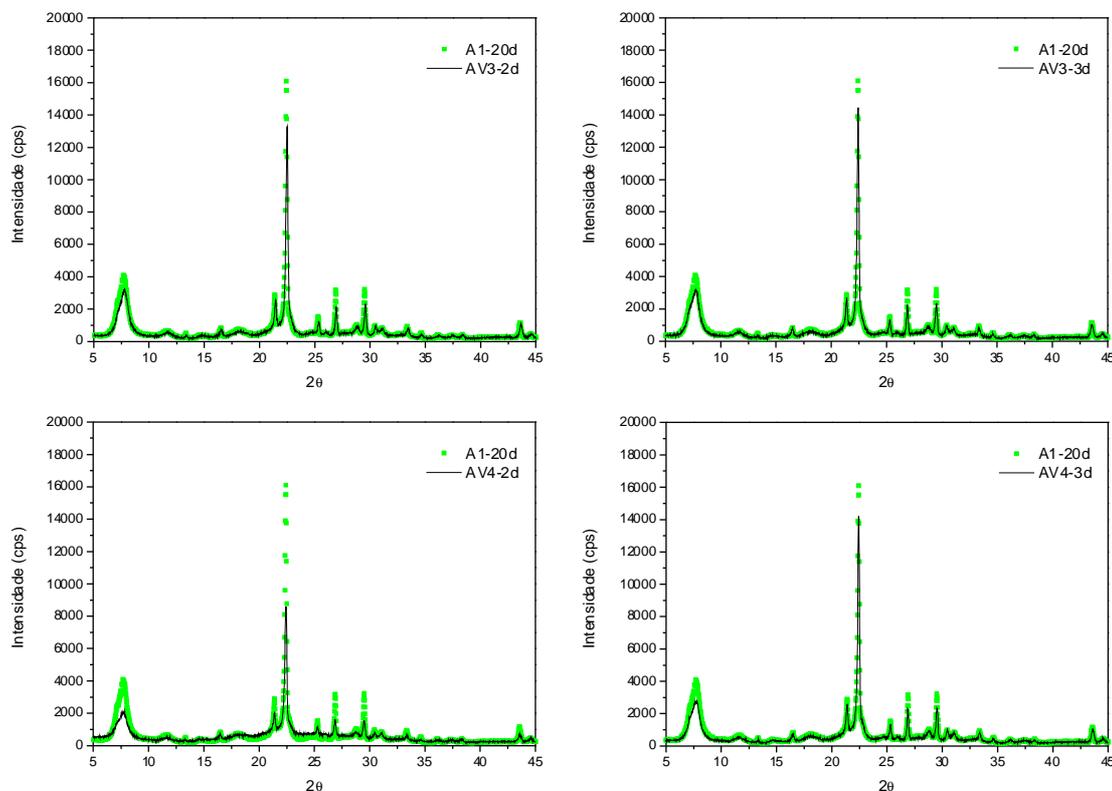
A **Figura 36** e a **Figura 37** apresentam os difratogramas de Raios X pertencentes às amostras apresentadas na **Tabela 16** em que se observa a formação da fase Beta em todas as amostras. Esse resultado confirma que a perda de cerca de 50% de massa de mistura reacional durante o envelhecimento é de grande importância para que ocorra a formação do material. A cristalinidade relativa destas amostras é apresentada pela **Tabela 17**.

Figura 36 – Difratogramas de Raios X comparativos entre a amostra padrão e as amostras pertencentes aos experimentos AV1 e AV2 sintetizadas com tempos de cristalização de 2 e 3 dias.



cps: contagem por segundo.

Figura 37 – Difratogramas de Raios X comparativos entre a amostra padrão e as amostras pertencentes aos experimentos AV3 e AV4 sintetizadas com tempos de cristalização de 2 e 3 dias.



cps: contagem por segundo.

Tabela 17 – Cristalinidade relativa e demais condições de síntese para as amostras dos experimentos AV1, AV2, AV3 e AV4 com iguais parâmetros: sistema aberto (A) e presença de ventilação forçada (V).

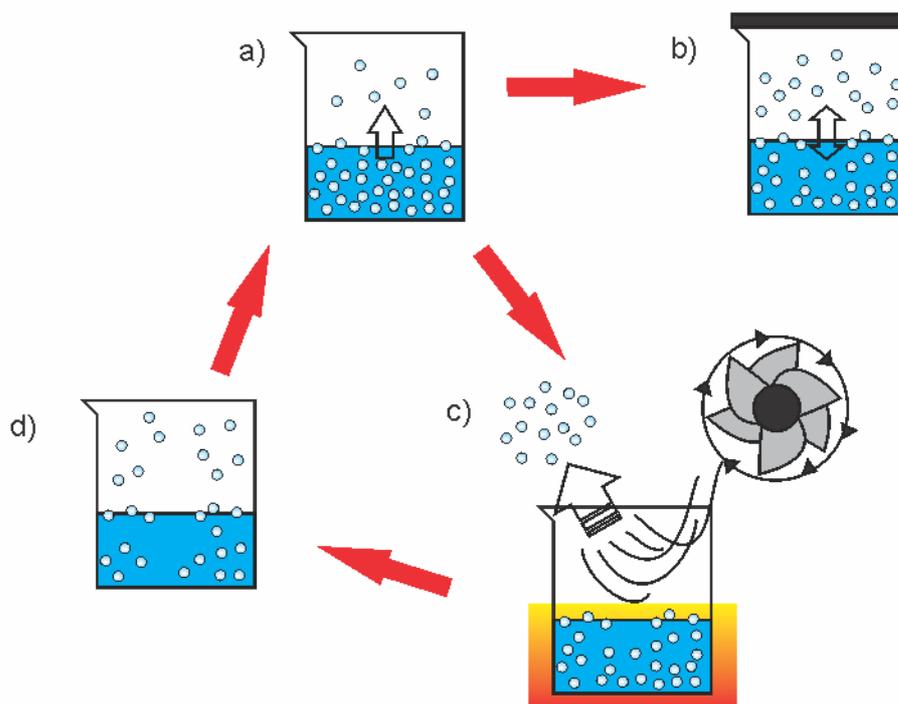
Experimento/ Amostra	Tempo de envelhecimento (horas)	Temperatura de envelhecimento média (°C)	Redução de massa durante o envelhecimento, em % (RME)	Cristalinidade Relativa (CR%)
AV1-2d	2	31	50	43
AV1-3d	2	31	50	94
AV2-2d	1,5	38	51	74
AV2-3d	1,5	38	51	89
AV3-2d	1	45	52	83
AV3-3d	1	45	52	90
AV4-2d	0,75	48	51	53
AV4-3d	0,75	48	51	88

À medida que o etanol é evaporado durante a hidrólise do TEOS (**Figura 34**) ocorre um aumento na velocidade da reação para formação de mais etanol como se fosse um deslocamento de equilíbrio e, conseqüentemente, novas ligações $\equiv \text{Si} - \text{O} -$ são formadas seja na forma $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ ou $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ [64].

Como pode ser observado na **Tabela 16**, o sistema aberto com ventilação e auxílio de temperaturas maiores reduziu em mais de vinte e cinco vezes

(experimentos AV1 a AV4) o tempo de envelhecimento da mistura que era inicialmente de vinte horas em A1, aumentando a velocidade de hidrólise do TEOS no sistema. Isto ocorreu porque a ventilação e o aumento de temperatura facilitaram a evaporação do etanol, a primeira por criar correntes de convecção sobre o sistema e o segundo por aumentar a taxa de vaporização do álcool. Deste modo, o etanol liberado pela mistura, que entraria em equilíbrio líquido/vapor, em caso de sistema fechado, não estabelece tal equilíbrio em sistema aberto, fazendo com que mais etanol seja formado e liberado durante a hidrólise. A **Figura 38** exemplifica a situação proposta.

Figura 38 – A mistura libera parte do etanol formado pela hidrólise do TEOS na forma de vapor (a); este vapor, que entraria em equilíbrio líquido/vapor em caso de sistema fechado (b), é expulso pelas correntes de convecção criadas pela ventilação e/ou constantemente vaporizado pelo calor aplicado ao sistema (c), fazendo com que mais álcool seja vaporizado (d) e com que haja o aumento na velocidade da hidrólise facilitando geração de mais etanol (a), até sua máxima evaporação completando a reação e tempos menores.



As bolinhas representam o etanol em solução e na forma de vapor.
O retângulo de cor alaranjada representa a aplicação de calor ao sistema.
Observação: o sistema está sob constante ventilação forçada e/ou aplicação de calor.

Por hipótese, dos 50 % de massa, em média, reduzidos da mistura reacional durante o envelhecimento, aproximadamente, 35,7 % são correspondentes ao etanol e 14,3 % à água, ambos evaporados simultaneamente do sistema. Conseqüentemente, pode-se afirmar que o sistema sofreu uma alteração em sua

composição durante o envelhecimento. Calculando em base molar, a mistura reacional de composição inicial de 25 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 15,5 TEAOH : 15,7 HF: 227 H₂O : 100 C₂H₅OH, teria de composição molar final, hipotética de, aproximadamente, 25 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 15,5 TEAOH : 15,7 HF: 125 H₂O, ou seja, houve redução de 45 % (em base molar) de água e total do etanol.

Diante do exposto, o experimento com sistema de envelhecimento aberto (A), ventilação forçada (V), redução de massa durante o envelhecimento próxima a 50 % (**Tabela 18**) foi proposto. Porém, neste experimento houve reposição (R) de 35,7 % de etanol, em massa, evaporado (experimento denominado AVR), para verificação se a alteração apenas da água na composição da mistura influenciaria na formação da fase zeolítica.

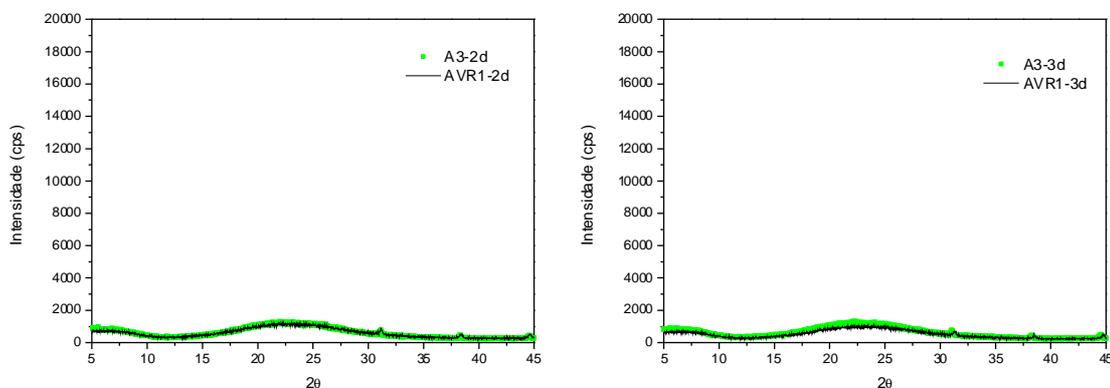
Tabela 18 – Experimento AVR1 de parâmetros: sistema aberto (A), presença de ventilação forçada (V) e reposição do etanol evaporado (R).

Experimento/ Amostra	Tempo de envelhecimento (horas)	Temperatura de envelhecimento média (°C)	Redução de massa durante o envelhecimento, em % (RME)
AVR1-2d	2	37	18 ^a
AVR1-3d	2	37	18 ^a

^a Este experimento atingiu uma perda em massa de 50 % durante o envelhecimento, porém, devido à reposição do etanol evaporado (35,7 %), considera-se a perda de massa com a adição de mais álcool. A redução de massa durante o envelhecimento deveria ser 14,3 %, porém novas perdas de massa devido à alta volatilidade do etanol são inevitáveis, como pôde ser observado nos experimentos fechados (F1 e F2).

A **Figura 39** apresenta os difratogramas das amostras AVR1-2d e AVR1-3d onde pode-se observar que não houve formação da estrutura Beta, como foi observado nos difratogramas do experimento A3. Com este resultado, é possível afirmar que a água não é responsável por exercer influência no meio reacional da síntese, mas sim a presença do etanol.

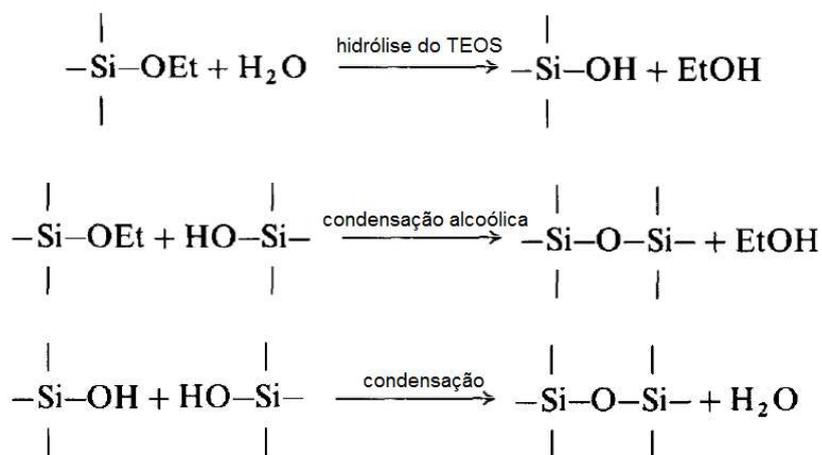
Figura 39 – Difratogramas de Raios X comparativos entre amostras do experimento A3 e as amostras pertencentes ao experimento feito em sistema aberto na presença de ventilação forçada com reposição de etanol (AVR1).



cps: contagem por segundo.

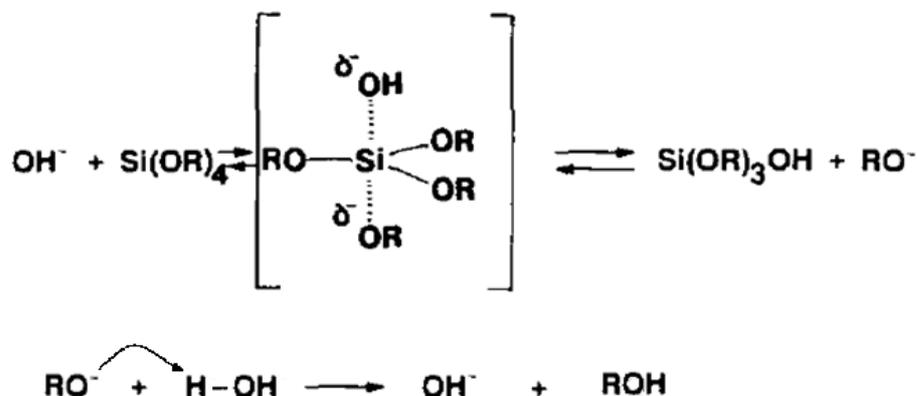
Uma possível explicação da interferência do etanol não seria, necessariamente, a sua presença, mas sim a do grupo o qual ele é originado (o grupo etila), pois a evaporação do etanol é um indicativo da ocorrência da hidrólise do TEOS. Quanto mais etanol é evaporado mais rápida é a reação de hidrólise do TEOS facilitando a formação dos precursores do material cristalino (**Figura 40**). O grupo alquila do TEOS é eliminado na forma de etanol, durante a hidrólise, por meio de uma substituição nucleofílica (mecanismo SN2) [65], como pode ser observado na **Figura 41**.

Figura 40 – Tipos de produtos formados a partir hidrólise do TEOS.



Fonte: Ref. [64] modificada.

Figura 41 – Mecanismo SN2 da hidrólise genérica para ortosilicatos de tetra-alkila com catalisador básico (ataque nucleofílico dos íons hidróxido). A letra R pode representar o grupo etila para esta situação.



Fonte: Ref. [65] modificada.

Nesta reação, a presença dos grupos etila dificulta o mecanismo SN2 por impedimento estérico, de forma que quanto menos substituído estiver o TEOS, mais facilmente sairão os demais grupos e mais ligações $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ poderão ser formadas. Em contrapartida, a presença do álcool no meio reacional diminui a velocidade da reação fazendo com que o sistema fechado não converta quantidades expressivas de TEOS pelo mecanismo SN2, por consequência, dificulta a polimerização [65].

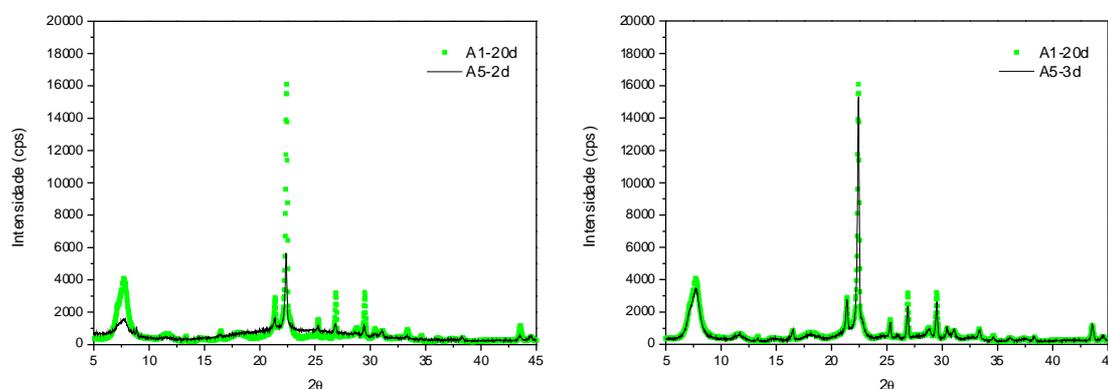
A redução de massa durante o envelhecimento foi considerado o fator de reprodutibilidade da síntese, e aliado a este fator, o aumento da temperatura de envelhecimento aumentou a taxa de evaporação do etanol proporcionando a diminuição do tempo de envelhecimento (**Tabela 16**). Ou seja, para temperaturas superiores a 45 °C torna-se desnecessária a utilização de ventilação forçada, podendo ser eliminada esta variável. Autores como Taborda [16,66], Kadgaonkar [67] e seus respectivos colaboradores também controlam a reprodutibilidade de seus experimentos acompanhando a perda de massa durante a hidrólise.

Por este motivo, o experimento A5 em sistema aberto, aplicando uma temperatura de envelhecimento próxima de 50 °C, na ausência de ventilação, 50 % de redução de massa durante o envelhecimento e cristalização de dois e três dias foi feito para padronização de futuros experimentos com mesmas proporções molares e reagentes utilizados. A **Tabela 19** apresenta os dados experimentais.

Tabela 19 – Experimento A5 de parâmetros: sistema aberto (A) e ausência de ventilação forçada.

Experimento/ Amostra	Tempo de envelhecimento (horas)	Temperatura de envelhecimento média (°C)	Redução de massa durante o envelhecimento, em % (RME)
A5-2d	2	48	50
A5-3d	2	48	50

Os difratogramas de Raios X das amostras A5-2d e A5-3d da **Figura 42** mostram que houve formação da zeólita Beta em ambas, porém apresentando cristalinidades diferentes (**Tabela 20**). Destaque para amostra A5-2d que apresentou pequena contaminação, possivelmente, pela estrutura Mordenita, apresentando um pico característico desta fase em $8,6^\circ$ (2θ). Este pico não está presente na amostra A5-3d originada da mesma mistura reacional, indicando ser apenas uma contaminação pontual dentre vários experimentos e que provavelmente não se repetirá com grande frequência.

Figura 42 – Difratogramas de Raios X comparativos entre a amostra padrão e as amostras pertencentes ao experimento A5 (A5-2d e A5-3d) sintetizadas com 2 horas de envelhecimento a temperatura de 48°C .

cps: contagem por segundo.

Tabela 20 – Cristalinidade relativa para as amostras do experimento A5 (A5-2d e A5-3d) sintetizadas com 2 horas de envelhecimento a temperatura de 48°C .

Experimento/Amostra	Cristalinidade Relativa (CR%)
A5-2d	35
A5-3d	95

As Figuras a seguir (**Figura 43**, **Figura 44** e **Figura 45**) apresentam as micrografias eletrônicas de varredura obtidos para as amostras sintetizadas. Pode-se observar um padrão de crescimento dos cristais em função do tempo de cristalização. Como foi abordada anteriormente, a presença dos íons fluoreto induz a

formação de uma quantidade menor de núcleos devido a força básica inferior em relação ao hidróxido de sódio no gel, de forma a aumentar o tamanho dos cristais.

Figura 43 – Micrografias obtidas por MEV de amostras em que foi formada a estrutura Beta: A1-20d, A2-5d, A2-10d, A2-15d, A2-20d e A4-2d.

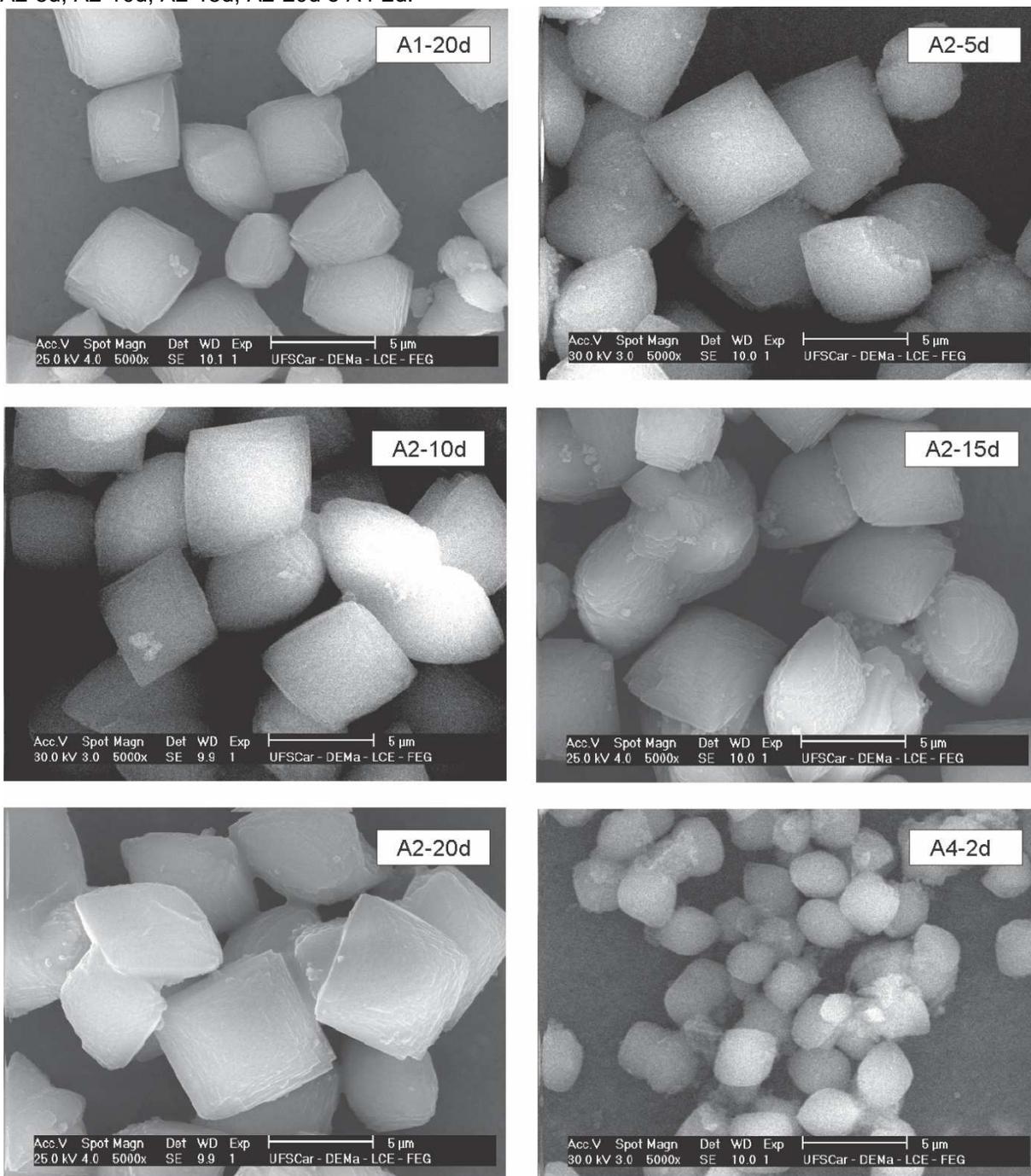


Figura 44 – Micrografias obtidas por MEV de amostras onde foi formada a estrutura Beta: A2-3d, A4-4d, AV1-2d, AV1-3d, AV2-2d 3 AV2-3d.

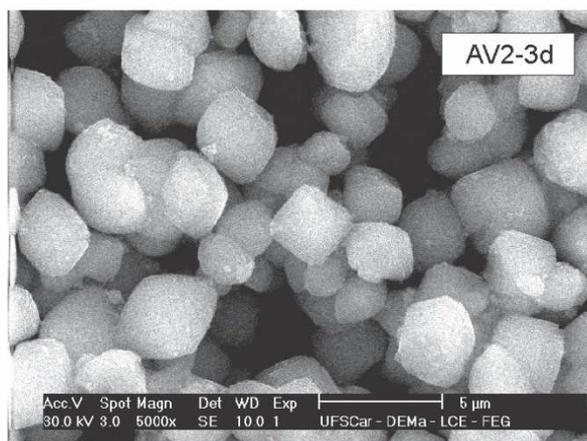
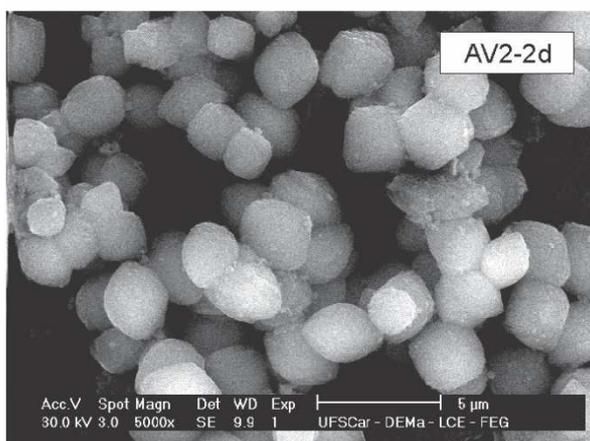
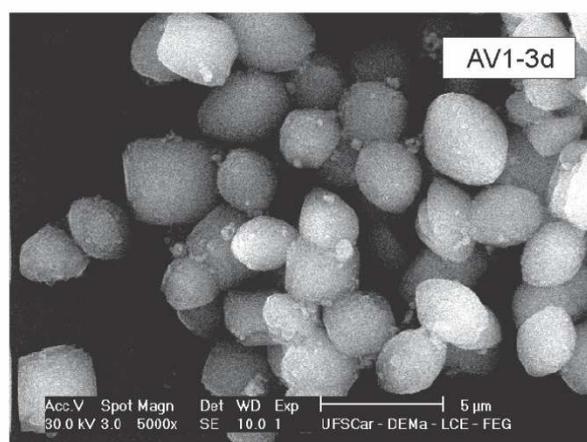
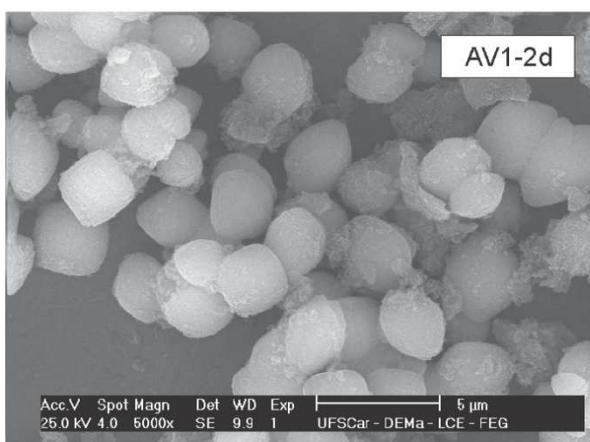
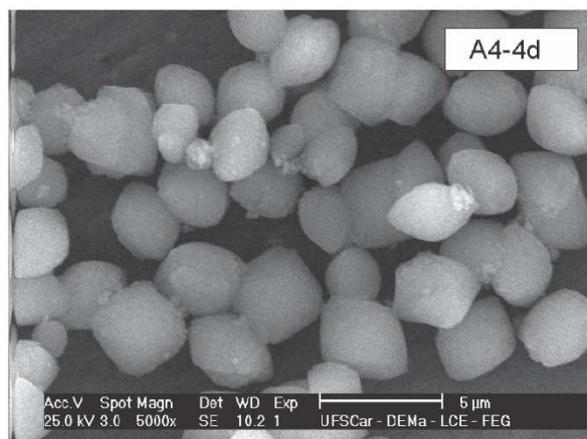
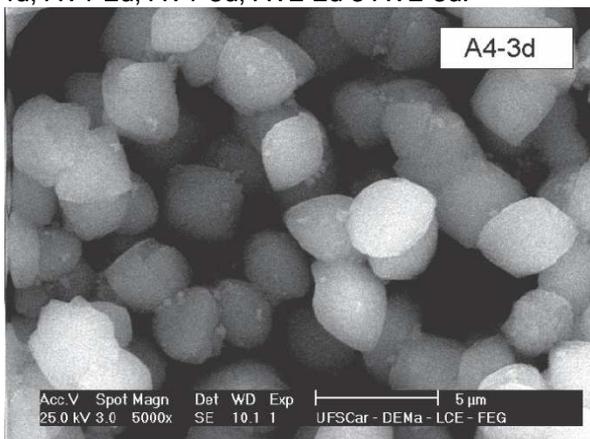
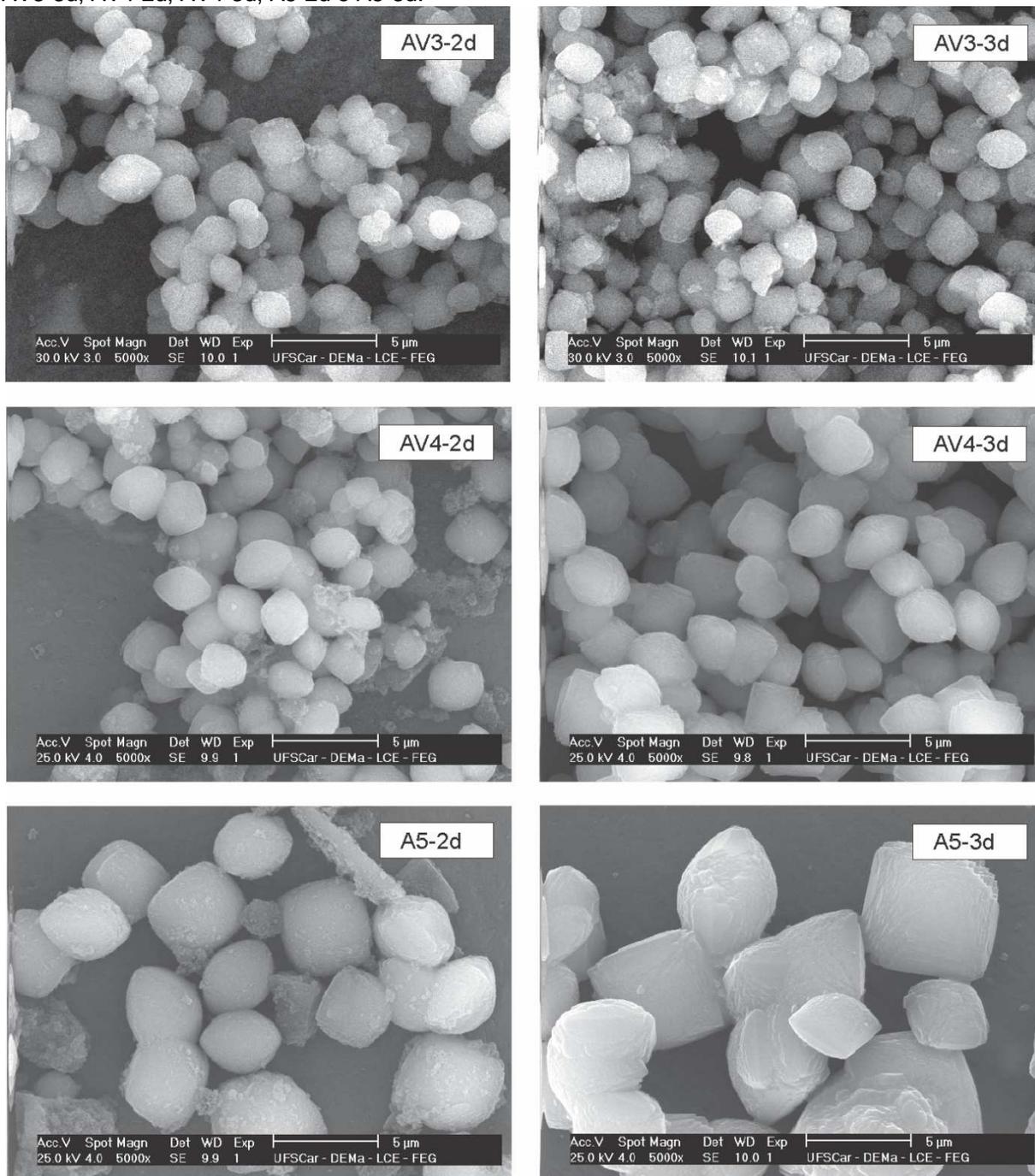
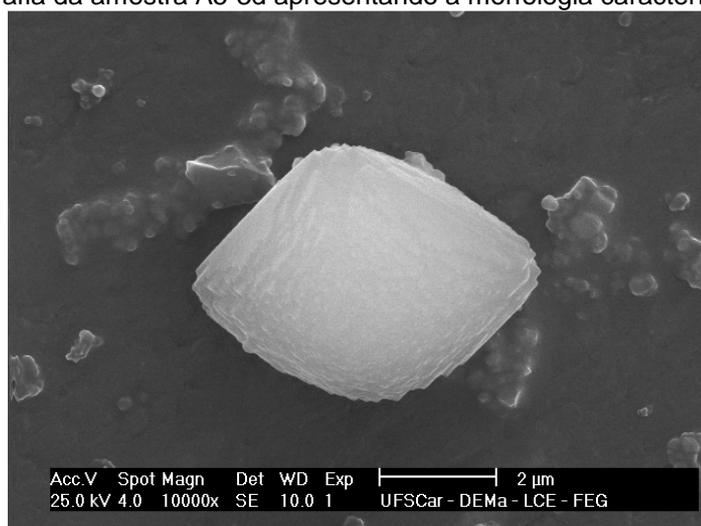


Figura 45 – Micrografias obtidas por MEV de amostras onde foi formada a estrutura Beta: AV3-2d, AV3-3d, AV4-2d, AV4-3d, A5-2d e A5-3d.



A maioria dos cristais apresenta morfologia típica da zeólita Beta, ou seja, monocristal bipiramidal quadrático, truncado, com saliências irregulares [46,51] (Figura 23). A Figura 46 apresenta um cristal de morfologia característica.

Figura 46 – Micrografia da amostra A5-3d apresentando a morfologia característica da zeólita Beta.



A **Tabela 21** apresenta o tamanho médio dos cristais determinados de acordo com o procedimento apresentado na seção 4.3.1. além de algumas variáveis para comparação.

Tabela 21 – Tamanho médio dos cristais obtidos das amostras que apresentaram a fase Beta e alguns parâmetros para comparação.

Experimento/ Amostra	Tempo de envelhecimento (horas)	Temperatura de envelhecimento (°C)	Redução de massa durante o envelhecimento, em % (RME)	Tamanho médio dos cristais (µm) e desvio padrão
A1-20d	20	nd ^a	48	5,0 ± 0,7
A2-5d	20	nd	46	5,6 ± 0,5
A2-10d	20	nd	46	5,4 ± 0,6
A2-15d	20	nd	46	5,7 ± 0,8
A2-20d	20	nd	46	5,7 ± 0,6
A4-2d	20	nd	49	2,6 ± 0,2
A4-3d	20	nd	49	2,9 ± 0,3
A4-4d	20	nd	49	2,8 ± 0,4
AV1-2d	2	31	50	2,7 ± 0,3
AV1-3d	2	31	50	3,3 ± 0,7
AV2-2d	1,5	38	51	2,3 ± 0,4
AV2-3d	1,5	38	51	2,9 ± 0,6
AV3-2d	1	45	52	2,0 ± 0,4
AV3-3d	1	45	52	1,9 ± 0,3
AV4-2d	0,75	48	51	2,2 ± 0,3
AV4-3d	0,75	48	51	2,8 ± 0,5
A5-2d	2	48	50	3,6 ± 0,5
A5-3d	2	48	50	6,2 ± 1,3

^a Temperatura ambiente não determinada.

Pode ser observado que em amostras do experimento A2 não há crescimento significativo dos cristais do material em tempos de cristalização

superiores a cinco dias, pois estes materiais apresentam tamanhos médios de cristal iguais quando são analisados juntamente com seus respectivos desvios padrão.

Para experimentos com tempos de cristalização inferiores a cinco dias (exceto para o experimento AV3) observa-se claramente, em função do aumento deste tempo, o crescimento dos cristais e o aumento da variação de seus tamanhos, ou seja, quanto maior o desvio padrão, menos homogêneo é o material com relação aos tamanhos de cristal.

Mesmo variando temperatura de envelhecimento obteve-se difratogramas, cristalinidades e hábitos cristalinos semelhantes, principalmente em A2, AV1, AV2 e AV4, para amostras com tempo de cristalização de três dias, como observado nas microscopias. Estes resultados indicam boa reprodutibilidade dos experimentos mesmo a temperaturas de envelhecimento variadas (31 a 48 °C).

Além destas similaridades, o teor de alumínio sofre pouca variação de um experimento para outro, como mostra a **Tabela 22**, indicando pouca ou nenhuma influência da temperatura de envelhecimento na composição final do material.

Tabela 22 – Razão Si/Al e teor molar de Alumínio e alguns parâmetros para comparação para amostras que apresentaram formação da fase Beta.

Experimento/ Amostra	Tempo de envelhecimento (horas)	Temperatura de envelhecimento (°C)	Razão Si/Al ^a	Teor molar (%) de Alumínio no material ^b
A1-20d	20	nd ^c	10,7	8,5
A2-5d	20	nd	11,6	7,9
A2-10d	20	nd	11,2	8,2
A2-15d	20	nd	11,0	8,3
A2-20d	20	nd	11,1	8,2
A4-2d	20	nd	11,5	8,0
A4-3d	20	nd	10,7	8,5
A4-4d	20	nd	10,8	8,5
AV1-2d	2	31	12,5	7,4
AV1-3d	2	31	11,3	8,2
AV2-2d	1,5	38	12,8	7,3
AV2-3d	1,5	38	11,3	8,1
AV3-2d	1	45	10,6	8,6
AV3-3d	1	45	10,3	8,9
AV4-2d	0,75	48	11,8	7,8
AV4-3d	0,75	48	10,9	8,4
A5-2d	2	48	11,9	7,8
A5-3d	2	48	11,0	8,3

^a Determinada por EDS.

^b Calculado como: teor de Al = $[Al/(Al+Si)] \cdot 100$, determinado por EDS.

^c Temperatura ambiente não determinada.

Ainda observando a **Tabela 22**, percebe-se que todos os materiais têm tendência a diminuir o teor de silício da rede cristalina conforme aumenta o tempo de cristalização, tendendo, na maioria dos casos, a uma razão Si/Al menor que a razão inicial do gel (12,5).

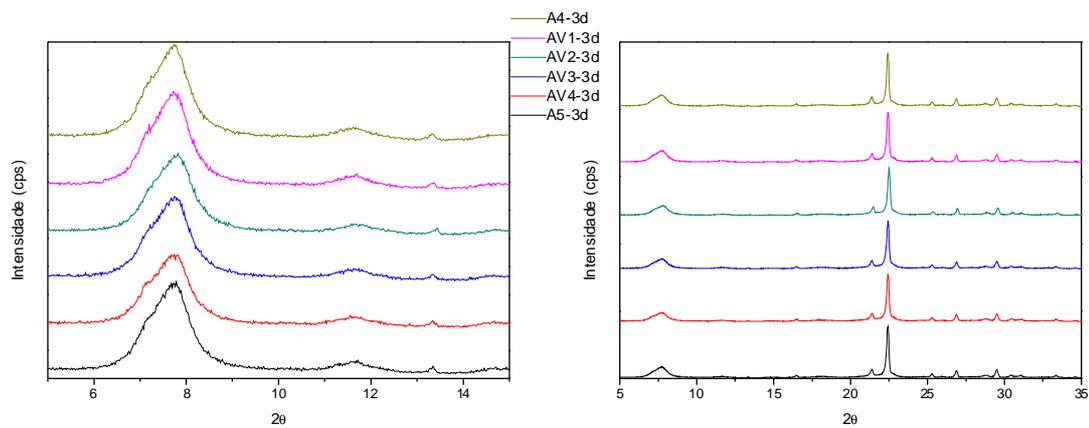
O rendimento de sólido obtido em cada experimento, incluindo dos que não formaram a zeólita Beta, é apresentado na **Tabela 23**. A maioria dos experimentos apresentou rendimento ligeiramente superior em relação ao rendimento teórico. Isto porque, no cálculo teórico, considerou-se o material sólido formado apenas pelos aluminossilicatos, desprezando a água adsorvida no material e direcionador não removido, componentes ainda presentes nas amostras, pois não foram calcinadas. Apenas o experimento AVR1 apresenta valores fora do padrão pelo fato de ter alterado a composição da mistura pela reposição de etanol.

Tabela 23 – Rendimento teórico de sólido dos experimentos e cálculo teórico de rendimento em base úmida e base seca.

Experimento	Rendimento em base úmida (RBU%)	Rendimento em base seca (RBS%)	Formação da fase Beta
Teórico	13	22	-
A1	13	21	Sim
A2	14	23	Sim
A3	14	23	Não
A4	14	24	Sim
F1	14	22	Não
F2	14	24	Não
AV1	14	24	Sim
AV2	14	24	Sim
AV3	13	22	Sim
AV4	14	23	Sim
AVR1	11	15	Não
A5	15	24	Sim

Pela comparação entre os difratogramas de Raios X da **Figura 47** e da **Figura 21** observa-se, qualitativamente, que em todas as amostras há uma proporção do polimorfo B entre 50 a 60% (0,5 e 0,6). A conclusão foi obtida observando o pico localizado na região entre 5 e 10° (2 θ) e a similaridade entre picos de cada difratograma.

Figura 47 – Difratogramas de Raios X de todas as amostras em que se obteve a fase BEA em três dias de cristalização: intervalos de 5 a 15° e 5 a 35° (2θ).



cps: contagem por segundo.

6. CONCLUSÕES

A princípio, este trabalho tinha o intuito que a zeólita Beta de cristais micrométricos fosse obtida, sem grandes dificuldades em uma primeira etapa, para que fosse, em uma segunda etapa, utilizada como suporte para produção de catalisadores bifuncionais visando a isomerização de alcanos lineares. Porém, surgiram contratempos para a reprodução da síntese, fazendo com que o foco do trabalho fosse voltado para o domínio da síntese do material.

Foram observados os comportamentos de redução de massa durante o envelhecimento para as amostras sintetizadas inicialmente e notou-se que com uma redução de massa da mistura reacional de 50 % foi possível sintetizar a zeólita Beta. Esta redução de massa foi composta, principalmente, por evaporação do etanol pelo sistema.

Observou-se também que a aplicação de ventilação forçada e/ou aumento da temperatura facilitaram a evaporação do álcool durante o período de envelhecimento. Com esta maior taxa de evaporação do etanol, foi evidenciado o aumento na velocidade da hidrólise do TEOS, pois o tempo de hidrólise foi reduzido em até vinte vezes. Portanto, a presença do etanol no meio reacional dificulta a hidrólise do TEOS e também a formação da zeólita Beta.

Foram obtidos cristais da zeólita Beta com tamanhos variando de 2 a 6 μm . Os parâmetros de envelhecimento, aplicação de ventilação forçada e aumento da temperatura, não influenciaram diretamente no crescimento dos cristais como o tempo de cristalização.

A zeólita Beta na presença de íons fluoreto foi formada em apenas dois dias de cristalização. Este tempo é consideravelmente reduzido em comparação a tempos relatados na literatura (os quais variam de seis a vinte dias) quando se utiliza este íon como agente mineralizante.

Na presença ou ausência de ventilação forçada, em temperaturas que estejam entre 30 e 50 $^{\circ}\text{C}$ e a redução de massa, em torno de 50 %, durante o envelhecimento, são parâmetros suficientes para formação da zeólita Beta com reprodutibilidade de resultados.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros:

- a) Estudo da síntese da zeólita Beta na presença de íons fluoreto em outras razões Si/Al (por exemplo, 8 e 25), utilizando as melhores condições de síntese deste trabalho além da mesma razão H_2O/SiO_2 . Este estudo verificará se há redução do tempo de cristalização para estas outras razões em comparação a tempos relatados na literatura.
- b) Identificação de outros valores de RME para obtenção da zeólita Beta para misturas reacionais contendo outras razões Si/Al, visando melhores reduções do tempo de cristalização e variações no tamanho dos cristais.
- c) Estudo da variação das razões F^-/SiO_2 e H_2O/SiO_2 para verificação de sua influência no tamanho dos cristais sintetizados e o tempo de cristalização.
- d) Melhor compreensão sobre a influência do etanol para formação da zeólita Beta utilizando a técnica de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

8. REFERÊNCIAS

1. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Portaria ANP nº 309/2001, Regulamento Técnico nº 5/2001**. Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. 2001.
2. LIMA, P. M. **Isomerização do n-hexano sobre catalisadores Pt-Ni suportados na zeólita H-BEA nanocristalina**. 2008. 148 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos-SP. 2008.
3. LIMA, P. M. et al. Isomerization of n-hexane on Pt–Ni catalysts supported on nanocrystalline H-BEA zeolite. **Catalysis Today**, v. 172, p. 195-202, 2011.
4. ALLAIN, J. F. et al. Hydroisomerization of n-hexane over platinum mazzite and platinum mordenite catalysts: kinetics and mechanism. **Applied Catalysis A: General**, v. 152, p. 221-235, 1997.
5. WANG, Z. B. et al. Isomerization of n-heptane over Pt-loaded zeolite β catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 159, p. 119-132, 1997.
6. PHATANASRI, S. et al. Isomerization of n-hexane over platinum ion-exchanged zeolite Beta. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 72, n. 2, p. 281-287, 2000.
7. GOPAL, S.; SMIRNIOTIS, P. G. Factors affecting isomer yield for n-heptane hydroisomerization over as-synthesized and dealuminated zeolite catalysts loaded with platinum. **Journal of Catalysis**, v. 225, p. 278-287, 2004.
8. ROLDÁN, R. et al. Influence of acidity and pore geometry on the product distribution in the hydroisomerization of light paraffins on zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 288, p. 104-115, 2005.
9. SHARMA, S. D.; SINGH, S. Dual functionalities of Beta zeolite: alkylation and isomerization. **American Journal of Chemistry**, v. 2, n. 3, p. 126-130, 2012.
10. CAMBLOR, M. A.; PÉREZ-PARIENTE, J. Crystallization of zeolite beta: effect of Na and K ions. **Zeolites**, v. 11, p. 202-210, 1991.
11. CAMBLOR, M. A.; MIFSUD, A.; PÉREZ-PARIENTE, J. Influence of the synthesis

- conditions on the crystallization of zeolite Beta. **Zeolites**, v. 11, p. 792-797, 1991.
12. CAMBLOR, M. A.; CORMA, A.; VALENCIA, S. Synthesis in fluoride media and characterization of aluminosilicate zeolite beta. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, p. 2137-2145, 1998.
 13. ABRAHAM, A. et al. Influence of framework silicon to aluminium ratio on aluminium coordination and distribution in zeolite Beta investigated by ²⁷Al MAS and ²⁷Al MQ MAS NMR. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 6, p. 3031-3036, 2004.
 14. JON, H. et al. Synthesis and thermal stability of beta zeolite using ammonium fluoride. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 89, p. 88-95, 2006.
 15. LEE, Y. J. et al. Nanocrystalline beta zeolite: An efficient solid acid catalyst for the liquid-phase degradation of high-density polyethylene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 83, p. 160-167, 2008.
 16. TABORDA, F. et al. Synthesis of Al-Si-beta and Ti-Si-beta by the aging-drying method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 150, p. 38-46, 2012.
 17. BRIDGEN, C. T.; WILLIAMS, C. D. The synthesis and characterization of Al-Beta and all-silica Beta formed in fluoride and caustic media. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 100, p. 118-127, 2007.
 18. KIM, D. S. et al. Synthesis of zeolite beta in fluoride media under microwave irradiation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 68, p. 77-82, 2004.
 19. LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.
 20. LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Série Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro-RJ: Série Tecnologia Mineral, CETEM, v. 68, 1995. 35 p.
 21. BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrição Estruturais Cristalinas de Zeólitos. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.
 22. MUMPTON, F. A. La roca mágica: uses of natural zeolites in agriculture and industry. In: **National Academy of Sciences colloquium "Geology, Mineralogy, and Human Welfare"**, 96, 1999. 3463-3471.
 23. SHERMAN, J. D. Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves. In: **National Academy of Sciences colloquium "Geology, Mineralogy,**

- and Human Welfare**", 96, 1999. 3471-3478.
24. WEITKAMP, J. Zeolites and Catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, p. 175-188, 2000.
 25. LIEBAU, F. Ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts: definitions of terms, formula notation, and systematic classification. **Micropore and Mesopore Materials**, v. 58, p. 15-72, 2003.
 26. DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. Zeolite and molecular sieve synthesis. **Chemical Materials**, v. 4, p. 756-768, 1992.
 27. GHOBARKAR, H.; SCHAF, O.; GUTH, U. Zeolites: from kitchen to space. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 27, p. 29-73, 1999.
 28. INTERNACIONAL ZEOLITE ASSOCIATION (IZA). **Structure database**. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>. Acesso em: 3 ago. 2012.
 29. CORMA, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 216, p. 298-312, 2003.
 30. DI RENZO, F.; FAJULA, F. Introduction to molecular sieves: trends of evolution of zeolite community. In: CEJKA, J.; VAN BEKKUN, H. **Zeolites and ordered mesoporous materials: progress and prospects**. Praga: Elsevier B. V., v. 157, 2005. Cap. 1, p. 1-12.
 31. LIU, Z.; WANG, Y.; XIE, Z. Thoughts on the future development of zeolitic catalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 33, n. 1, p. 22-38, 2012.
 32. MCCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C. Zeolite structures. In: CEJKA, J.; VAN BEKKUN, H. **Zeolites and ordered mesoporous materials: progress and prospects**. Praga: Elsevier B. V., v. 157, 2005. Cap. 3, p. 41-64.
 33. GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos: um nanomundo a serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. 221 p.
 34. CARDOSO, D. **Introdução à catálise heterogênea**. 1ª Edição. ed. São Carlos: Gráfica da Universidade de São Carlos, 1987. 216 p.
 35. MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 358-364, 2006.
 36. SMART, L.; MOORE, E. A. **Solid state chemistry: an introduction**. London:

- CRC, Taylor & Francis, 2005. 507 p. p.
37. CUBILLAS, P.; ANDERSON, M. W. Synthesis mechanism: crystal growth and nucleation. In: CEJKA, J.; CORMA, A.; ZONES, S. **Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications**. Mörlenbach: Wiley-VCH, v. 1, 2010. Cap. 1, p. 1-56.
 38. CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. **Micropore and Mesopore Materials**, v. 82, p. 1-78, 2005.
 39. CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. **Chemical Reviews**, v. 103, p. 663-701, 2003.
 40. YU, J. Synthesis of zeolites. In: CEJKA, J., et al. **Introduction to zeolite: science and practice**. Praga: Elsevier B. V., v. 168, 2007. Cap. 3, p. 39-103.
 41. SZOSTAK, R. **Molecular sieves: principles of synthesis and identification**. Nova Yorque: Van Nostrand Reinhold, 1989. 524 p.
 42. GUTH, J. L.; KESSLER, H. Synthesis of aluminosilicates zeolites and related silica-based materials. In: WEITCAMP, J.; PUPPE, L. **Catalysis and zeolites: fundamentals and applications**. Berlin: Springer, 1999. Cap. 1, p. 1-52.
 43. BURKETT, S. L.; DAVIS, M. E. Mechanism of structure direction in the synthesis of Si-ZSM-5: an investigation by intermolecular ^1H - ^{29}Si CP MAS NMR. **The Journal of physical Chemistry**, v. 87, n. 17, p. 4647-4653, 1994.
 44. DING, L.; ZHENG, Y. Effect of template concentration and gel dilution on crystallization and particle size of zeolite beta in the absence of alkali cations. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 103, p. 94-101, 2007.
 45. DAI, F. Y. et al. In: MURAKAMI; IJIMA. **New developments in zeolite science and technology**. Amsterdam: Elsevier, v. 28, 1986. p. 223.
 46. SUN, J. et al. Synthesis, surface and crystal structure investigation of the large zeolite beta crystal. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 102, p. 242-248, 2007.
 47. QIU, S. et al. Strategies for the synthesis of large zeolite single crystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 21, p. 245-251, 1998.

48. LETHBRIDGE, Z. A. D. et al. Methods for the synthesis of large crystals of silicate zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 79, p. 339-352, 2005.
49. WADLINGER, R. L.; KERR, G. T.; ROSINSKI, E. J. **Catalytic composition of a crystalline zeolite**. 3.308.069, 1967.
50. BÁRCIA, P. S.; SILVA, J. A. C.; RODRIGUES, A. E. Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of BETA zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 79, p. 145-163, 2005.
51. NEWSAN, J. M. et al. Structural characterization of zeolite beta. **Proceedings of The Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences**, Grã Bretanha, v. 420, p. 375-405, 1988.
52. HIGGINS, J. B. et al. The framework topology of zeolite beta. **Zeolites**, v. 8, p. 446-452, 1988.
53. SERRANO, D. P. et al. Crystallization mechanism of all-silica zeolite Beta in fluoride medium. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 46, p. 35-46, 2001.
54. WRIGHT, P. A. et al. Direct observation of defects in zeolite beta. **Journal of American Chemistry Society**, v. 127, p. 494-495, 2005.
55. INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION (IZA). **Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites**. 4ª Edição. ed. Amsterdam, Londres, Nova York, Osforde, Paris, Shannon, Tóquio: Elsevier, 2001.
56. CARVALHO, M. W. N. C. **Efeito do teor de direcionador TEA+ nas propriedades da zeólita Beta**. 2008. 180 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos-SP. 1996.
57. INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION (IZA). **Verified syntheses of zeolitic materials**. 2ª edição. ed. Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tóquio: Elsevier, 2001.
58. BONETTO, L. et al. Optimization of zeolite- β in cracking catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 82, p. 37-50, 1992.
59. ARRIBAS, M. A.; MARTÍNEZ, A. Simultaneous isomerization of n-heptane and saturation of benzene over Pt/Beta catalysts: the influence of zeolite crystal size

- on product selectivity and sulfur resistance. **Catalysis Today**, v. 65, p. 117-122, 2001.
60. SHARMA, P. Hydroisomarization of tetralin on zeolite beta: influence of crystal size. **Science and Technology in Catalysis**, n. 42, p. 219-222, 2003.
61. BREGOLATO, M. et al. Methylation of phenol over high-silica beta zeolite: effect of zeolite acidity and crystal size on catalyst behavior. **Journal of Catalysis**, v. 245, p. 285-300, 2007.
62. PARMENTIER, J. et al. Effect of the zeolite crystal size on the structure and properties of carbon replicas made by nanocasting process. **Carbon**, v. 47, p. 1066-1073, 2009.
63. XIA, Q. -H. et al. Structure, morphology, and catalytic activity of β zeolite synthesized in a fluoride medium for asymmetric hydrogenation. **Journal of Catalysis**, v. 219, p. 74-84, 2003.
64. CIHLAR, J. Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates: effect of pH and catalyst on the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS). **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 70, p. 239-251, 1993.
65. BRINKER, C. J. Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, p. 31-50, 1988.
66. TABORDA, F. et al. Synthesis and characterization of pure silica zeolite beta obtained by an aging–drying method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 143, p. 196-205, 2011.
67. KADGAONKAR, M. D. et al. NCL-7, A novel all silica analog of polymorph B rich member of BEA family: synthesis and characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 101, p. 108-114, 2007.

APÊNDICE A

Planilha de síntese da zeólita Beta utilizada para os cálculos de massa reagentes utilizados.

SÍNTESE DA ZEÓLITA BETA: RAZÃO Si/Al = 12,5								
Proporções molares	Reagentes teóricos	Reagentes reais utilizados	Proporções molares	Massa Molar	Quantidade teórica de reagentes	Teor de reagente (% w/w reagente+água)	Massa de água (g)	Quantidade de reagentes reais
1,00	Al ₂ O ₃	Al	2,00	26,98	53,96	100,00	-54,05	53,96
25,00	SiO ₂	TEOS	25,00	208,33	5.208,25	100,00	-900,75	5.208,25
7,75	(TEA) ₂ O	TEAOH*	15,50	147,26	2.282,56	40,00	3.423,84	5.706,40
15,50	HF	HF*	15,50	20,01	310,09	40,00	465,14	775,23
227,00	H ₂ O	H ₂ O	227,00	18,02	4.089,41	-	1.155,22	1.155,22
Molaridades que devem ser iguais				Massa Total	11.944,27		4.089,41	12.899,07

Massa de Mistura Reacional	Fator de Síntese	Reagentes utilizados	Quantidade de reagentes ou soluções	Massa (g) dos componentes após a	Massa de SiO ₂ +Al ₂ O ₃ (g)
20,00	0,00155	Al	0,084	0,316	2,645
		TEOS	8,075	2,329	
		TEAOH	8,848	7,143	
		HF	1,202		
		H ₂ O	1,791		
		Massa Total	20,000		

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

- ANA: Família da estrutura a qual pertence a zeólita Análcima
- ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- BEA: Família da estrutura a qual pertence a zeólita Beta
- CR%: Cristalinidade relativa em porcentagem
- d_p : Diâmetro de poro
- DRX: Técnica espectrométrica de difração de Raios X
- EDS: Energy Dispersive System – Espectroscopia de Raios X com Sistema de Energia Dispersiva
- FAU: Faujasita, família da estrutura a qual pertence as zeólitas X e Y
- GIS: Gismondina, família da estrutura a qual pertence a zeólita P
- GLP: Gás liquefeito de petróleo
- HF: Ácido fluorídrico
- I_{obs} : Intensidade do pico de difração da amostra
- I_{pad} : Intensidade do pico de difração do padrão
- IZA: International Zeolite Association – Associação Internacional de Zeólitas
- LTA: Linde Type A, família da estrutura a qual pertence a zeólita A
- MEL: Família da estrutura a qual pertence a zeólita ZSM-11
- MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM, em inglês)
- MFI: Família da estrutura a qual pertence a zeólita ZSM-5
- MOR: Família da estrutura a qual pertence a zeólita Mordenita
- MTW: Família da estrutura a qual pertence a zeólita ZSM-12
- NaOH: Hidróxido de sódio
- RBU%: Rendimento em base úmida em porcentagem
- RBS%: Rendimento em base seca em porcentagem
- RME: Redução de massa durante o envelhecimento
- RMN: Técnica Espectroscópica de Ressonância Magnética Nuclear
- SOD: Família da estrutura a qual pertence a zeólita sodalita
- TEAOH: Hidróxido de tetraetilamônio
- TEOS: Ortossilicato de tetraetila
- (H)USY: Ultra stable zeolite Y – Zeólita Faujasita Y ultra estabilizada na forma ácida
- ZSM-X: Zeolite Secony Mobil – Série de zeólitas sintetizadas pela empresa Mobil acompanhada do número da síntese bem sucedida

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ordem crescente de octanagem para os isômeros do n-hexano.	11
Figura 2 – Mecanismo bifuncional da isomerização de n-alcenos.	12
Figura 3 – Quantidades iguais de massa de materiais cristalinos quaisquer contendo mesmos tipos de sítios catalíticos: em (a) um material de cristais menores com maior número de sítios catalíticos do que em (b) um material contendo cristal maior.	13
Figura 4 – Atividade inicial (A_0) dos catalisadores Pt-Ni/HBEA e Pt-Ni/HUSY, com diferentes teores de Pt, ativados a 450 °C durante 30 min.	14
Figura 5 – Tetraedro do tipo TO_4 (T = silício ou alumínio) (a) e uma cadeia de três tetraedros (b) contendo silício, alumínio e respectivos cátions de compensação.	18
Figura 6 – União de quatro tetraedros formando uma unidade de construção secundária, que pode ser representada apenas por linhas indicando as ligações T – O – T (a) e diferentes tipos de unidades de construção secundária (b) em que os vértices da figuras geométricas representam os átomos T.	19
Figura 7 – Cavidade β (Beta) (a), subunidade estrutural formadora das zeólitas sodalita (SOD), A (LTA) e Faujasita (FAU) (b)	19
Figura 8 – Exemplos de poros em zeólitas: em (a) a cavidade β ou também chamada cavidade sodalita, em (b) a cavidade α e em (c) os canais com anéis de 5, 6 e 12 membros da zeólita MFI (ZSM-5).	22
Figura 9 – Sítios ácidos em zeólitas.	24
Figura 10 – Sítio básico em zeólitas.	24
Figura 11 – Tipos de seletividade em peneiras moleculares.	25
Figura 12 – Esquema representativo do processo de síntese de zeólitas mostrando a evolução das taxas de nucleação e crescimento do cristal, bem como a supersaturação em função do tempo.	27
Figura 13 – Síntese hidrotérmica de zeólitas: os materiais amorfos iniciais (contendo ligações Si – O e Al – O) são convertidos por um meio mineralizante (contendo OH^- ou F^-) em produto cristalino (contendo ligações Si – O – Al).	28
Figura 14 – Representação da quantidade de núcleos formados pelo agente mineralizante NaOH (a) e HF (b). Em (a): formação de vários núcleos e com rápido crescimento de cristais pequenos; em (b): formação de menor quantidade de núcleos com crescimento cristalino lento, originando cristais maiores.	31
Figura 15 – Mecanismo do direcionamento de estrutura e crescimento de cristais da zeólita MFI (ZSM-5) com direcionador orgânico nitrogenado.	34
Figura 16 – Curvas de cristalização de três sínteses da zeólita Beta com diferentes razões molares de H_2O/Al_2O_3 : (\blacktriangle) 500, (\blacksquare) 750 e (\blacklozenge) 1130 e iguais razões molares de TEAOH/ SiO_2 (0,21).	35
Figura 17 – Cristalização e transformação de fase de material zeolítico na ausência de direcionador orgânico. Síntese hidrotérmica de composição inicial de Si/Al = 15, $Na_2O/SiO_2 = 0,13$ a 190 °C. Formação inicial de MFI (ZSM-5), em seguida, Mordenita (MOR) e α -Quartzo.	36

- Figura 18** – Estrutura das redes dos polimorfos A e B da zeólita Beta. Os átomos de oxigênio foram omitidos. 39
- Figura 19** – Defeitos gerados na estrutura Beta pelo intercrescimento dos polimorfos A e B. 40
- Figura 20** – Desenho estereográfico e visualização em perspectiva da zeólita Beta vista ao longo dos eixos (a) [010], (b) [100] e (c) [001]. 40
- Figura 21** – Simulações de vários difratogramas de Raios X da zeólita Beta variando a pureza em função do polimorfo B de 0 (100% A) a 1 (100% B). 41
- Figura 22** – Difratograma de Raios X apresentando os picos característicos da zeólita Mordenita, contaminante frequente em sínteses da zeólita Beta. 42
- Figura 23** – Micrografias de transmissão de um mesmo cristalito de zeólita Beta em (a), (b), (c), (d) e (e). Em (f), um esboço do cristal deduzido das visões de (a) a (e). 43
- Figura 24** – Micrografia eletrônica de varredura da zeólita Beta obtida a partir de géis com diferentes frações K/(K+Na): (a) 0; (b) 0,47; (c) 0,75; (d) 1. Escala de 498 nm em (a) e (b) e 1 µm em (c) e (d). 45
- Figura 25** – Micrografia eletrônica de varredura da zeólita Beta obtida a partir de diferentes razões Si/Al: (a) 200; (b) 25; (c) 8. A barra de escala é de 10 µm para (a) e de 1 µm para (b) e (c). 47
- Figura 26** – Micrografia da zeólita Beta sintetizada. 48
- Figura 27** – Micrografia da zeólita Beta sintetizada na presença de fluoreto de amônio. 49
- Figura 28** – Fotos dos materiais aplicados ao sistema de envelhecimento: (a) aberto com aplicação de ventilação forçada e (b) reator utilizado para o sistema fechado. 52
- Figura 29** – Micrografia eletrônica de varredura da zeólita Beta sintetizada exemplificando como foi o método de contorno dos cristais para cálculo do tamanho médio dos cristais de cada amostra. 55
- Figura 30** – Difratograma de Raios X da amostra A1-20d sintetizada com vinte horas de envelhecimento a temperatura ambiente e tempo de cristalização de vinte dias. 57
- Figura 31** – Difratogramas de Raios X comparativos entre a amostra padrão e as amostras pertencentes ao experimento A2 (A2-5d, A2-10d, A2-15d e A2-20d) sintetizadas com vinte horas de envelhecimento a temperatura ambiente em tempos de cristalização variando de 5 a 20 dias. 58
- Figura 32** – Difratogramas de Raios X das amostras pertencentes ao experimento A3 (A3-1d, A3-2d, A3-3d e A3-4d) sintetizadas com vinte horas de envelhecimento a temperatura ambiente em tempos de cristalização variando de 1 a 4 dias. 59
- Figura 33** – Difratogramas de Raios X comparativos entre a amostra padrão e as amostras pertencentes ao experimento A4 (A4-2d, A4-3d e A4-4d) sintetizadas com vinte horas de envelhecimento a temperatura ambiente em tempos de cristalização variando de 2 a 4 dias. 60
- Figura 34** – Equação global da hidrólise do TEOS: em cada etapa é consumido um mol de água e formado um mol etanol. 62
- Figura 35** – Difratogramas de Raios X comparativos entre amostras do experimento A3 e as amostras pertencentes aos experimentos em 63

sistema fechado (F1 e F2) sintetizadas com vinte horas de envelhecimento.

Figura 36 – Difratoogramas de Raios X comparativos entre a amostra padrão e as amostras pertencentes aos experimentos AV1 e AV2 sintetizadas com tempos de cristalização de 2 e 3 dias. 64

Figura 37 – Difratoogramas de Raios X comparativos entre a amostra padrão e as amostras pertencentes aos experimentos AV3 e AV4 sintetizadas com tempos de cristalização de 2 e 3 dias. 65

Figura 38 – A mistura libera parte do etanol formado pela hidrólise do TEOS na forma de vapor (a); este vapor, que entraria em equilíbrio líquido/vapor em caso de sistema fechado (b), é expulso pelas correntes de convecção criadas pela ventilação e/ou constantemente vaporizado pelo calor aplicado ao sistema (c), fazendo com que mais álcool seja vaporizado (d) e com que haja o aumento na velocidade da hidrólise facilitando geração de mais etanol (a), até sua máxima evaporação completando a reação e tempos menores. 66

Figura 39 – Difratoogramas de Raios X comparativos entre amostras do experimento A3 e as amostras pertencentes ao experimento feito em sistema aberto na presença de ventilação forçada com reposição de etanol (AVR1). 68

Figura 40 – Tipos de produtos formados a partir hidrólise do TEOS. 68

Figura 41 – Mecanismo SN2 da hidrólise genérica para ortosilicatos de tetra-alkila com catalisador básico (ataque nucleofílico dos íons hidróxido). A letra R pode representar o grupo etila para esta situação. 69

Figura 42 – Difratoogramas de Raios X comparativos entre a amostra padrão e as amostras pertencentes ao experimento A5 (A5-2d e A5-3d) sintetizadas com 2 horas de envelhecimento a temperatura de 48 °C. 70

Figura 43 – Micrografias obtidas por MEV de amostras em que foi formada a estrutura Beta: A1-20d, A2-5d, A2-10d, A2-15d, A2-20d e A4-2d. 71

Figura 44 – Micrografias obtidas por MEV de amostras onde foi formada a estrutura Beta: A2-3d, A4-4d, AV1-2d, AV1-3d, AV2-2d 3 AV2-3d. 72

Figura 45 – Micrografias obtidas por MEV de amostras onde foi formada a estrutura Beta: AV3-2d, AV3-3d, AV4-2d, AV4-3d, A5-2d e A5-3d. 73

Figura 46 – Micrografia da amostra A5-3d apresentando a morfologia característica da zeólita Beta. 74

Figura 47 – Difratoogramas de Raios X de todas as amostras em que se obteve a fase Beta em três dias de cristalização: intervalos de 5 a 15° e 5 a 35° (2θ). 77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações de alguns componentes poluentes ou tóxicos presentes na Gasolina Comum tipo C ^a brasileira.	10
Tabela 2 – Especificações das duas zeólitas utilizadas no trabalho de Lima e colaboradores.	14
Tabela 3 – Resultados de sínteses da zeólita Beta na presença de íons fluoreto.	15
Tabela 4 – Estruturas zeolíticas utilizadas em processos catalíticos comerciais e emergentes.	21
Tabela 5 – Tipos de poros e seus diâmetros.	21
Tabela 6 – Classificação dos microporos das zeólitas.	22
Tabela 7 – Algumas fontes usuais de silício e alumínio para síntese de zeólitas.	29
Tabela 8 – Classificação de algumas zeólitas quanto à razão Si/Al.	30
Tabela 9 – Efeitos da alteração da razão Si/Al nas propriedades físicas das zeólitas.	30
Tabela 10 – Parâmetros variáveis de síntese e tamanho médio dos cristais.	46
Tabela 11 – Parâmetros variados nos experimentos para síntese da zeólita Beta.	53
Tabela 12 – Cristalinidade relativa para as amostras dos experimentos A1 e A2 de iguais parâmetros: sistema aberto (A), tempo de envelhecimento (20 horas), temperatura de envelhecimento (ambiente) e ausência de ventilação.	59
Tabela 13 – Cristalinidade relativa para as amostras dos experimentos A1 e A4 de iguais parâmetros: sistema aberto (A), tempo de envelhecimento (20 horas), temperatura de envelhecimento (ambiente) e ausência de ventilação forçada.	60
Tabela 14 – Experimentos A1, A2, A3 e A4 de iguais parâmetros: sistema aberto (A), tempo de envelhecimento (20 horas), temperatura de envelhecimento (ambiente) e ausência de ventilação forçada.	61
Tabela 15 – Experimentos em sistema fechado (F1 e F2) de iguais parâmetros: tempo de envelhecimento (20 horas) e ausência ventilação forçada.	62
Tabela 16 – Experimentos AV1, AV2, AV3 e AV4 de iguais parâmetros: sistema aberto (A) e presença de ventilação forçada (V).	64
Tabela 17 – Cristalinidade relativa e demais condições de síntese para as amostras dos experimentos AV1, AV2, AV3 e AV4 com iguais parâmetros: sistema aberto (A) e presença de ventilação forçada (V).	65
Tabela 18 – Experimento AVR1 de parâmetros: sistema aberto (A), presença de ventilação forçada (V) e reposição do etanol evaporado (R).	67
Tabela 19 – Experimento A5 de parâmetros: sistema aberto (A) e ausência de ventilação forçada.	70
Tabela 20 – Cristalinidade relativa para as amostras do experimento A5 (A5-2d e A5-3d) sintetizadas com 2 horas de envelhecimento a temperatura de 48 °C.	70
Tabela 21 – Tamanho médio dos cristais obtidos das amostras que	74

apresentaram a fase Beta e alguns parâmetros para comparação.

Tabela 22 – Razão Si/Al e teor molar de Alumínio e alguns parâmetros para comparação para amostras que apresentaram formação da fase Beta.

75

Tabela 23 – Rendimento teórico de sólido dos experimentos e cálculo teórico de rendimento em base úmida e base seca.

76