

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

**EFEITO DA ACESSIBILIDADE AOS SÍTIOS ÁCIDOS DA ZEÓLITA MFI NA  
ESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA**

**MARIA EDUARDA RIBEIRO**

SÃO CARLOS- SP  
2023

**MARIA EDUARDA RIBEIRO**

**EFEITO DA ACESSIBILIDADE AOS SÍTIOS ÁCIDOS DA ZEÓLITA MFI NA  
ESTERIFICACÃO CATALÍTICA**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Engenharia Química.

SÃO CARLOS- SP  
2023



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Maria Eduarda Ribeiro, realizada em 24/11/2023.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez (UFSCar)

Prof. Dr. Eliezer Ladeia Gomes (UNIFESP)

Prof. Dr. Leandro Martins (UNESP)

Prof. Dr. Jose Mansur Assaf (UFSCar)

Profa. Dra. Patrícia Moreira Lima (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me proteger e acompanhar em cada passo durante a minha vida, pela força e resiliência que ele me concede para continuar mesmo com todas as dificuldades encontradas no caminho.

À minha querida família, por todo o incentivo e apoio, em especial aos meus amados avós Admaria Maria Ribeiro (em memória) e Aparício José Ribeiro (em memória), pelo esforço e empenho para que eu tivesse uma formação acadêmica.

Ao Douglas pelo amor, companheirismo, paciência, apoio e por sempre acreditar em meu potencial.

Ao Prof. Dr. Dilson Cardoso pela orientação, paciência, disponibilidade e ensinamentos transmitidos no decorrer deste trabalho. Agradeço também pela oportunidade de crescimento profissional e pessoal.

Ao Prof. Dr. Ernesto A Urquieta-Gonzalez pela disponibilidade e apoio durante o processo que antecedeu a minha defesa de Doutorado, sua ajuda foi essencial para que a defesa ocorresse.

Aos amigos, Flávio, Iago, Gustavo, Janaina, Juliana, Karen, Hérica, Ivana, Deise, Kele, Monize, Jonas, Roberta, João Emanuel, Carla, Carlos e Eliane, pela amizade e ajuda durante o decorrer do trabalho.

A técnica Dr.<sup>a</sup> Alexandra Mary Gonçalves pela contribuição na elaboração da curva analítica e ajuda no Laboratório de Reações Especiais.

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

Ao Departamento de Engenharia Química (DEQ/UFSCar) e o Laboratório LACAp que pertence ao Centro de Pesquisa de Materiais Avançados e Energia (CPqMAE/UFSCar) pela infraestrutura dos laboratórios. Agradeço também o Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/ UFSCar) pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia.

À Banca Examinadora de Defesa desta Tese, por aceitar avaliar este trabalho.

Ao CNPq (Número do Processo: 141539/2019-4) pelo apoio financeiro fornecido. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

**À minha querida família e ao Douglas com todo carinho.**

## RESUMO

Com o aumento da produção de etanol via fermentação, milhares de litros de óleo fúsel são gerados. Assim, alternativas de reaproveitamento do óleo fúsel envolvendo a transformação do isopentanol, seu principal constituinte, em produtos relevantes para indústria, tem despertado interesse. Uma alternativa é a transformação desse álcool em éster do ácido acético, no caso acetato de isopentila, amplamente empregado na indústria de alimentos como aromatizantes. Os ésteres podem ser obtidos através da reação de esterificação na presença de um catalisador prótonico. Dentre os catalisadores, as zeólitas se destacam devido a sua acidez em função da presença de sítios de Brønsted. Contudo, recentes estudos desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa mostraram que o principal fator que aumentou a atividade catalítica na esterificação foi o aumento da área superficial externa das zeólitas, devido à limitação difusional nos microporos da zeólita MFI. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo investigar a influência da acessibilidade aos sítios ácidos da zeólita MFI, por meio da redução do tamanho da partícula para obtenção do acetato de isopentila. Para isso, foi avaliado a influência do tempo de envelhecimento da mistura reacional na síntese da MFI com a n-butilamina (BTA) e na síntese com cátions tetrapropilamônio ( $\text{TPA}^+$ ) avaliou-se o efeito de diferentes parâmetros: tempo de envelhecimento, teor de cátions, razão Si/Al e tempo de tratamento hidrotérmico. Os resultados de fisissorção de  $\text{N}_2$  e MEV mostraram que o tempo de envelhecimento da mistura reacional, tanto na síntese com BTA, quanto na síntese com cátions  $\text{TPA}^+$ , resultou em menores diâmetros de partículas, mantendo a composição química dessas zeólitas praticamente constante. Além disso, o estudo também revelou que os cátions  $\text{TPA}^+$  são mais eficientes para obter partículas de tamanhos reduzidos, e que a mudança na razão Si/Al de 25 para 15 também leva à obtenção de menores diâmetros de partícula. Portanto, foi possível obter zeólitas com diferentes tamanhos de partícula através do ajuste dessas variáveis de síntese. Com relação à atividade catalítica, foi observado que as zeólitas sintetizadas com  $\text{TPA}^+$  com menores tamanhos de partículas, ou seja, maior superfície externa, alcançaram maiores conversões devido à melhoria da acessibilidade das moléculas aos sítios catalíticos. Por outro lado, as amostras sintetizadas com BTA, que possuem menor superfície externa, obtiveram conversões semelhantes. No entanto, ao comparar as amostras da síntese com BTA e  $\text{TPA}^+$ , foi constatado que as amostras obtidas pela síntese com BTA apresentaram maiores valores de  $\text{TOF}_0$ , mesmo possuindo um menor percentual de Al nas amostras. Isso sugere que a reação depende principalmente da acidez na superfície externa.

**Palavras-chave:** Zeólita; MFI; Tamanho de partícula; Superfície externa; Esterificação.

## ABSTRACT

In the context of increasing ethanol production through fermentation, substantial amounts of fusel oil are produced. Consequently, there is a growing interest in exploring methods to reuse fusel oil by transforming its major component, isopentanol, into valuable industrial products. One potential approach involves the conversion of isopentanol into isopentyl acetate, an ester widely utilized in the food industry for flavor enhancement. Viable mechanisms for effecting this conversion is to apply esterification reactions, facilitated by a protonic catalyst. Zeolites, noted for their acidity arising from Brønsted sites, have been recognized as effective catalysts for this purpose. Recent research has revealed that the main factor that enhances catalytic efficacy in esterification reactions is the expansion of the external surface area of zeolites due to constraints associated with molecular diffusion within the micropores of MFI zeolite. In this context, the present study aim to investigate how the accessibility to acidic sites of MFI zeolite can be improved by reducing particle size to obtain isopentyl acetate. In order of this, several parameters were explored, including the aging time of the reaction mixture during the synthesis of MFI zeolite with n-butylamine (BTA) and tetrapropylammonium cations (TPA<sup>+</sup>), Si/Al ratio, and the hydrothermal treatment time. The analyses, including N<sub>2</sub> physisorption and SEM results, demonstrated that prolonging the aging time in both BTA and TPA<sup>+</sup> syntheses led to smaller particle sizes while maintaining the chemical composition of the zeolites relatively constant. Additionally, the research established that TPA<sup>+</sup> cations were more effective in producing smaller particle sizes, and lowering the Si/Al ratio from 25 to 15 also resulted in smaller particle diameters. Thus, adjusting these synthesis parameters permits the variation of the particle size of the zeolites. Regarding the observed catalytic activity, we observed that zeolites synthesized with TPA<sup>+</sup> and smaller particle sizes, resulting in a larger external surface, achieved higher conversion rates. It occurs due to molecules having better access to catalytic sites. Conversely, samples synthesized with BTA, having a smaller external surface area, achieved similar conversion rates. Nevertheless, a comparative analysis of samples from BTA and TPA<sup>+</sup> syntheses has revealed that those derived from BTA synthesis exhibit superior TOF<sub>0</sub>, despite their lower aluminum content. Therefore, it demonstrates that the performance of the reaction is mainly affected by the external surfaces acidity profile.

**Keywords:** Zeolite; MFI; Particle size; External surface; Esterification.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representações de tetraedros $TO_4$ , unidades básicas de construção das zeólitas. ....	18
Figura 2-Exemplos de unidades de construção secundárias (UCS) encontradas em zeólitas ..	19
Figura 3-Exemplos de duas cavidades encontradas em zeólitas. ....	20
Figura 4- Estrutura das zeólitas FAU, MTW, MFI e MWW, com seus respectivos sistemas de poros e dimensões.....	20
Figura 5- Seletividade de forma quanto ao reagente, produto e estado de transição. ....	23
Figura 6-Carga negativa gerada na estruturada cristalina da zeólita e o cátion de compensação $M^+$ . ....	23
Figura 7-Etapas de formação da estrutura MFI: (a) unidade pentasil; (b) cadeia pentasil, (c) estrutura tridimensional vista do plano [100]. ....	25
Figura 8-Estrutura tridimensional da zeólita MFI. (a) poros sinusoidais ao longo da direção [100]; (b) poros retos [010] (c) estrutura completa vista da direção [010] (d) intersecção dos poros. ....	26
Figura 9-Esquema de uma síntese hidrotérmica de zeólitas. onde os reagentes amorfos (contendo ligações Si-O e Al-O) são transformados por um meio mineralizante ( $OH^-$ e $HF^-$ ) em zeólita. ....	27
Figura 10- Micrografias das amostras envelhecidas à temperatura ambiente por 0, 6, 12, 24, 48 e 192 horas.....	29
Figura 11- Curvas de tamanho de partícula da ZSM-5 em função do tempo e temperatura de envelhecimento. (a) Si/Al=50; (b) Si/Al=75. ....	30
Figura 12- Micrografia das zeólitas ZSM-5 sintetizadas com diferentes razões Si/Al= 10,20,25,30 e 50. ....	31
Figura 13- Micrografias das zeólitas sintetizadas em diferentes tempos de cristalização. (a)72h; (b) 96h; (c) 120h. ....	32
Figura 14- Micrografias das zeólitas ZSM-5 sintetizadas com diferentes concentrações de TPAOH na mistura reacional. (a) TPAOH/SiO <sub>2</sub> = 0.17; (b) 0.24, (c) 0.29; (d) 0.34. ....	33
Figura 15-Reação de esterificação entre um (a) ácido carboxílico e (b) álcool, formando (c) éster.....	34
Figura 16- TOF <sub>0</sub> como uma função da área superficial externa dos catalisadores HZ-11,5, HZ-15, HZ-22, HZ-25 e HZ-40. ....	36

Figura 17- Mecanismo da reação de esterificação catalisada por ácido.....	37
Figura 18- Fluxograma do procedimento de obtenção da zeólita MFI com n-butilamina variando o tempo de envelhecimento da mistura reacional por até 7 dias. ....	39
Figura 19- Fluxograma do procedimento de obtenção da zeólita MFI com cátions TPA <sup>+</sup> . ....	41
Figura 20- Reação de esterificação entre (1) ácido acético e (2) álcool isopentanol formando (3) acetato de isopentila e água. ....	47
Figura 21- Esquema ilustrativo do sistema reacional utilizado nos testes catalíticos. ....	48
Figura 22- Difratomogramas de raios X das zeólitas protônicas sintetizadas com diferentes tempos de envelhecimento. 0h (A1); 72h (A2); 120h (A3); 144h (A4) e 168h (A5). ....	50
Figura 23- Difratomogramas de raios X das zeólitas protônicas sintetizadas com cátions TPA <sup>+</sup> na razão Si/Al= 25. TPA <sup>+</sup> = 10 (B1); TPA <sup>+</sup> =30 (B2, B3 e C1); ....	51
Figura 24- Difratomogramas de raios X das zeólitas protônicas sintetizadas com cátions TPA <sup>+</sup> na razão Si/Al= 15 e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico. TPA <sup>+</sup> = 10: D1 (24h); D2 (48h) e D3(72h); e TPA <sup>+</sup> = 30: D4 (24h); D5 (48h) e D6(72h). ....	53
Figura 25- Difratomogramas de raios X das amostras E1, E2, E3 e E4 obtidos do envelhecimento das zeólitas: D4, D5, D6 e D1 por 168h a 40 °C. ....	54
Figura 26- (a) Isotermas de N <sub>2</sub> das zeólitas A1, A2, A3, A4 e A5 envelhecidas por diferentes períodos: 0, 72, 120, 144 e 168h, nesta ordem. (b) Ajuste t-plot das sintetizadas com BTA para determinação das propriedades texturais. ....	56
Figura 27- (a) Isotermas de N <sub>2</sub> das zeólitas protônicas (B1, B2, B3 e C1). (b) Ajuste t-plot dessas amostras para determinação das propriedades texturais. ....	57
Figura 28- (a) Isotermas de N <sub>2</sub> das zeólitas D1, D2, D3, D4, D5 e D6 na Si/Al=15. (b) Ajuste t-plot dessas amostras para determinação das propriedades texturais. ....	59
Figura 29- (a) Isotermas de N <sub>2</sub> das zeólitas E1, E2, E3 e E4 na Si/Al=15. (b) Ajuste t-plot dessas amostras para determinação das propriedades texturais. ....	61
Figura 30- Imagens das micrografias das zeólitas sintetizadas com n-butilamina e submetidas a etapa de envelhecimento por: 0h (A1); 120h (A3); 144h (A4) e 168h (A5). ....	62
Figura 31- Distribuição de tamanhos de partículas das zeólitas sintetizadas com BTA e envelhecidas por: 0h (A1); 120h (A3); 144h (A4) e 168h (A5). ....	63
Figura 32- Imagens das zeólitas sintetizadas com cátions TPA <sup>+</sup> na Si/Al=25. TPA <sup>+</sup> =10 (B1) e TPA <sup>+</sup> =30 (B2, B3 e C1). ....	64

Figura 33- Distribuição de tamanhos de partículas das zeólitas sintetizadas com cátions $\text{TPA}^+$ na $\text{Si}/\text{Al}=25$ . $\text{TPA}^+=10$ (B1) e $\text{TPA}^+=30$ (B2, B3 e C1). .....	65
Figura 34- Micrografias das zeólitas sintetizadas com cátions $\text{TPA}^+$ na $\text{Si}/\text{Al}=15$ submetidas a diferentes tempos de tratamento hidrotérmico. Para um teor de $\text{TPA}^+ =10$ : D1 (24h); D2 (48h); D3 (72h) e teor de $\text{TPA}^+ = 30$ : D4 (24h); D5 (48h) e D6(72h). .....	66
Figura 35- Distribuição de tamanhos de partículas das zeólitas D3 e D6 sintetizadas com cátions $\text{TPA}^+$ na $\text{Si}/\text{Al}=15$ submetidas a 72 horas de tratamento hidrotérmico. ....	67
Figura 36- Micrografias das zeólitas E1, E2, E3 e E4 resultantes do envelhecimento das amostras D4, D5, D6 e D3, nessa ordem.....	68
Figura 37- Distribuição de tamanhos de partículas das zeólitas E3 e E4 resultantes do envelhecimento das zeólitas D6 e D3 por 168h a $40^\circ\text{C}$ .....	69
Figura 38- Espetros de RMN de $^{27}\text{Al}$ das zeólitas protônicas com $\text{Si}/\text{Al}=15$ (D1, D2) e $\text{Si}/\text{Al}=25$ (B1), sintetizadas com cátions $\text{TPA}^+$ no teor igual a 10. ....	70
Figura 39- Perfis de DTP- $\text{NH}_3$ das zeólitas ácidas. (a) sintetizadas com a BTA e envelhecidas por 0h (A1) e 168h (A5); (b) sintetizadas com cátions $\text{TPA}^+$ na $\text{Si}/\text{Al}= 25$ (C1) e $\text{Si}/\text{Al}= 15$ (D3, D6, E3 e E4). ....	73
Figura 40- Conversão do isopentanol sobre as zeólitas A1 (0h), A3 (120h), A4 (144h) e A5 (168h) na reação de esterificação entre isopentanol e ácido acético. ....	75
Figura 41- Conversão do isopentanol sobre as zeólitas sintetizadas com cátions $\text{TPA}^+$ nas $\text{Si}/\text{Al}=15$ (D3, D6, E3 e E4) e $\text{Si}/\text{Al}=25$ (C1) na reação de esterificação entre isopentanol e ácido acético.....	76
Figura 42- $\text{TOF}_0$ da reação de esterificação como uma função da área superficial externa das amostras sintetizadas com cátions $\text{TPA}^+$ (C1, D3, D6, E3 e E4). Ajustada por uma função $y= a+bx + cx^2$ com $R^2=0,97$ .....	78

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Faixa de tamanho dos microporos e dimensionalidade do sistema de poros de algumas zeólitas. ....	21
Tabela 2-Códigos de três letras e os nomes das peneiras moleculares. ....	21
Tabela 3- Reagentes empregados na síntese da zeólita MFI com n-butilamina como Fonte: Elaborada pela autora. ....	38
Tabela 4- A nomenclatura das amostras sintetizadas com n-butilamina juntamente com suas respectivas condições de síntese. ....	40
Tabela 5-Reagentes empregados na síntese da zeólita MFI com cátions TPA <sup>+</sup> . ....	40
Tabela 6- Nomenclatura das zeólitas sintetizadas com cátions TPA <sup>+</sup> como agente direcionador na Si/Al=25, de acordo com as variações de síntese empegadas. ....	42
Tabela 7- Nomenclatura das zeólitas sintetizadas com TPA <sup>+</sup> na Si/Al=15, conforme as variáveis de síntese empregadas. ....	43
Tabela 8- Especificações dos reagentes utilizados nos testes catalíticos. ....	47
Tabela 9- Quantificação da fase MFI obtida pelo refinamento de Rietveld das amostras sintetizadas com BTA e submetidas ao envelhecimento por diferentes períodos. ....	51
Tabela 10- Quantificação da fase MFI obtida pelo refinamento de Rietveld das amostras sintetizadas com cátions TPA <sup>+</sup> na razão Si/Al= 25. ....	52
Tabela 11- Quantificação da fase MFI obtida pelo refinamento de Rietveld das amostras protônicas sintetizadas com cátions TPA <sup>+</sup> na razão Si/Al= 15. ....	53
Tabela 12- Quantificação da fase MFI das zeólitas E1, E2, E3 e E4 obtidas do envelhecimento das zeólitas: D4, D5, D6 e D1 por 168h a 40 °C. ....	55
Tabela 13- Propriedades texturais obtidas pela fisissorção de N <sub>2</sub> das zeólitas sintetizadas com BTA envelhecidas por um período de 0 a 168 horas. ....	56
Tabela 14- Propriedades texturais obtidas pela fisissorção de N <sub>2</sub> das zeólitas sintetizadas com TPA <sup>+</sup> na Si/Al= 25. ....	58
Tabela 15- Propriedades texturais obtidas pela análise de fisissorção de N <sub>2</sub> das zeólitas ácidas sintetizadas com cátions TPA <sup>+</sup> na Si/Al= 15. ....	60
Tabela 16- Propriedades texturais obtidas pela análise de fisissorção de N <sub>2</sub> das zeólitas ácidas E1, E2, E3 e E4 envelhecidas por 168h a 40°C. ....	61
Tabela 17- Composição química das zeólitas protônicas sintetizadas com n-butilamina. ....	71

Tabela 18- Composição química das zeólitas protônicas sintetizadas com cátions TPA <sup>+</sup> .....	72
Tabela 19- Quantificação total da acidez das zeólita sintetizadas com BTA envelhecidas por 0h (A1) e 168h (A5) e sintetizadas com cátions TPA <sup>+</sup> na Si/Al= 25 (C1) e Si/Al= 15 (D3, D6, E3 e E4).....	74
Tabela 20- Desempenho catalítico das zeólita MFI sintetizadas com cátions TPA <sup>+</sup> na reação de esterificação para obtenção do acetato de isopentila. ....	77

### LISTA DEQUADRO

Quadro 1- Resumo das condições das amostras com estrutura MFI sintetizadas neste trabalho .....	49
---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- $2\theta$  - Ângulo  $2\theta$  em difratometria de raios X
- BEA: Estrutura zeolítica Beta
- BTA: n-butilamina
- CA<sub>0</sub>- Concentração do isopentanol no início da reação
- CAN: Cancrinita
- CONAB: Companhia Nacional de Abastecimento.
- CPqMAE: Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia
- DTP-NH<sub>3</sub>: Dessorção de amônia a temperatura programada
- DRX - Difratometria de raios X
- EDS - Espectroscopia por Dispersão de Energia
- FAU: Estrutura zeolítica Faujasita
- IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada.
- MEV: Microscopia eletrônica de varredura
- MFI: Estrutura zeolítica MFI
- m<sub>cat</sub>: Massa de catalisador
- P/P<sub>0</sub>: Pressão relativa nas análises de fisissorção de nitrogênio
- Si/Al: Razão molar de silício e alumínio
- RMN <sup>27</sup>Al: Ressonância magnética nuclear de Alumínio 27
- SOD: Sodalita
- S<sub>ext</sub>: Superfície externa
- TEOS: Ortosilicato de tetraetila
- TPA<sup>+</sup>: Cátion tetrapropilamônio
- TPABr: Brometo de tetrapropilamônio
- TPAOH: Hidróxido de tetrapropilamônio
- UBCs: Unidades básica de construção da estrutura zeolítica.
- UCCs: Unidades de construção composta da estrutura zeolítica.
- V<sub>micro</sub>: Volume de microporos estimado pelo método t-plot a partir da fisissorção de nitrogênio.
- Xa: Conversão de isopentanol
- ZSM-5: Estrutura zeolítica MFI (Do inglês: Zeolite Socony Mobil- number five)

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
2.1 Objetivo geral.....	17
2.2 Objetivos específicos.....	17
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>18</b>
3.1 Zeólitas: Definição, estrutura e propriedades.....	18
3.2 Zeólita MFI .....	24
3.3 Síntese de zeólitas MFI.....	26
3.3.1 Síntese de zeólitas MFI com diferentes tamanhos de partículas .....	28
3.4 Esterificação .....	33
3.4.1 Mecanismo da reação de esterificação .....	36
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>38</b>
4.1 Preparação dos catalisadores.....	38
4.1.1 Síntese da zeólita MFI com n-butilamina.....	38
4.1.2 Síntese da zeólita MFI com cátions tetrapropilamônio.....	40
4.1.3 Obtenção da forma ácida .....	43
4.2 Caracterização .....	44
4.2.1 Difractometria de raios X (DRX).....	44
4.2.2 Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	44
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45
4.2.4 Análise Química Elementar .....	45
4.2.5 Dessorção de amônia a temperatura programada (DTP- NH <sub>3</sub> ).....	46
4.2.6 Ressonância Magnética Nuclear de <sup>27</sup> Al (RMN de <sup>27</sup> Al).....	46
4.2.7 Avaliação Catalítica .....	46
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>49</b>
5.1 Síntese e caracterização das zeólitas MFI .....	49
5.1.1 Difractometria de raios X (DRX).....	50
5.1.2 Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	55
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	62
5.1.4 Ressonância Magnética Nuclear de <sup>27</sup> Al (RMN <sup>27</sup> Al) .....	69

<b>5.1.5 Análise química elementar .....</b>	<b>71</b>
<b>5.1.6 Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (DTP-NH<sub>3</sub>) .....</b>	<b>72</b>
<b>5.1.7 Avaliação Catalítica .....</b>	<b>74</b>
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>80</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>81</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>82</b>
<b>APÊNDICE A- PLANILHAS DE SÍNTESE DA ZEÓLITA MFI .....</b>	<b>90</b>
<b>APÊNDICE B- CONDIÇÕES DO CROMATÓGRAFO A GÁS E CALIBRAÇÃO .....</b>	<b>93</b>
<b>APÊNDICE C- REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD APLICADO AS ZEÓLITAS MFI .....</b>	<b>94</b>
<b>APÊNDICE D- DECONVOLUÇÃO DOS PICOS DE DTP-NH<sub>3</sub>.....</b>	<b>98</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e o segundo maior de etanol, sendo responsável por atender tanto o mercado interno quanto externo (ANP, 2017; UNICA, 2023). De acordo com levantamento da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) há perspectivas de que a produção de cana-de-açúcar e etanol cresça aproximadamente 6% entre as safras de 2023 e 2024 em relação a 2022/23, podendo alcançar uma produção de 637.1 milhões de toneladas de cana-de-açúcar e 33.2 bilhões de litros de etanol (CONAB, 2023).

Diante do contínuo desenvolvimento do setor sucroalcooleiro, quantidades significativas de subprodutos têm sido geradas, e dentre esses destaca-se o óleo fúsel devido ao elevado volume gerado (cerca de 150 milhões de litros por ano no Brasil) (DIAS et al., 2018; MASSA et al., 2023) e à sua composição: uma mistura de álcoois superiores como, isopentanol, isobutanol e propanol (CALAM et al., 2015; PATIL; KOOLWAL; BUTALA, 2002). Diante disso, a busca por alternativas de uso do óleo fúsel é fundamental para agregar valor a esse subproduto e, assim, contribuir para tornar as indústrias do álcool mais rentáveis e menos poluentes (MASSA et al., 2023; MENDOZA-PEDROZA et al., 2021).

O isopentanol é o principal constituinte do óleo fúsel e possui importante aplicação na produção de ésteres orgânicos, os quais são amplamente utilizados na indústria (PATIL; KOOLWAL; BUTALA, 2002). Os ésteres de cadeia curta, são uma das principais classes de compostos orgânicos e são usados como aromatizantes em alimento, bebidas, cosméticos e na indústria farmacêutica (SOUSA et al., 2021; ZAIDI; GAINER; CARTA, 1995). Dentre os ésteres do isopentanol, destaca-se o acetato de isopentila, um dos aromatizantes mais empregados na indústria de alimentos com demanda mundial de aproximadamente 74.000 kg/ano, devido ao seu aroma frutado (BÔAS et al., 2018; DIAS et al., 2018; KIRDI et al., 2017).

Industrialmente, reações de esterificação são realizadas na presença de catalisadores ácidos homogêneos, como o  $H_2SO_4$ . Embora proporcionem altas conversões, esses catalisadores são corrosivos, tóxicos e de difícil separação (BEYHAN; MUSTAFA, 2006; PETERS et al., 2006). No entanto, os catalisadores ácidos heterogêneos oferecem vantagens, como facilidade na separação dos produtos da reação, a não corrosão dos equipamentos e a possibilidade de redução de custos e danos ambientais. Desse modo, zeólitas, resinas de troca iônica, zircônias sulfonadas, óxidos de nióbio, entre outros, foram reportados na literatura como potenciais catalisadores para reações de esterificação (OGINO; SUZUKI; MUKAI, 2018).

As zeólitas protônicas, USY, BEA e MFI, oferecem uma alternativa interessante para esterificação, na qual seu desempenho é baseado principalmente na forte acidez relacionada aos sítios ácidos de Brønsted (KIRUMAKKI; NAGARAJU; CHARY, 2006). No entanto, um estudo recente desenvolvido em nosso grupo de pesquisa (Ribeiro, 2021), mostrou que ao utilizar zeólitas comerciais protônicas de estrutura MFI com diferentes razões Si/Al como catalisadores na esterificação entre o ácido acético e isopentanol, o fator que melhorou a atividade catalítica para obtenção do acetato de isopentila foi o aumento da superfície externa das partículas das zeólitas, e não a acidez, sugerindo que a reação ocorre na superfície, devido à limitação difusional nos microporos da zeólita MFI (RIBEIRO et al., 2021).

Uma maneira de superar as restrições difusionais nos microporos das zeólitas, consiste em reduzir as dimensões de suas partículas. Isso resulta em uma área externa maior, melhorando a acessibilidade aos sítios ativos e aumentando a atividade catalítica (PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2008). Diversas modificações no procedimento de síntese permitem ajustar o tamanho das partículas, como o tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico; o envelhecimento da mistura reacional, o tipo de fonte de sílica; a razão Si/Al, o uso ou não de agente direcionador de estrutura, a quantidade de água e direcionador de estrutura. Além disso, tratamentos por micro-ondas e uso de sementes também podem levar à formação de zeólitas com tamanho de partícula reduzidos (ALIPOUR; HALLADJ; ASKARI, 2014).

Tendo isso em vista, este trabalho tem como proposta empregar zeólitas protônicas de estrutura MFI com diferentes tamanhos de partícula mantendo a razão Si/Al constante na esterificação catalítica. Com intuito, de avaliar apenas a influência da superfície externa das partículas das zeólitas na obtenção do acetato de isopentila.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Estudar a influência da acessibilidade aos sítios ácidos da zeólita MFI por meio de variação de algumas propriedades, como o tamanho de partícula, e razão Si/Al na obtenção do acetato de isopentila.

### 2.2 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar zeólita MFI na razão Si/Al= 47 utilizando n-butilamina como agente direcionador de estrutura e avaliar o efeito do tempo de envelhecimento da mistura reacional no tamanho de partícula e acidez;
- ✓ Sintetizar zeólita MFI na razão Si/Al =25, utilizando cátions tetrapropilamônio (hidróxido de tetrapropilamônio e brometo de tetrapropilamônio) como agente direcionador de estrutura, e avaliar o efeito do tempo de envelhecimento da mistura reacional e quantidade de cátions TPA<sup>+</sup> no tamanho de partícula e acidez;
- ✓ Sintetizar zeólita MFI na razão Si/Al =15, utilizando cátions tetrapropilamônio (hidróxido de tetrapropilamônio e brometo de tetrapropilamônio) como agente direcionador de estrutura, e investigar o efeito do tempo de tratamento hidrotérmico, quantidade de cátions TPA<sup>+</sup> e envelhecimento da mistura reacional no tamanho de partícula e acidez;
- ✓ Aplicar as zeólitas sintetizadas como catalisadores na esterificação entre ácido acético e isopentanol, a fim de analisar como as propriedades físicas e químicas influenciam na atividade catalítica.

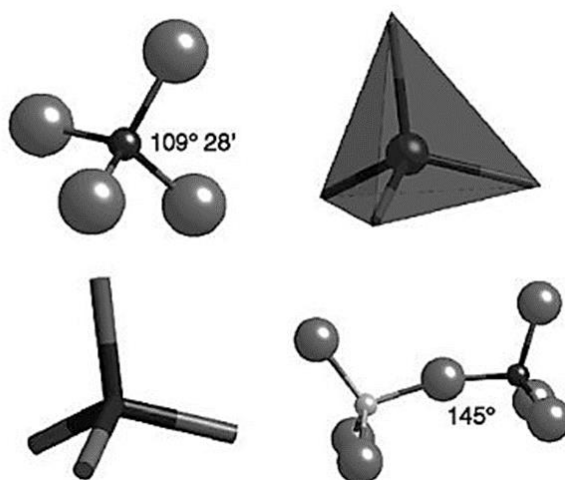
### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir, será apresentada uma revisão bibliográfica referente às zeólitas, especificamente sobre a MFI e a esterificação catalítica entre álcoois de cadeia curta e ácido acético.

#### 3.1 Zeólitas: Definição, estrutura e propriedades

As zeólitas podem ser definidas como aluminossilicatos cristalinos microporosos, constituídos por tetraedros de  $TO_4$  ( $T = Si, Al$ ) que se ligam através de um átomo de oxigênio (FLANIGEN, 1991; PAYRA; DUTTA, 2003). Todas as estruturas zeolíticas podem ser construídas ligando-se de forma periódica tetraedros ( $TO_4$ ), que são unidades básicas de construção (UBCs), conforme representado na Figura 1 (LOBO, 2003).

Figura 1- Representações de tetraedros  $TO_4$ , unidades básicas de construção das zeólitas.

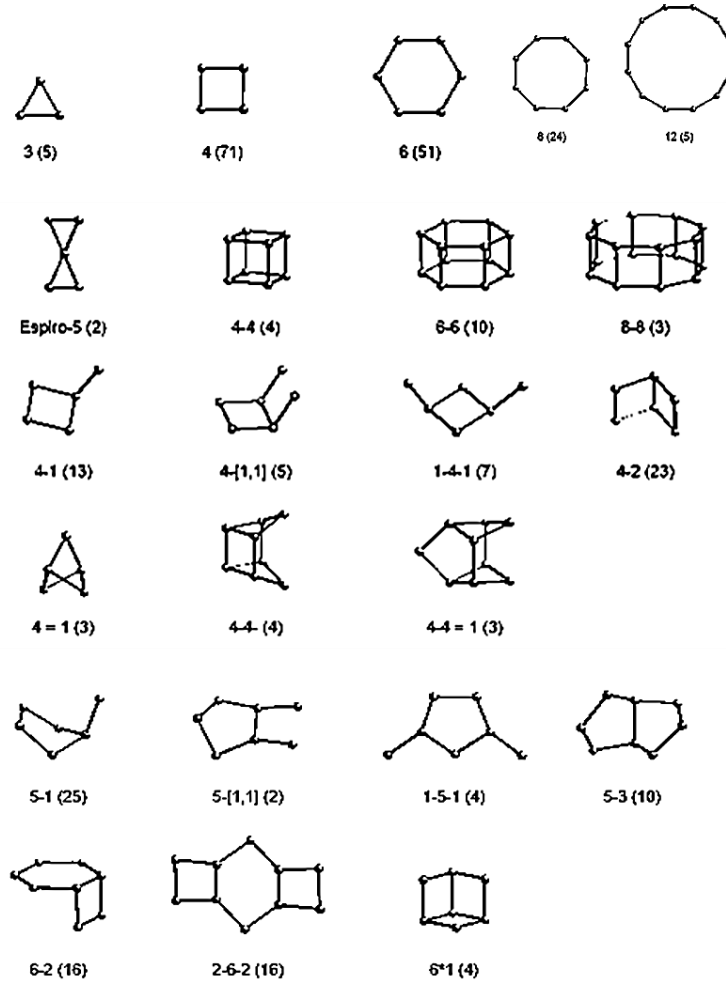


Fonte: LOBO, 2003.

Para construir as estruturas zeolíticas, os tetraedros são ligados por meio de átomos de oxigênio (T-O-T), sendo essas ligações flexíveis, o que permite a formação de uma grande variedade de estruturas de zeólitas (LOBO, 2003). A flexibilidade das ligações T-O-T possibilita a formação de unidades de construção mais complexas, como as unidades de construção secundárias (UCS) que são obtidas pelo modo de encadear as unidades básicas de construção.

Alguns exemplos dessas UCS são apresentados na Figura 2 (MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001).

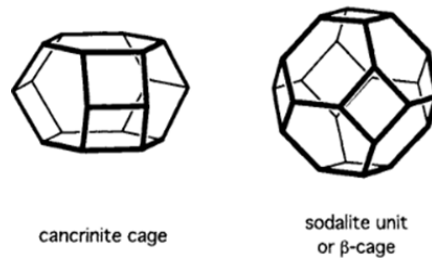
Figura 2-Exemplos de unidades de construção secundárias (UCS) encontradas em zeólitas



Fonte: Adaptado da IZA, 2024.

O próximo nível de complexidade é obtido pela construção maiores a partir da conexão de anéis de diferentes tamanhos que dão origem a poliedros também conhecidos como cavidades. Na Figura 3 são mostradas as cavidades cancrinita e sodalita que são formadas conectando anéis de 4 e 6 membros em diferentes arranjos. Essas cavidades são unidades de construção das zeólitas cancrinita (CAN), sodalita (SOD) e outras (LOBO, 2003).

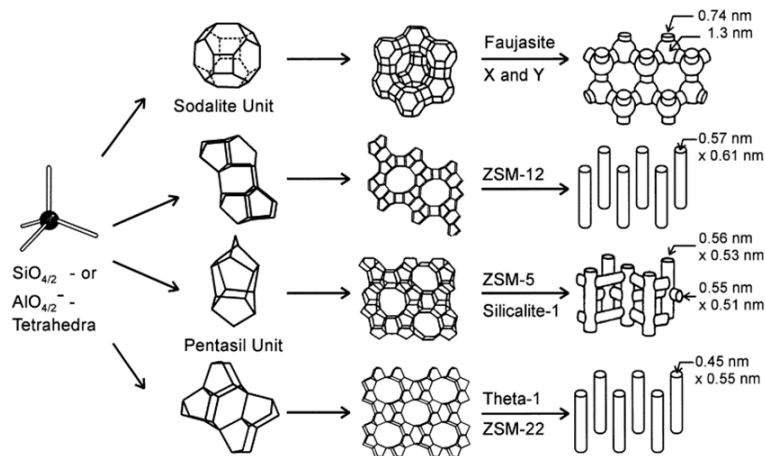
Figura 3-Exemplos de duas cavidades encontradas em zeólitas.



Fonte: McCUSKER, 2001.

A variedade com que essas unidades de construção se conectam induz à formação de uma estrutura complexa, contendo canais com dimensões moleculares (LUNA; SCHUCHARDT, 2001; MORGON, 2007), na Figura 4 é mostrado um exemplo da construção de diferentes zeólitas a partir da unidade básica de construção (WEITKAMP, 2000).

Figura 4- Estrutura das zeólitas FAU, MTW, MFI e MWW, com seus respectivos sistemas de poros e dimensões.



Fonte: Weitkamp, 2000.

O tamanho da abertura de um canal é determinado pelo número de átomos T ou oxigênio do anel. As estruturas com aberturas de canal formadas por 8, 10 ou 12 tetraedros são as mais comuns e geralmente são classificadas como zeólitas de poros pequenos, médios e grandes O sistema de poros pode ser unidimensional, bidimensional ou tridimensional (LOBO, 2003;

LUNA; SCHUCHARDT, 2001). Na Tabela 1 são apresentadas algumas características dos poros de algumas zeólitas.

Tabela 1- Faixa de tamanho dos microporos e dimensionalidade do sistema de poros de algumas zeólitas.

Tamanho do microporo	Diâmetro do poro (nm)	Nome comum	Símbolo estrutural	Dimensionalidade*
Pequeno	0,41	Zeólita A	LTA	3
Médio	0,53 x 0,56 0,52 x 0,55	ZSM-5	MFI	3
Grande	0,74	Zeólita X, Y	FAU	3

\*Dimensionalidade 1= canais unidirecionais; 2 = canais cruzados e 3 = canais nas três direções x, y e z. Fonte: LUNA; SCHUCHARDT, 2001.

Conforme estabelecido pelas normas da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) em 1979, as zeólitas são designadas por um código de três letras maiúsculas, que se baseia exclusivamente em sua estrutura (MCCUSKER; OLSON; BAERLOCHER, 2007). A Tabela 2 mostra os códigos de algumas zeólitas e peneiras moleculares, atualmente totalizando 255 estruturas conhecidas (IZA, 2024)

Tabela 2-Códigos de três letras e os nomes das peneiras moleculares.

Code	Abbreviated Name	Full Name
ABW		Li-A (Barrer and White)
ACO	ACP-1 (one)	Aluminium Cobalt Phosphate - one
AEI	AlPO <sub>4</sub> -18 (eighteen)	Aluminophosphate-eighteen
AEL	AlPO <sub>4</sub> -11 (eleven)	Aluminophosphate-eleven
AEN	AlPO-EN3	Aluminophosphate ethylenediamine (en) - three
AET	AlPO <sub>4</sub> -8 (eight)	Aluminophosphate-eight
AFI	AlPO <sub>4</sub> -5 (five)	Aluminophosphate-five
AFN	AlPO <sub>4</sub> -14 (fourteen)	Aluminophosphate-fourteen
AFO	AlPO <sub>4</sub> -41 (forty-one)	Aluminophosphate-forty-one
AFR	SAPO-40 (forty)	Silico-Aluminophosphate-forty
AFS	MAPSO-46 (forty-six)	MgAl(P,Si)O <sub>4</sub> -46
AFT	AlPO <sub>4</sub> -52 (fifty-two)	
AFX	SAPO-56 (fifty-six)	Silico-Aluminophosphate-fifty-six
AFY	CoAPO-50 (fifty)	
AHT	AlPO <sub>4</sub> -H2 (two)	
APC	AlPO <sub>4</sub> -C	
APD	AlPO <sub>4</sub> -D	
AST	AlPO <sub>4</sub> -16 (sixteen)	
ASV	ASU-7 (seven)	Arizona State University - seven
ATN	MAPO-39 (thirty-nine)	MgAlPO <sub>4</sub> - thirty-nine
ATO	AlPO <sub>4</sub> -31 (thirty-one)	
ATS	MAPO-36 (thirty-six)	
ATT	AlPO <sub>4</sub> -12 (twelve)-TAMU	AlPO <sub>4</sub> -12-Texas A&M University
ATV	AlPO <sub>4</sub> -25 (twenty-five)	
AWO	AlPO <sub>4</sub> -21 (twenty-one)	
AWW	AlPO <sub>4</sub> -22 (twenty-two)	
*BEA	Zeolite Beta	
LTA	Linde Type A	Zeolite A (Linde Division, Union Carbide)
LTL	Linde Type L	Zeolite L (Linde Division, Union Carbide)
LTN	Linde Type N	Zeolite N (Linde Division, Union Carbide)
MEI	ZSM-18 (eighteen)	Zeolite Socony Mobil - eighteen
MEL	ZSM-11 (eleven)	Zeolite Socony Mobil - eleven
MFI	ZSM-5 (five)	Zeolite Socony Mobil - five
MFS	ZSM-57 (fifty-seven)	Zeolite Socony Mobil - fifty-seven
MSE	MCM-68 (sixty-eight)	Mobil Composition of Matter - sixty-eight
MSO	MCM-61 (sixty-one)	Mobil Composition of Matter - sixty-one
MTF	MCM-35 (thirty-five)	Mobil Composition of Matter - thirty-five
MTN	ZSM-39 (thirty-nine)	Zeolite Socony Mobil - thirty-nine
MTT	ZSM-23 (twenty-three)	Zeolite Socony Mobil - twenty-three
MTW	ZSM-12 (twelve)	Zeolite Socony Mobil - twelve
MWW	MCM-22 (twenty-two)	Mobil Composition of Matter-twenty-two

Fonte: MCCUSKER; OLSON; BAERLOCHER, 2007.

Devido as suas características estruturais, as zeólitas possuem algumas propriedades únicas, permitindo inúmeras aplicações industriais, especialmente para catálise, tais como:

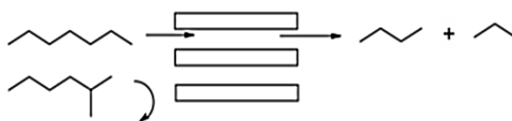
- Elevada área superficial;
- Alta capacidade de adsorção que pode variar desde materiais hidrofóbicos a hidrofílicos;
- Boa estabilidade térmica e hidrotérmica, além de serem resistentes aos ataques químicos;
- O tamanho dos canais e as cavidades das zeólitas estão na faixa de muitas moléculas de interesse industrial;
- A diversidade das estruturas zeolíticas permitem que apresentem diferentes tipos de seletividade de forma, propriedade que será descrita a seguir;
- Os sítios ativos das zeólitas (geralmente, sítios ácidos) podem ser gerados com certa facilidade em suas redes. Além disso, a força desses sítios e a concentração deles podem ser controladas para uma aplicação em particular.
- Capacidade de troca iônica (CORMA, 1997; GRECCO; RANGE; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013; LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

O fato das zeólitas possuírem capacidade de controlar quais moléculas podem ingressar ou sair de seus poros, ou seja, acessar ou partir dos sítios catalíticos, confere a elas a propriedade de seletividade de forma que pode ser, quanto ao reagente, produto ou estado de transição. A Figura 5 mostra um esquema com os tipos de seletividade de forma (LUNA; SCHUCHARDT, 2001; VENUTO, 1994).

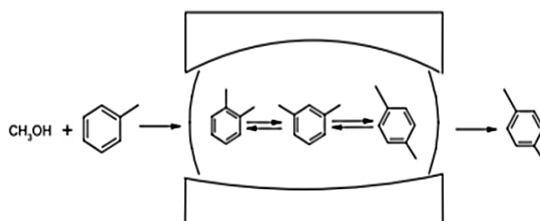
A seletividade em relação ao reagente significa que apenas moléculas com dimensões menores que um tamanho crítico pode entrar nos poros e acessar os sítios catalíticos e, assim, reagir. Como exemplo (Figura 5), um hidrocarboneto de cadeia linear consegue acessar os poros e reagir, mas o hidrocarboneto de cadeia ramificada tem acesso impedido. A seletividade ao produto permite que apenas moléculas formadas com determinado tamanho possam deixar os locais ativos e difundirem através dos canais. Conforme ilustrado na Figura 5, para a reação de alquilação do metil-benzeno, uma mistura de três isômeros é formada, mas apenas um deles (p-xileno) consegue sair. Por último, a seletividade quanto ao estado de transição refere-se a certas reações que são impedidas porque o estado de transição necessita de mais espaço para sua formação do que o disponível nas cavidades (SMART; MOORE, 1995).

Figura 5- Seletividade de forma quanto ao reagente, produto e estado de transição.

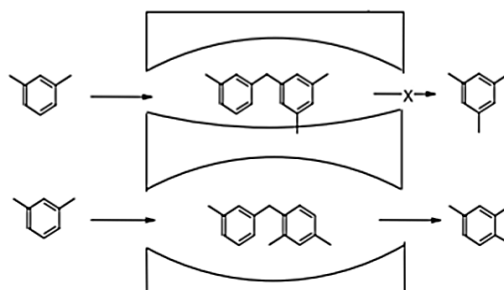
Seletividade de reagente:



Seletividade de produto:



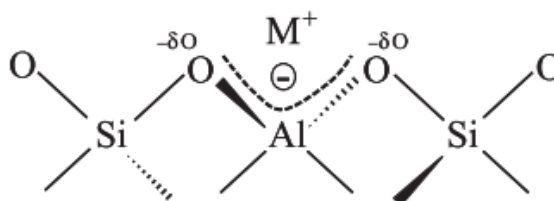
Seletividade do estado de transição:



Fonte: CSICSERY, 1984; LUNA; SCHUCHARDT, 2001.

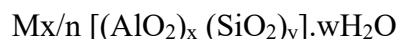
A capacidade de troca iônica das zeólitas é uma propriedade intrínseca, a qual está relacionada à substituição isomórfica de átomos de silício tetravalentes por átomos de alumínio trivalentes ( $\text{AlO}_4^-$ ) na estrutura da zeólita. Como consequência dessa substituição, cargas negativas são geradas na estrutura zeolítica, as quais devem ser neutralizadas por cátions, chamados de cátions de compensação  $\text{M}^+$  (geralmente algum metal alcalino ou alcalino terroso), que se distribuem de forma a minimizar a energia livre do sistema (PAYRA; DUTTA, 2003). Na Figura 6 é apresentado um esquema de compensação de cargas geradas pelo alumínio.

Figura 6-Carga negativa gerada na estruturada cristalina da zeólita e o cátion de compensação  $\text{M}^+$ .



Fonte: MARTINS; CARDOSO, 2006.

A fórmula estrutural das zeólitas é baseada na cela unitária cristalográfica e representada pela fórmula geral:



Onde, n é a valência do cátion M, w é o número de moléculas de água por cela unitária, x e y são o número total de tetraedros por cela unitária (FLANIGEN, 1991).

A composição da estrutura tem influência nas propriedades químicas das zeólitas. A quantidade de alumínio afeta a distribuição da densidade de carga negativa e a capacidade de troca iônica permite a criação de sítios ativos específicos, tais como sítios ácidos cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com aplicação desejada. Além dessas, a composição tem influência sobre a estabilidade térmica e a hidrofobicidade das zeólitas (WEITKAMP, 2000). A razão silício e alumínio pode variar em uma ampla faixa. Segundo a regra de Lowenstein a razão Si/Al mínima é igual a 1, por causa da repulsão de cargas negativas entre tetraedros de alumínio adjacentes (LUNA; SCHUCHARDT, 2001; PAYRA; DUTTA, 2003).

A presença de sítios ácidos em zeólitas fazem destes sólidos materiais particularmente especiais para aplicação em catálise ácida heterogênea. As características ácidas das zeólitas estão associadas a dois tipos de sítios: os sítios ácidos Brønsted e Lewis. Os sítios ácidos de Brønsted são conhecidos como doadores de prótons ( $H^+$ ) e estão associados aos átomos de alumínio tetracoordenados pertencentes à estrutura cristalina, cuja carga negativa gerada pelos tetraedros de  $(AlO_4)^-$  deve ser compensada pelo próton ( $H^+$ ) para neutralização. Já os sítios ácidos de Lewis são conhecidos como receptores de elétrons e são associados a átomos de alumínio que estão localizados fora da rede cristalina (GROEN; MOULIJN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2005; MORENO; RAJAGOPAL, 2009; PIETERSE, 2000).

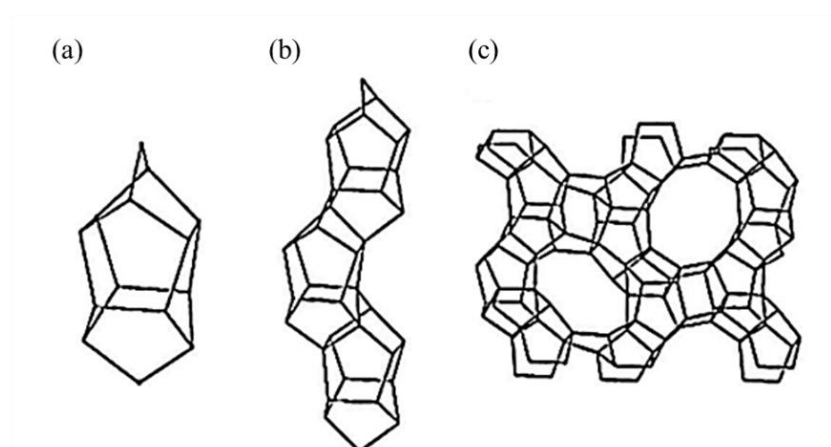
O número de sítios ácidos nas zeólitas está relacionado a razão Si/Al (ou alternativamente,  $SiO_2/Al_2O_3$ , também denominada SAR: *silica to alumina ratio*, portanto, quanto menor essa relação, mais alumínio está presente na estrutura e mais cátions de compensação são necessários para neutralização das cargas (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

### 3.2 Zeólita MFI

A Zeólita ZSM-5(MFI) é o segundo catalisador mais utilizado depois da zeólita Y, sendo empregada em mais de 50 processos catalíticos. Uma das razões para versatilidade catalítica dessa zeólita é atribuída a ampla faixa de composições que podem ser preparadas. É possível obter ZSM-5 com razões Si/Al de 8 a infinito, em que a forma puramente siliciosa é conhecida como silicalita-1. Além disso, é possível preparar materiais com a estrutura MFI com substituição isomórfica de B, Ga, Fe, Ti, Co e outros (LOBO, 2003).

A zeólita ZSM-5 (do inglês, Zeolite Socony Mobil) pertence à família pentasil, também conhecida como MFI. É formada por várias unidades pentasil, composta por oito anéis de cinco membros (construída por meio das unidades secundárias de construção C5-T1, ligadas por meio de átomos oxigênio), resultando em uma estrutura tridimensional (KOKOTAILO et al., 1978; MCCUSKER; BAERLOCHER, 2001). Na Figura 7 é mostrado um esquema com as etapas de formação da estrutura MFI:

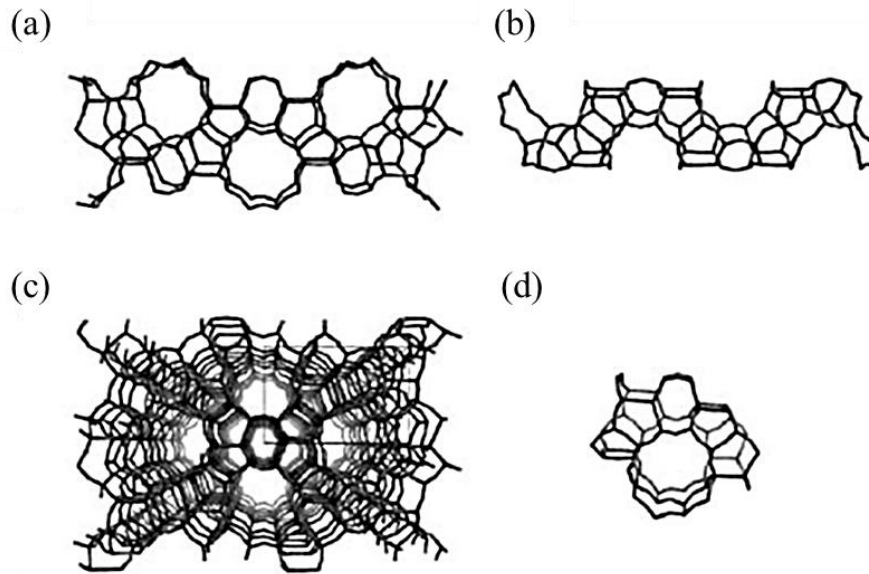
Figura 7-Etapas de formação da estrutura MFI: (a) unidade pentasil; (b) cadeia pentasil, (c) estrutura tridimensional vista do plano [100].



Fonte: KOKOTAILO; LAWTON; OLSON, 1978.

A estrutura da MFI apresenta dois sistemas de canais formados por anéis de dez membros que estão interconectados. Sendo, um sistema de canais retos e ligeiramente elípticos com tamanho de  $0,51 \text{ nm} \times 0,55 \text{ nm}$  ao longo da direção  $[010]$ , enquanto o outro sistema possui canais sinusoidais ou em “zigue-zague” com dimensões de  $0,53 \text{ nm} \times 0,56 \text{ nm}$  na direção  $[100]$  (KOKOTAILO et al., 1978; MCCUSKER; BAERLOCHER, 2001). A Figura 8 mostra uma representação da estrutura da MFI ilustrando seus canais.

Figura 8-Estrutura tridimensional da zeólita MFI. (a) poros sinusoidais ao longo da direção [100]; (b) poros retos [010] (c) estrutura completa vista da direção [010] (d) intersecção dos poros.

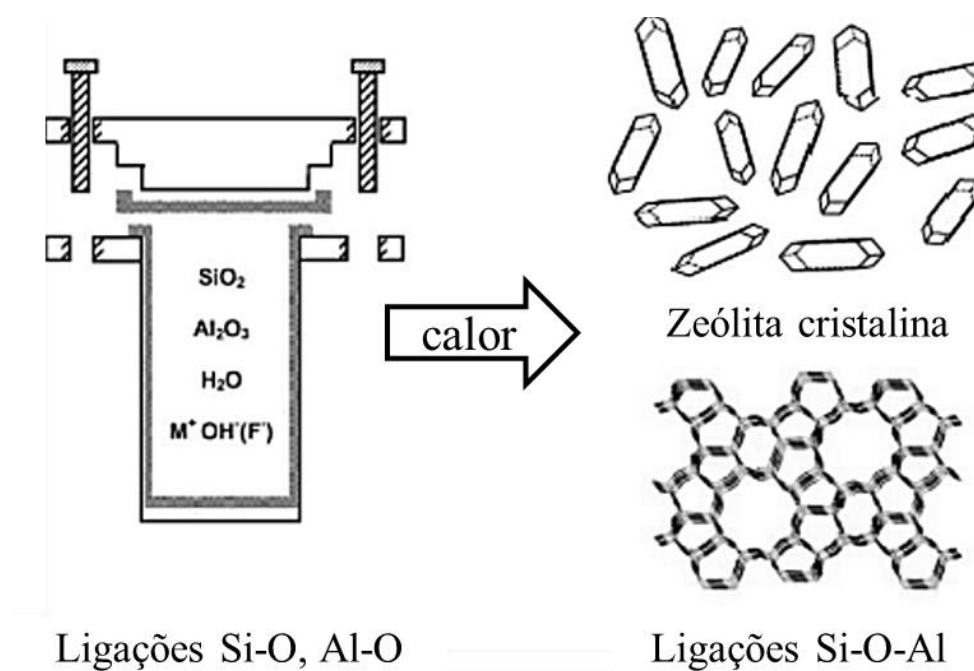


Fonte: LOBO, 2003.

### 3.3 Síntese de zeólitas MFI

A zeólita com estrutura MFI é tipicamente sintetizada hidrotermicamente a partir de uma mistura contendo uma fonte de silício, alumínio, um agente mineralizante (geralmente NaOH) e o direcionador de estrutura (comum utilizar hidróxido ou brometo de tetrapropilamônio- TPAOH ou TPABr), sob pressão autógena e temperaturas acima de 100°C. Na Figura 9 é apresentado um esquema ilustrativo de uma síntese hidrotérmica de zeólitas.

Figura 9-Esquema de uma síntese hidrotérmica de zeólitas. onde os reagentes amorfos (contendo ligações Si-O e Al-O) são transformados por um meio mineralizante ( $\text{OH}^-$  e  $\text{HF}^-$ ) em zeólita.



Fonte: CUNDY; COX, 2005.

De uma maneira geral, a síntese hidrotérmica de zeólitas pode ser descrita da seguinte maneira: os reagentes amorfos contendo sílica e alumina são misturados com uma fonte de cátions, geralmente em um meio básico (pH alto). Em seguida, essa mistura reacional é aquecida (normalmente em temperaturas acima de  $100^\circ\text{C}$ ) em autoclave fechada. No início do tratamento hidrotérmico, os reagentes permanecem amorfos, e após um determinado período, inicia-se o ordenamento das espécies presentes na fase amorfa e, gradualmente, o material amorfo presente na mistura reacional é transformado em cristais de zeólitas. No final, o sólido cristalino obtido é filtrado, lavado e seco (CUNDY; COX, 2005), podendo ainda passar por etapas de calcinação, troca iônica e outras, conforme sua aplicação.

Desde a descoberta da zeólita MFI, várias metodologias de síntese têm sido reportadas na literatura. No entanto, para atender às necessidades de obter zeólitas com características específicas, é essencial controlar e ajustar variáveis de síntese, como tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico, envelhecimento da mistura reacional, tipo de fonte de sílica, razão Si/Al, uso ou não de agente direcionador de estrutura, e quantidade de água e direcionador de estrutura. Essas estratégias podem ser empregadas para produzir materiais com propriedades

adequadas para diversas aplicações (ALIPOUR; HALLADJ; ASKARI, 2014; ČIŽMEK et al., 1997; ZAAROUR et al., 2014).

### **3.3.1 Síntese de zeólitas MFI com diferentes tamanhos de partículas**

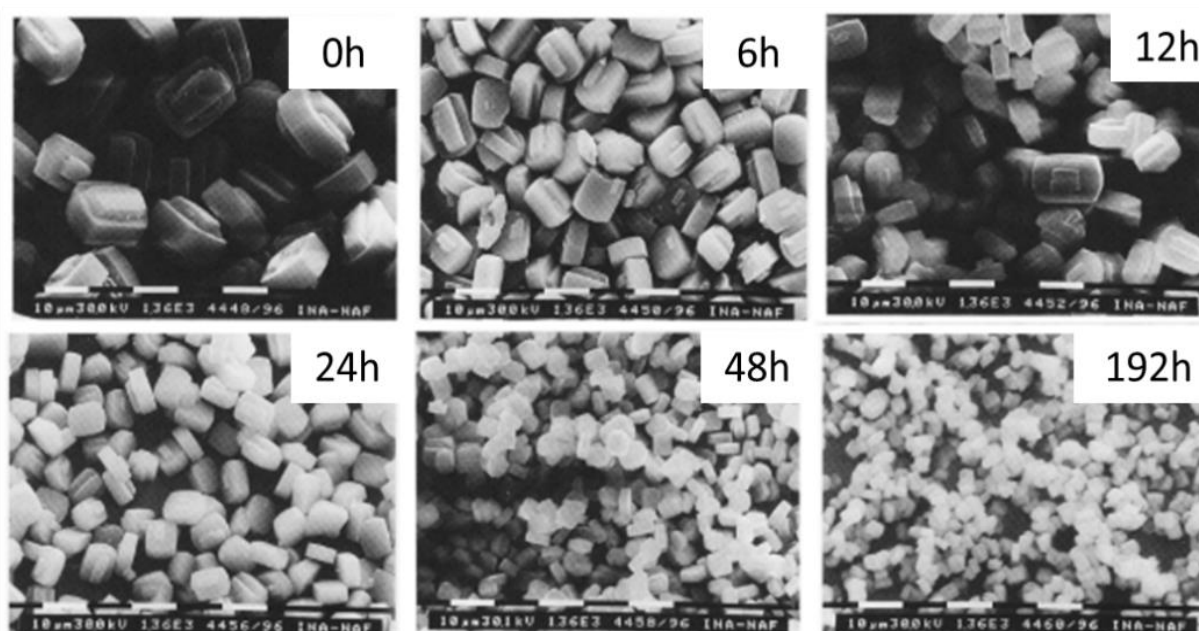
Como já mencionado, as zeólitas possuem propriedades únicas. No entanto, ao serem utilizadas como catalisadores em reações que envolvem moléculas volumosas, a acessibilidade aos microporos é limitada devido aos seus pequenos diâmetros de poros (PÉREZ-RAMIREZ et al., 2008). Assim, uma possível solução para contornar e superar as restrições difusionais de transporte de massa dos reagentes e produtos nas zeólitas consiste em diminuir o tamanho das partículas até escala manométrica. Dessa forma, a redução significativa do caminho de difusão dos reagentes e a maior área externa facilitam o acesso aos sítios ativos na superfície, melhorando seu desempenho catalítico (ALIPOUR; HALLADJ; ASKARI, 2014).

A melhora da atividade catalítica das zeólitas com a diminuição do tamanho das partículas não é tão recente. Yamamura et al. (1994) verificaram que o aumento da área externa de zeólitas do tipo ZSM-5 teve um impacto positivo na atividade catalítica para a reação de oligomerização do etileno e menor formação de carbono. Conseqüentemente, houve menor desativação dos sítios ativos do catalisador (YAMAMURA et al., 1994). Firoozi e colaboradores (2009) avaliaram o efeito do tamanho de partícula da zeólita ZSM-5 protônica na atividade catalítica para a reação de metanol a formação de propileno. Os autores verificaram que o catalisador (ZSM-5) com dimensões nanométricas foi mais ativo e estável para o propileno quando comparado às zeólitas com dimensões micrométricas (FIROOZI; BAGHALHA; ASADI, 2009). Viswanadham et al. (2009) também mostraram que zeólitas do tipo ZSM-5 com dimensões nanométricas tiveram melhor atividade catalítica do que zeólitas micrométricas na reação de esterificação entre o cicloexanol e o ácido acético (VISWANADHAM et al., 2009).

As propriedades finais das zeólitas, como o tamanho de suas partículas, podem ser controladas pela variação de parâmetros de síntese. A seguir, são apresentados alguns estudos que obtiveram sucesso na redução do tamanho de partículas da zeólita MFI por meio do ajuste dessas variáveis.

Čížmek et al. (1997) investigaram a influência do tempo e temperatura do envelhecimento da mistura reacional para obtenção zeólita Silicalita-1, sobre propriedades físicas, tais como tamanho e forma das partículas. Dessa forma, verificaram que o aumento do tempo de envelhecimento ocasiona uma diminuição considerável no tamanho das partículas. Isso foi explicado pelo favorecimento da formação de núcleos de cristalização de zeólitas com o aumento do tempo de envelhecimento da mistura reacional, antes do tratamento hidrotérmico (ČIŽMEK et al., 1997). Na Figura 10, são apresentadas as micrografias das amostras envelhecidas à temperatura ambiente por 0, 6, 12, 24, 48 e 192 horas.

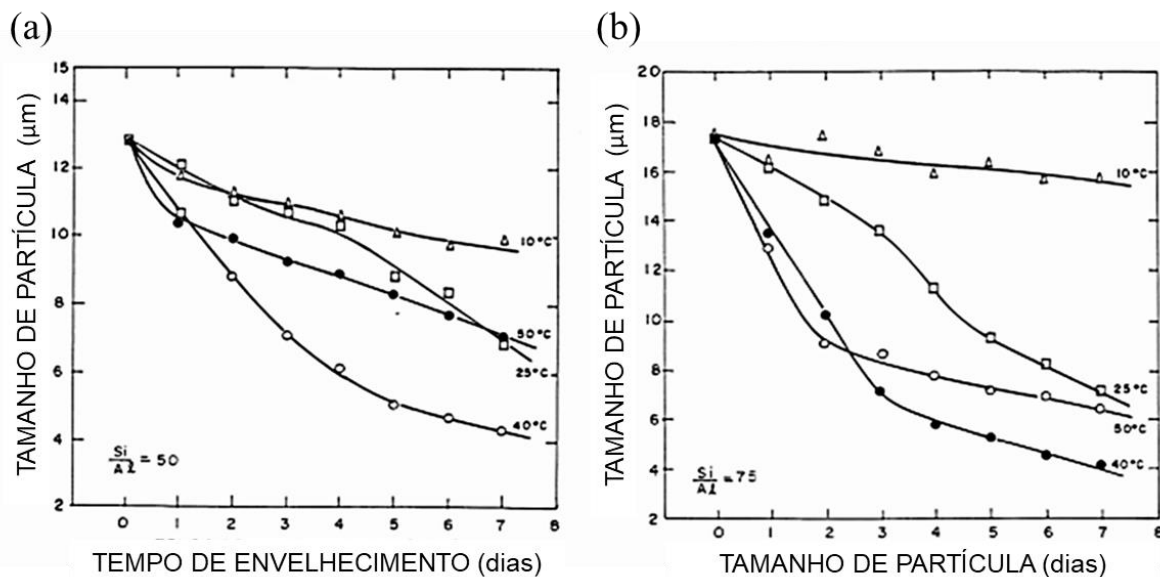
Figura 10- Micrografias das amostras envelhecidas à temperatura ambiente por 0, 6, 12, 24, 48 e 192 horas.



Fonte: ČIŽMEK et al., 1997.

Gomes (1991) também estudou o efeito da temperatura e tempo de envelhecimento da mistura reacional na síntese da ZSM-5 para as razões Si/Al = 50 e 75. Como resultado, observou que a temperatura de 40 °C foi ideal para obter partículas com menores dimensões para ambas as razões Si/Al. Adicionalmente, conforme o avanço do tempo de envelhecimento, o tamanho final das partículas reduziu significativamente. Tal resultado se deve ao favorecimento da etapa de nucleação, resultando na diminuição do tamanho das partículas da ZSM-5 para as razões Si/Al= 50 e 75. A Figura 11 mostra os gráficos de tamanho de partícula para as diferentes temperaturas de envelhecimento no decorrer de 7 dias.

Figura 11- Curvas de tamanho de partícula da ZSM-5 em função do tempo e temperatura de envelhecimento. (a) Si/Al=50; (b) Si/Al=75.



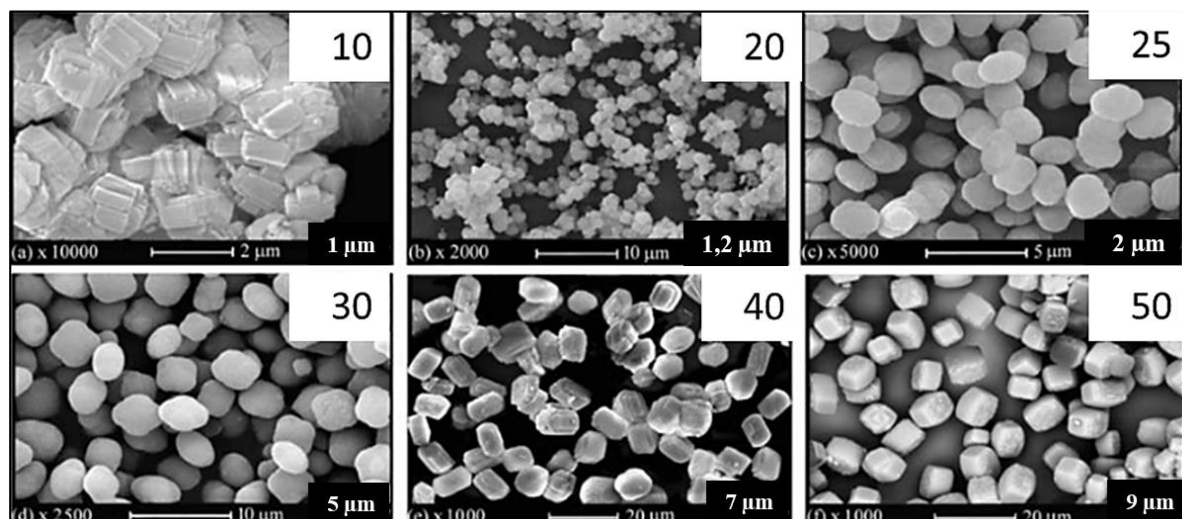
Fonte: GOMES, 1991.

Van Grieken et al. (2000) estudaram a influência de diferentes parâmetros de síntese nas propriedades finais da ZSM-5. De uma maneira geral, este estudo mostrou que o tipo de fonte de alumínio tem influência no tamanho final das partículas, e o uso de isopropóxido de alumínio resultou em menores diâmetros de partícula quando comparado com nitrato e sulfato de alumínio. O aumento do teor de água ocasionou um aumento significativo no tamanho das partículas. Além disso, o aumento do tempo de cristalização levou a um progressivo crescimento das partículas (VAN GRIEKEN et al., 2000).

Shirazi e colaboradores (2008) sintetizaram zeólitas de estrutura ZSM-5 com diferentes razões molares Si/Al= 10, 20, 25, 30, 40 e 50 com intuito de estudar o efeito da razão Si/Al sobre o tamanho das partículas, morfologia, área superficial e acidez. Obviamente, essas zeólitas apresentaram diferentes composições químicas e, por meio das imagens de microscopia, verificou-se que o hábito das partículas muda com a razão Si/Al. Para a razão Si/Al=10, observaram a presença de pequenos cristais intercrescidos e, à medida que a razão Si/Al aumenta, as partículas tornam-se esféricas, algumas apresentam a forma de prisma hexagonal e até cúbicas, e com distribuição de tamanhos uniformes e com maiores dimensões. Ou seja, o tamanho das partículas diminui com o aumento do teor de Al, isso acontece porque as espécies de Al favorecem a nucleação, ou seja, quando o teor de Al é elevado, há um número maior de núcleos dando origem a pequenas partículas (CAMBLOR; CORMA; VALENCIA,

1998). Na Figura 12, são apresentadas as micrografias das amostras sintetizadas com as diferentes razões Si/Al e seus respectivos tamanhos de partícula.

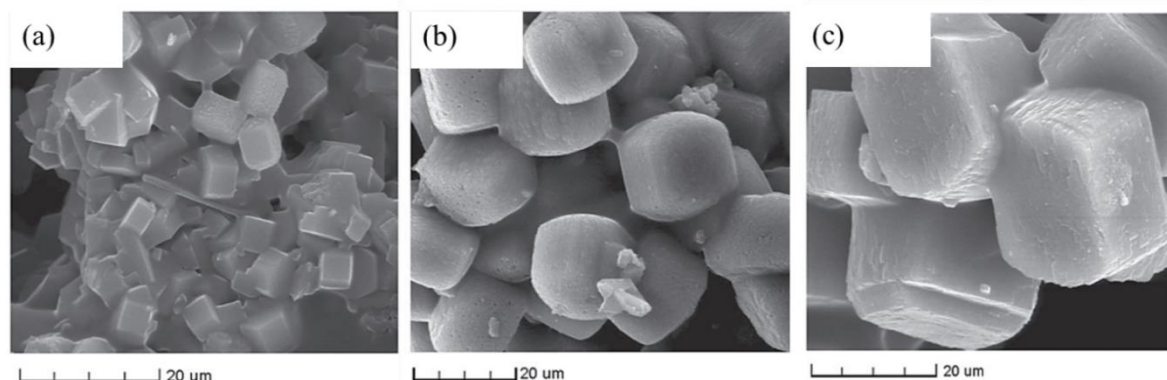
Figura 12- Micrografia das zeólitas ZSM-5 sintetizadas com diferentes razões Si/Al= 10,20,25,30 e 50.



Fonte: SHIRAZI; JAMSHIDI; GHASEMI, 2008.

O tempo de cristalização é também um fator importante no procedimento de síntese de zeólitas, influenciando a cristalinidade e tamanho dos cristais. Quando a cristalização é realizada em temperaturas elevadas, a taxa de crescimento dos cristais ocorre em um intervalo mais curto, e por isso, a variação do tempo acaba sendo negligenciada. No entanto, em temperaturas mais brandas, o tempo pode ser usado para ajustar o tamanho final das partículas. Karimi et al (2012) investigaram o efeito do tempo de cristalização da ZSM-5. Os resultados mostraram que, ao aumentar o tempo de 72 para 120 horas, favoreceu-se o crescimento das partículas de 5 para 20 μm (KARIMI et al, 2012), concordando com outros trabalhos (ALIPOUR; HALLADJ; ASKARI, 2014). Isso pode ser observado nas micrografias apresentadas na Figura 13.

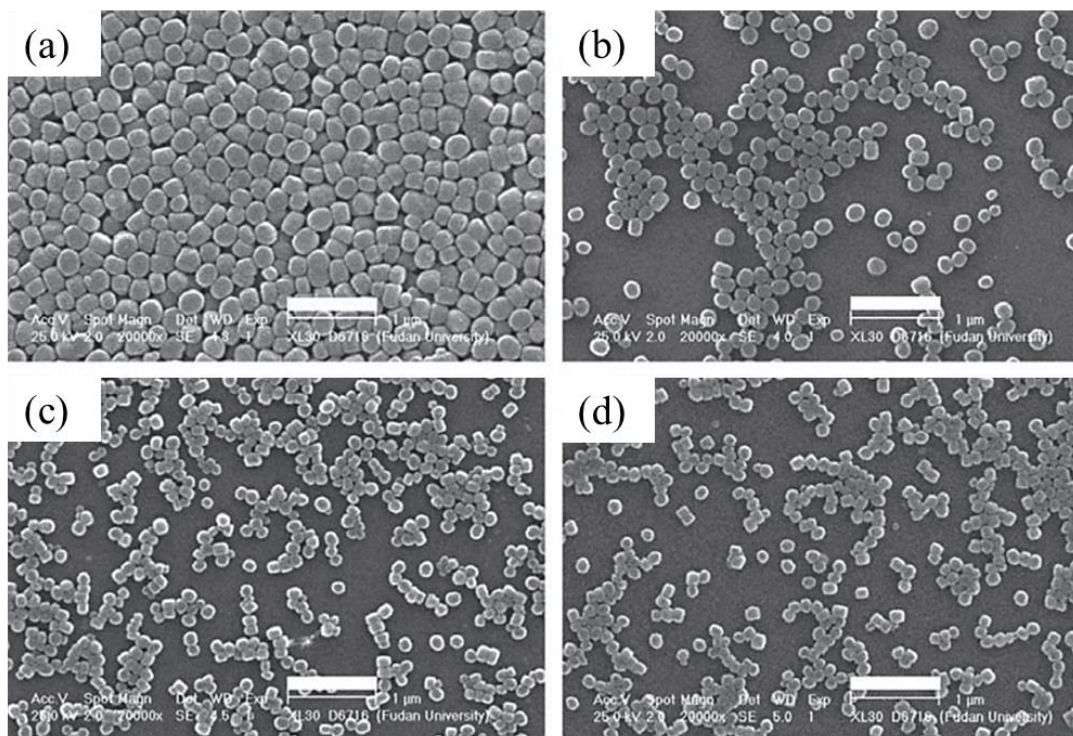
Figura 13- Micrografias das zeólitas sintetizadas em diferentes tempos de cristalização. (a)72h; (b) 96h; (c) 120h.



Fonte: KARIMI et al, 2012.

O uso de agentes direcionadores de estrutura não apenas direciona a cristalização para uma estrutura zeolítica específica, mas também tem influência em suas características finais. No caso da zeólita ZSM-5, o TPAOH (hidróxido de tetrapropilamônio) é o direcionador mais utilizado, devido à sua eficiência em se obter materiais com elevada cristalinidade. Além disso, a quantidade de TPAOH utilizada afeta o tamanho das partículas e sua morfologia. O aumento da quantidade de TPAOH resulta em um aumento de hidroxilas na mistura reacional, as quais promovem a dissolução de espécies de silicato e aluminato na mistura reacional, levando à saturação e formação de um maior número de núcleos. Isso resulta em partículas com menores tamanhos e maior área externa. No entanto, devido ao elevado custo desse direcionador, são relatadas na literatura a combinação de diferentes direcionadores de estrutura com intuito de obter materiais com características semelhantes aos obtidos com TPAOH, com elevada cristalinidade e pequeno tamanho de partícula (ALIPOUR et al., 2016; SOLTANALI et al., 2014). Na Figura 14, é apresentado o resultado obtido por Hu et al (2009), no qual observa-se a diminuição do tamanho das partículas da ZSM-5 com o aumento do teor de TPAOH, sendo que, para isso, as demais condições de síntese foram mantidas constantes (HU et al., 2009).

Figura 14- Micrografias das zeólitas ZSM-5 sintetizadas com diferentes concentrações de TPAOH na mistura reacional. (a) TPAOH/SiO<sub>2</sub>= 0.17; (b) 0.24, (c) 0.29; (d) 0.34.



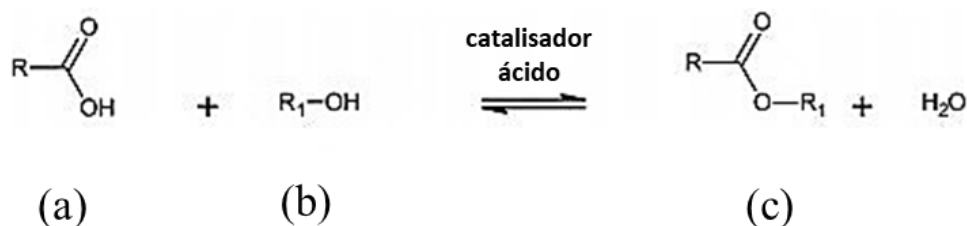
Fonte: HU et al., 2009.

Enfim, há inúmeros trabalhos na literatura sobre o ajuste de parâmetros de síntese para obtenção da estrutura MFI com diferentes tamanhos de partícula. Contudo, é necessário escolher a metodologia que mais se adequa à situação em que será aplicado.

### 3.4 Esterificação

A esterificação é uma importante reação para obtenção de ésteres orgânicos, especialmente os de cadeia curta (C3-C8), os quais são amplamente utilizados nas indústrias de alimentos, cosméticos e farmacêutica devido ao aroma frutado (BEDARD; CHIANG; BHAN, 2012; MASSA et al., 2023; TEO; SAHA, 2004; YADAV; MEHTA, 1994). Essa é uma reação reversível em que um ácido carboxílico reage com um álcool, formando éster e água. Para que isso aconteça, deve ser realizada na presença de um catalisador protônico (PETERS et al., 2006). Um esquema dessa reação é ilustrado na Figura 15.

Figura 15-Reação de esterificação entre um (a) ácido carboxílico e (b) álcool, formando (c) éster.



Industrialmente, as reações de esterificação são realizadas utilizando catalisadores ácidos homogêneos, tais como o ácido sulfúrico, ácido fluorídrico, ácido p-toluenossulfônico e ácido clorídrico (AKBAY; ALTIOKKA, 2011; LIU; LOTERO; GOODWIN, 2006). No entanto, esforços têm sido realizados para substituí-los por catalisadores heterogêneos, os quais oferecem vantagens de facilidade na separação dos produtos da reação e ausência de corrosão dos equipamentos (PETERS et al., 2006). Nesse sentido, zeólitas (BEDARD; CHIANG; BHAN, 2012; KIRUMAKKI et al., 2003; KIRUMAKKI; NAGARAJU; CHARY, 2006; PETERS et al., 2006; VISWANADHAM et al., 2009), resinas de troca iônica (AKBAY; ALTIOKKA, 2011; PETERS et al., 2006; TEO; SAHA, 2004), zircônias sulfonadas (PETERS et al., 2006), óxidos de nióbio (OGINO; SUZUKI; MUKAI, 2018; PETERS et al., 2006), entre outros, foram descritos como potenciais catalisadores para reações de esterificação.

De acordo com a literatura, as resinas de troca iônica são os catalisadores heterogêneos mais utilizados para reação de esterificação do ácido acético com álcoois de cadeia curta (AVHAD; OSBORG; MARCHETTI, 2019; MASSA et al., 2023; TEO; SAHA, 2004). Apesar de exibirem uma elevada atividade catalítica, essas resinas possuem baixa resistência térmica, restringindo seu uso à temperatura de 120°C e por períodos curtos de reação (PETERS et al., 2006). Além das resinas, óxidos de nióbio tem se mostrado eficientes para esterificação em razão da elevada acidez superficial (BRAGA et al., 2008).

Zeólitas protônicas, como Y, BEA e MFI se mostraram ativas como catalisadores na esterificação do ácido acético com álcoois de cadeia curta. Entretanto, na literatura são mencionados que diferentes parâmetros podem influenciar o desempenho catalítico desses catalisadores, tais como acidez, limitação difusional, o tipo de canais (uni-bi e tridimensionais) e hidrofobicidade. A seguir, alguns desses trabalhos são apresentados.

Kirumakki, Nagaraju e Chary (2006) estudaram o efeito de diferentes tipos de zeólitas protônicas e álcoois de cadeia curta na reação de esterificação em fase líquida com ácido acético. Para isso, eles utilizaram os álcoois (1-propanol, isopropanol, 1-butanol e isobutanol)

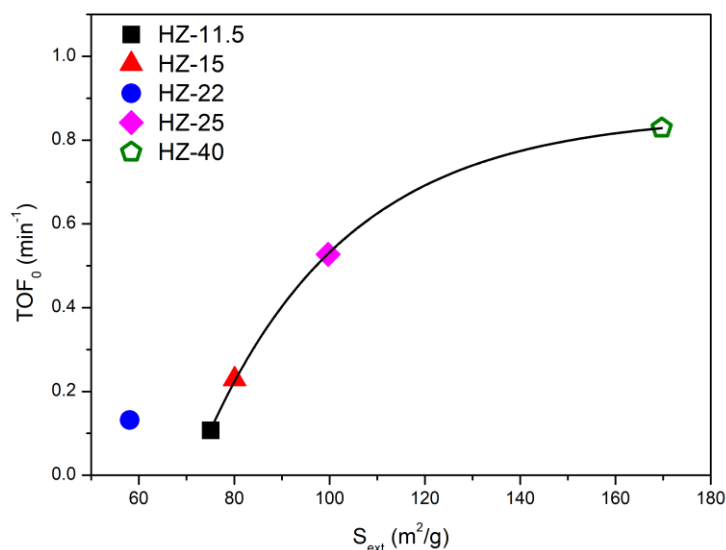
e as zeólitas comerciais na forma ácida FAU, MFI e BEA, com razões Si/Al= 30, 25 e 8, respectivamente. Dessa forma, verificaram que a zeólita BEA teve melhor desempenho catalítico para as reações com os diferentes álcoois, devido ao maior número de sítios ácidos quando comparada às demais zeólitas (KIRUMAKKI; NAGARAJU; CHARY, 2006).

Peters et al. (2006) realizaram vários testes catalíticos comparando catalisadores homogêneos com heterogêneos na reação de esterificação entre o butanol e o ácido acético em fase líquida. Dentre os catalisadores utilizados, destacou-se a zeólita protônica Y com diferentes razões Si/Al= 2,6; 6; 15; 20 e 40. Inicialmente, os autores observaram uma razão Si/Al ótima para conversão do ácido acético, alcançando atividade catalítica máxima com a zeólita Y de Si/Al = 20. No entanto, o catalisador com Si/Al=2,6, apesar de possuir um maior número de sítios ácidos, não apresentou atividade catalítica na reação. Segundo os autores, esse fato pode estar relacionado à alta hidrofiliabilidade desse catalisador, levando ao envenenamento dos sítios ácidos pela água (PETERS et al., 2006).

No estudo conduzido por Viswanadham et al. (2009), foi relatado que, ao aplicar zeólitas ZSM-5 com razão Si/Al constante igual a 30, mas com diferentes tamanhos de partículas (escala micro e nanométrica), na esterificação do ácido acético com cicloexanol, a ZSM-5 de menor tamanho de partículas (nanométricas) exibiu desempenho catalítico superior. Esse resultado foi atribuído à sua maior área externa (VISWANADHAM et al., 2009).

Mas recentemente, Ribeiro et al. (2021) avaliaram a influência de zeólitas ácidas de estrutura MFI com diferentes percentuais molares de alumínio (Si/Al=11,5; 15; 22; 25 e 40) na reação de esterificação do ácido acético com isopentanol para obtenção do acetato de isopentila. Desse modo, verificaram que o aumento da fração de alumínio não favoreceu o desempenho dos catalisadores, diminuindo a frequência de moléculas transformadas por sítio ( $TOF_0$ ). Tal comportamento foi atribuído à diminuição da área externa dos catalisadores com o aumento da fração de alumínio, sugerindo que a reação ocorre na superfície externa do catalisador, devido a limitação difusional nos microporos da estrutura MFI. Portanto, o aumento da superfície externa aumentou a acessibilidade e melhor difusão dos reagentes e produtos pelos poros da zeólita, proporcionando maior atividade catalítica (RIBEIRO et al., 2021). A Figura 16 apresenta o gráfico da frequência de moléculas de reagentes transformadas por sítio ativo ( $TOF_0$ ) nas zeólitas para os diferentes teores de Al.

Figura 16-  $TOF_0$  como uma função da área superficial externa dos catalisadores HZ-11,5, HZ-15, HZ-22, HZ-25 e HZ-40.



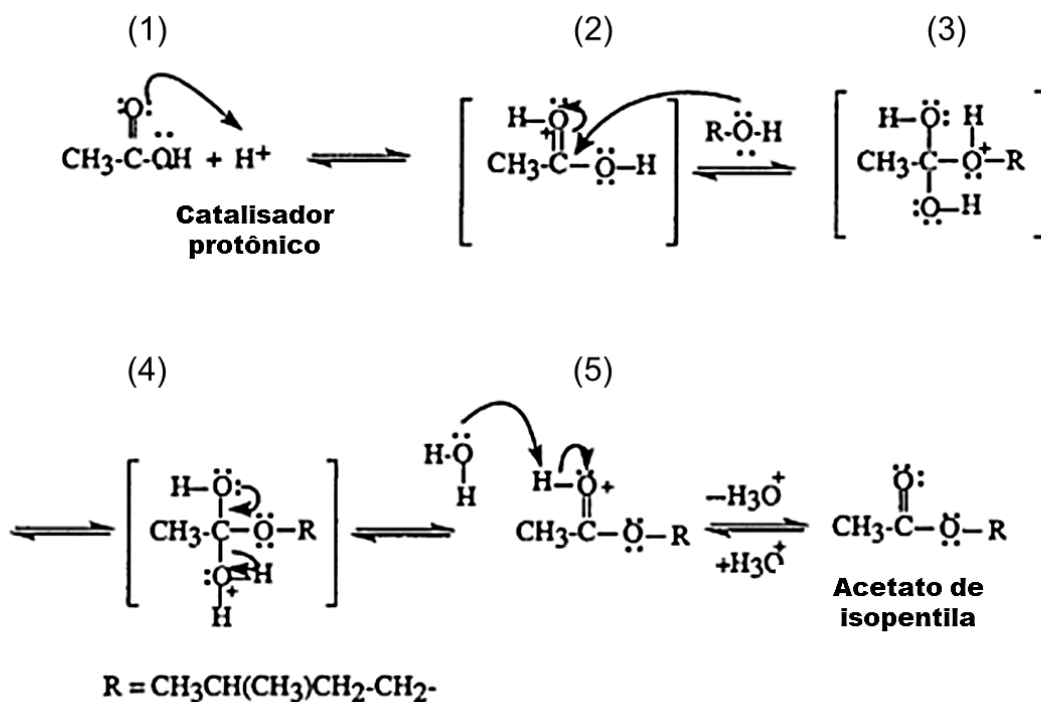
Fonte: Adaptado de RIBEIRO et al., 2021.

Analisando os estudos disponíveis, observa-se lacunas no entendimento dos fatores que melhoram a atividade catalítica das zeólitas na esterificação. No entanto, os resultados mais recentes obtidos por Ribeiro et al. (2021), indicam que o aumento da área de superfície externa das zeólitas conduziu a uma melhoria no desempenho dos catalisadores, embora o número de sítios ácidos nos catalisadores não tenha se mantido constante. Portanto, ainda se faz necessária uma investigação das propriedades texturais dos catalisadores para compreender melhor seu impacto no desempenho catalítico na esterificação.

### 3.4.1 Mecanismo da reação de esterificação

De acordo com Teo e Saha (2004), o mecanismo de reação para esterificação em fase líquida entre um ácido carboxílico (ácido acético) e álcool (isopentanol) utilizando catalisadores heterogêneos segue as mesmas etapas da reação em fase homogênea (TEO; SAHA, 2004). O Mecanismo da reação de esterificação é apresentado na Figura 17.

Figura 17- Mecanismo da reação de esterificação catalisada por ácido.



Fonte: Adaptado de TEO; SAHA (2004).

Inicialmente, o ácido acético recebe um próton do catalisador ácido (1). Em seguida, a molécula de isopentanol ataca a carbonila protonada (2) e gera um intermediário tetraédrico (3). Nessa etapa, um próton é perdido de um átomo de oxigênio e recebido por outro átomo de oxigênio, formando um segundo intermediário (4). Esse intermediário perde uma molécula de água resultando em um éster protonado (5) e, por fim, o próton é transferido para uma molécula de água (atuando como uma base) para formar o éster, acetato de isopentila. Todos esses passos são reversíveis.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Preparação dos catalisadores

A preparação dos catalisadores foi realizada em duas etapas principais, as quais serão descritas nas subseções a seguir: sínteses das zeólitas MFI e troca iônica para obtenção da forma ácida dos catalisadores.

#### 4.1.1 Síntese da zeólita MFI com n-butilamina

Para a síntese das zeólitas MFI realizadas com o agente direcionador de estrutura n-butilamina (BTA) com Si/Al= 47, baseou-se na metodologia descrita pela patente(RUBIN; ROSINSKI; PLANK, 1979) com a seguinte composição molar: 1,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 93,5 SiO<sub>2</sub>: 36,4 Na<sub>2</sub>O: 36,7 BTA: 19,6 28 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 3877 H<sub>2</sub>O, na qual foi avaliado o efeito do tempo de envelhecimento da mistura reacional.

Os reagentes utilizados e suas respectivas especificações quanto a composição e pureza, são apresentados na Tabela 3. O Apêndice A apresenta a planilha de síntese utilizada para cálculo das massas de reagentes.

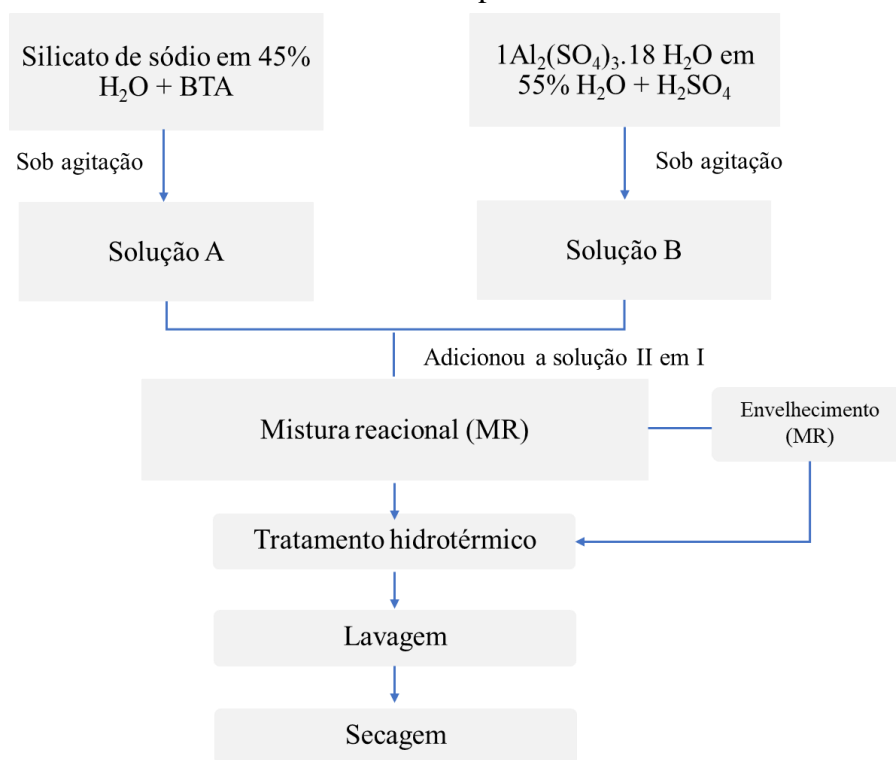
Tabela 3- Reagentes empregados na síntese da zeólita MFI com n-butilamina como Fonte: Elaborada pela autora.

Reagentes	Fabricante	Especificações
Solução de silicato de sódio	Sigma-Aldrich	Composição m/m 10,6% Na <sub>2</sub> O, 26,5% SiO <sub>2</sub> , 62,9% H <sub>2</sub> O
Sulfato de alumínio hidratado	Sigma-Aldrich	Composição 1Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . 18 H <sub>2</sub> O 98% pureza
n-Butilamina	Sigma-Aldrich	99,5% pureza
Ácido sulfúrico	MERCK	95-97% pureza

Fonte: Elabora pela autora.

Para obter a mistura reacional, inicialmente foram preparadas duas soluções: uma solução A contendo silicato de sódio, n-butilamina e água; e a solução B, contendo água, sulfato de alumínio e ácido sulfúrico. A solução B foi adicionada lentamente à solução A. Essa mistura resultante foi agitada por 45 minutos. Em seguida, uma parte da mistura reacional foi submetida ao envelhecimento por um período de até 168 horas a 40 °C; enquanto o restante foi acondicionado em copos de teflon, colocados em autoclaves de aço inoxidável, e submetido ao tratamento hidrotérmico em uma estufa com agitação constante de 23 rpm a 170 °C por 24 horas. Ao final, o precipitado formado foi lavado até atingir pH 8. O sólido resultante foi então seco. Após isso, as amostras foram calcinadas a 550 °C numa mufla em atmosfera estática com rampa de aquecimento de 10°C/min por um período de 5 horas. O esquema da síntese descrita acima é apresentado na Figura 18.

Figura 18- Fluxograma do procedimento de obtenção da zeólita MFI com n-butilamina variando o tempo de envelhecimento da mistura reacional por até 7 dias.



Fonte: Elabora pela autora.

A nomenclatura das amostras sintetizadas com n-butilamina e seus respectivos tempos de envelhecimento são apresentados na Tabela a seguir.

Tabela 4- A nomenclatura das amostras sintetizadas com n-butilamina juntamente com suas respectivas condições de síntese.

<b>Código</b>	<b>Si/Al</b>	<b>T<sub>E</sub><sup>a</sup> (°C)</b>	<b>t<sub>E</sub><sup>b</sup> (h)</b>	<b>T<sub>H</sub><sup>c</sup> (°C)</b>	<b>t<sub>H</sub><sup>d</sup> (h)</b>
A1	47		0		
A2	47		72		
A3	47	40	120	170	24
A4	47		144		
A5	47		168		

<sup>a</sup> temperatura de envelhecimento; <sup>b</sup> tempo de envelhecimento; <sup>c</sup> temperatura do tratamento hidrotérmico; <sup>d</sup> tempo de tratamento hidrotérmico.

Fonte: Elaborada pela autora.

#### 4.1.2 Síntese da zeólita MFI com cátions tetrapropilamônio

A zeólita MFI também foi preparada com cátions tetrapropilamônio (TPAOH e TPABr) como agentes direcionadores de estrutura. A metodologia de síntese empregada foi adaptada do procedimento descrito por (YANG et al., 2017), que utiliza a seguinte proporção estequiométrica: 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 50 SiO<sub>2</sub>: 0.150 Na<sub>2</sub>O: 10 TPAOH: 1000 H<sub>2</sub>O. Por meio dessa metodologia, foram sintetizadas zeólitas com Si/Al= 25 e 15, nas quais os seguintes parâmetros foram avaliados: quantidade de cátions TPA<sup>+</sup>, tempo de envelhecimento e tempo de tratamento hidrotérmico. Os reagentes utilizados e suas respectivas especificações quanto a composição e pureza estão apresentados na Tabela 5. O Apêndice A apresenta a planilha de síntese utilizada para cálculo das massas de reagentes.

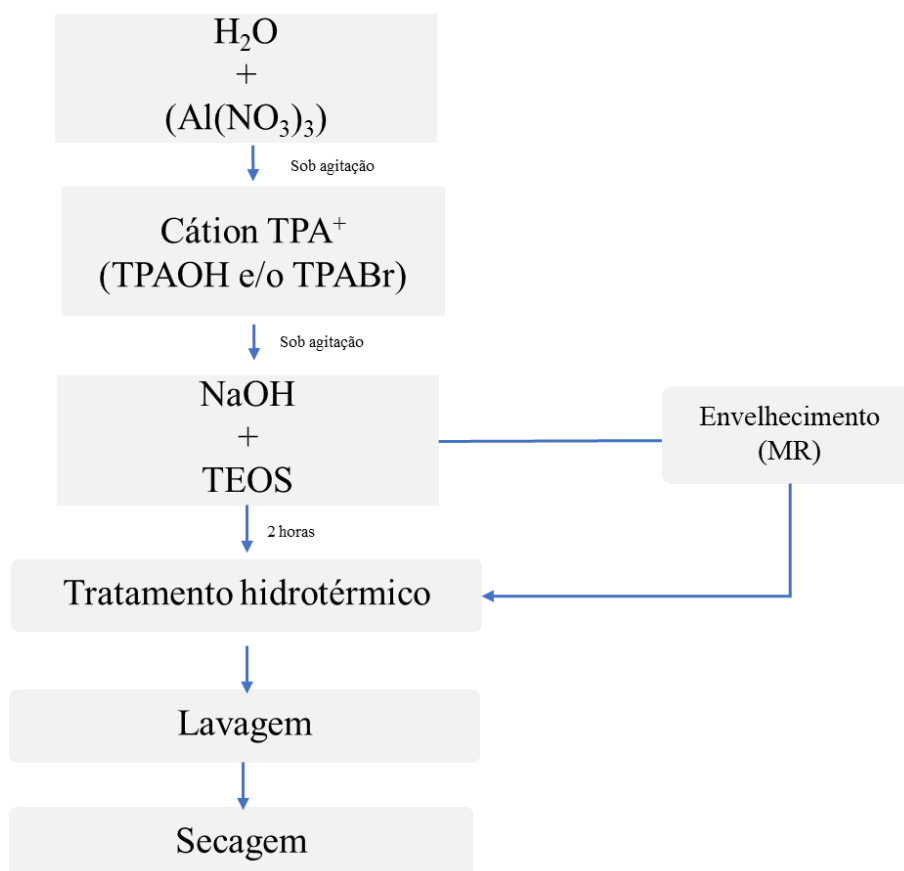
Tabela 5-Reagentes empregados na síntese da zeólita MFI com cátions TPA<sup>+</sup>.

<b>Reagentes</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Especificações</b>
Ortossilicato de tetraetila	Sigma-Aldrich	98% pureza
Nitrato de alumínio hidratado	Sigma-Aldrich	Composição 1Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . 9 H <sub>2</sub> O 98% pureza
Hidróxido de sódio	Sigma-Aldrich	98 % pureza
Solução de hidróxido de tetrapropilamônio	Sigma-Aldrich	Composição 20% em água
Brometo de tetrapropilamônio	Sigma-Aldrich -	98% pureza

Fonte: Elaborada pela autora.

De um modo geral, a síntese com cátions  $\text{TPA}^+$  como agente direcionador de estrutura pode ser descrita da seguinte maneira: o nitrato de alumínio e a água foram misturados até completa dissolução. Após isso, o agente direcionador de estrutura  $\text{TPA}^+$  (hidróxido de tetrapropilamônio e/ou brometo de tetrapropilamônio) foi adicionado à mistura inicial sob agitação por cerca de 15 minutos. Decorrido esse tempo, adicionou-se o hidróxido de sódio até completa homogeneização e, por último, a fonte de sílica TEOS (Ortossilicato de tetraetila) foi acrescentada lentamente. A mistura reacional resultante foi mantida sob agitação constante por 2 horas. Após isso, a mistura foi transferida para copos de teflon e acondicionada em autoclave de aço inox e submetida ao tratamento hidrotérmico em uma estufa a  $180\text{ }^\circ\text{C}$ . Ao final, o precipitado formado foi lavado até atingir  $\text{pH}=8$ . O sólido resultante foi então seco. Após isso, as amostras foram calcinadas a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  numa mufla em atmosfera estática, com rampa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , por um período de 5 horas. O esquema da síntese descrita acima é apresentado na Figura 19.

Figura 19- Fluxograma do procedimento de obtenção da zeólita MFI com cátions  $\text{TPA}^+$ .



Fonte: Elaborada pela autora.

Para as zeólitas sintetizadas com a razão Si/Al =25, avaliou-se inicialmente o efeito da quantidade de cátions TPA<sup>+</sup>. Para isso, o número de moles na composição molar foi mantido em 10, para manter-se a basicidade do meio reacional, e o número de moles de cátions TPA<sup>+</sup> entre 10 e 30 para se verificar o efeito do teor de cátion direcionador. Além disso, a amostra com o teor TPA<sup>+</sup> =30 e OH= 10 foi submetida ao envelhecimento da mistura reacional por um período de 168 horas a 40 °C. Na Tabela 6, é apresentada a nomenclatura dessas amostras conforme as condições de síntese empregadas.

Tabela 6- Nomenclatura das zeólitas sintetizadas com cátions TPA<sup>+</sup> como agente direcionador na Si/Al=25, de acordo com as variações de síntese empegadas.

<b>Código</b>	<b>Si/Al</b>	<b>OH<sup>-</sup></b>	<b>TPA<sup>+</sup></b>	<b>T<sub>E</sub><sup>a</sup> (°C)</b>	<b>t<sub>E</sub><sup>b</sup> (h)</b>	<b>T<sub>H</sub><sup>c</sup> (°C)</b>	<b>t<sub>H</sub><sup>d</sup> (h)</b>
B1	25	10	10	-	-	180	24
B2	25	10	30	-	-	180	24
B3	25	10	30	-	-	180	48
C1	25	10	30	40	168	180	24

<sup>a</sup>temperatura de envelhecimento; <sup>b</sup>tempo de envelhecimento; <sup>c</sup>temperatura do tratamento hidrotérmico; <sup>d</sup>tempo de tratamento hidrotérmico.

Fonte: Elaborada pela autora.

As zeólitas sintetizadas com a razão Si/Al=15 também foram avaliados quanto ao efeito do teor da quantidade de cátions TPA<sup>+</sup>. Para isso, o número de moles na composição molar foi mantido em 10 para manter a basicidade do meio reacional, e o número de moles de cátions TPA<sup>+</sup> variou entre 10 e 30 para verificar o efeito do teor de cátion direcionador em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico (24, 48 e 72 horas). Além disso, a amostra sintetizada com o teor TPA<sup>+</sup> =10 e OH= 10, com 72h de tratamento hidrotérmico, juntamente com as amostras sintetizadas com o teor TPA<sup>+</sup> =30 e OH=10, em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico (24,48 e 72), foram submetidas ao envelhecimento da mistura reacional. Na tabela 7, é apresentada a nomenclatura dessas amostras, sintetizadas de acordo com as condições de síntese descritas.

Tabela 7- Nomenclatura das zeólitas sintetizadas com TPA<sup>+</sup> na Si/Al=15, conforme as variáveis de síntese empregadas.

<b>Código</b>	<b>Si/Al</b>	<b>OH<sup>-</sup></b>	<b>TPA<sup>+</sup></b>	<b>T<sub>E</sub><sup>a</sup> (°C)</b>	<b>t<sub>E</sub><sup>b</sup> (h)</b>	<b>T<sub>H</sub><sup>c</sup> (°C)</b>	<b>t<sub>H</sub><sup>d</sup> (h)</b>
D1	15	10	10	-	-	180	24
D2	15	10	10	-	-	180	48
D3	15	10	10	-	-	180	72
D4	15	10	30	-	-	180	24
D5	15	10	30	-	-	180	48
D6	15	10	30	-	-	180	72
E1	15	10	10	40	168	180	24
E2	15	10	30	40	168	180	48
E3	15	10	30	40	168	180	72
E4	15	10	10	40	168	180	72

<sup>a</sup>temperatura de envelhecimento; <sup>b</sup>tempo de envelhecimento; <sup>c</sup>temperatura do tratamento hidrotérmico; <sup>d</sup>tempo de tratamento hidrotérmico.

Fonte: Elaborada pela autora.

#### 4.1.3 Obtenção da forma ácida

Após a síntese das zeólitas e confirmação da estrutura MFI por meio da difratometria de raios X, as zeólitas sódicas foram submetidas a troca iônica para obter sua forma ácida. Para esse procedimento, as amostras foram submetidas a três tocas iônicas consecutivas de 1 hora cada, utilizando uma solução de cloreto de amônio (1 mol/L) à temperatura ambiente. Para cada 1 g de zeólita MFI, utilizou-se 50 mL da solução de NH<sub>4</sub>Cl. Desta maneira, os cátions de compensação Na<sup>+</sup> foram substituídos pelos cátions (NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup>. Ao final das trocas, os materiais foram lavados com água destilada e secos a 80°C por 24h. Com objetivo de decompor o cátion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> para formação dos sítios ácidos de Brønsted (H<sup>+</sup>), as zeólitas na forma amoniacal foram calcinadas em uma mufla a 550°C durante 5 horas, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Assim, foram obtidas zeólitas protônicas.

## 4.2 Caracterização

Com intuito de determinar o efeito das diferentes variáveis de síntese sobre as propriedades físico-químicas das zeólitas, as amostras foram caracterizadas pelas técnicas descritas a seguir.

### 4.2.1 Difratometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X foi empregada com intuito de verificar se houve a formação da estrutura MFI e quantificar o percentual da fase MFI para as diferentes amostras sintetizadas. Para isso, as análises foram realizadas utilizando um difratômetro automático Miniflex 600 (Rigaku) com tubo de cobre, filtro de níquel e operado com radiação  $\text{CuK}\alpha$  (40kV, 15mA), velocidade do goniômetro igual  $10^\circ$  ( $2\theta$ )/min e ângulo de varredura  $2\theta$  entre  $5^\circ$  a  $50^\circ$ .

O percentual da fase MFI das zeólitas ácidas foram determinadas por meio do método de refinamento de Rietveld utilizando o Software TOPAS® 4.2.

### 4.2.2 Fisissorção de $\text{N}_2$

As medidas de fisissorção de nitrogênio dos catalisadores foram realizadas para a determinação de propriedades texturais, como: volume de microporos ( $V_{\text{micro}}$ ), área superficial externa ( $S_{\text{ext}}$ ). As análises foram conduzidas num sistema ASAP 2020, instalado no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Para obtenção das isotermas de nitrogênio, as amostras foram tratadas sob vácuo durante 6h na temperatura de  $350^\circ\text{C}$ , com intuito de remover contaminantes e água fisissorvida na superfície do catalisador. A etapa seguinte consistiu em resfriar a amostra à temperatura do nitrogênio líquido ( $-196^\circ\text{C}$ ) e, em seguida, a amostra foi exposta a uma mistura de  $\text{He}/\text{N}_2$ .

O volume de microporos e a superfície externa das zeólitas foram determinados pelo método t-plot (DEBOER, 1965), o qual relaciona o volume de gás adsorvido em condições padrões de temperatura e pressão com a espessura média da camada de nitrogênio adsorvido

(t). Os valores de espessura são calculados em função da pressão relativa  $p/p_0$  mediante a equação de Harkins e Jura (Equação 1).

$$t (\text{Å}) = \left[ \frac{13,99}{0,034 - \left(\frac{p}{p_0}\right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

#### 4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com objetivo de obter informações sobre as dimensões, hábito e a distribuição de tamanho de partículas dos catalisadores, foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura. O preparo das amostras consistiu em adicionar isopropanol em aproximadamente 10 mg de catalisador, realizando a dispersão por meio de agitação com ultrassom durante 5 minutos. Em seguida, o sobrenadante da dispersão foi gotejado sobre um porta amostra de alumínio até que se observasse a deposição do sólido e evaporação completa do solvente. O porta amostra foi recoberto com uma fina camada de ouro, gerando condutividade elétrica na amostra. As imagens foram realizadas nos microscópios XL 30 FEG (20 kV) e FEI Magellan 400L (2 kV), instalados no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa/ UFSCar).

Por meio das micrografias, determinou-se a distribuição do tamanho de partículas das catalisadores. Para isso foram contabilizados 100 diâmetros de cada amostra por meio do software ImageJ. Com os dados do software, construíram-se os histogramas de frequência e determinaram-se as médias e os desvios padrão de cada amostra a partir da distribuição normal.

#### 4.2.4 Análise Química Elementar

A razão silício e alumínio (Si/Al) global das zeólitas MFI foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Para análise, as amostras foram depositadas em

fitas duplas de carbono aderidas a um porta amostra de alumínio. Essas análises foram realizadas em um microscópio eletrônico INSPECT EBDS, com tensão de 25kV, instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa/ UFSCar).

#### **4.2.5 Dessorção de amônia a temperatura programada (DTP- NH<sub>3</sub>)**

A dessorção à temperatura programada com NH<sub>3</sub> (DTP- NH<sub>3</sub>) foi usada para caracterizar a acidez presente nas zeólitas. Para as análises, pesou-se aproximadamente 100 mg de amostra, a qual foi submetida a um tratamento térmico na temperatura de 550°C sob fluxo de He (30 mL/min), com uma taxa de aquecimento de (10°C/ min) por um período de 30 minutos. Na sequência, as amostras foram resfriadas até 120°C numa taxa de 30°C/ min. Na mesma temperatura realizou-se a adsorção com 10% NH<sub>3</sub> em He (10 mL/ min) durante 30 minutos. Após o período de saturação, NH<sub>3</sub> foi substituída por He para remoção de NH<sub>3</sub> fracamente adsorvida durante 1h. Em seguida, elevou-se a temperatura de 120 °C para 550°C, numa taxa de aquecimento de 15°C/min para que ocorresse a dessorção. Ao final, obteve-se um perfil de DTP, no qual se verificou a dessorção de NH<sub>3</sub> em função da temperatura. As análises foram realizadas no equipamento Micromeritics AutoChem II 2920 Chemisorption Analyzer, detector de condutividade térmica (TCD).

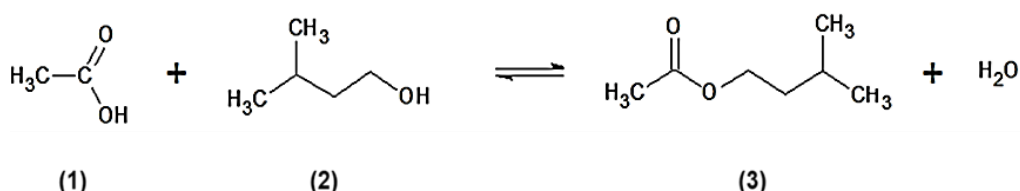
#### **4.2.6 Ressonância Magnética Nuclear de <sup>27</sup>Al (RMN de <sup>27</sup>Al)**

Os espectros de ressonância magnética nuclear do núcleo <sup>27</sup>Al foram obtidos no Departamento de Química da UFSCar (DQ - UFSCar), utilizando um espectrômetro Bruker AVANCE III, 9,1 Tesla (400 MHz para frequência do hidrogênio). Os espectros foram obtidos a 104,22 MHz, em um rotor de 4 mm com frequência de rotação de 10 kHz.

#### **4.2.7 Avaliação Catalítica**

O desempenho catalítico das zeólitas sintetizadas foi avaliado na reação de esterificação entre o ácido acético e isopentanol para obtenção do acetato de isopentila. Um esquema dessa reação é ilustrado na Figura 20, e na Tabela 8 estão as especificações dos reagentes utilizados.

Figura 20- Reação de esterificação entre (1) ácido acético e (2) álcool isopentanol formando (3) acetato de isopentila e água.



Fonte: Elaborada pela autora.

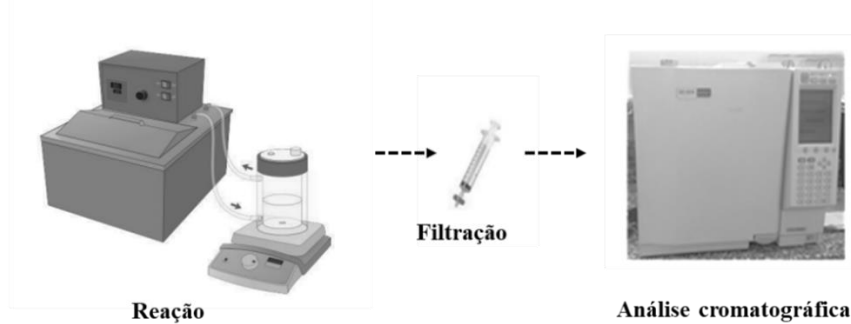
Tabela 8- Especificações dos reagentes utilizados nos testes catalíticos.

Reagentes	CAS	Fabricante	Especificações
Ácido acético	64-19-7	Sigma-Aldrich	≥ 99% de pureza
Isopentanol	123-51-3	Sigma-Aldrich	≥ 99% de pureza

Fonte: Elabora pela autora.

A avaliação cinética das zeólitas foi realizada em reator batelada encamisado na temperatura de 80 °C, controlada por banho termostático. Foram preparados 15 mL de mistura reacional, com proporção molar (2:1) entre os reagentes (ácido acético: isopentanol), com porcentagem mássica de catalisador de 4% m/m. A mistura reacional foi mantida sob agitação, sendo retiradas alíquotas a cada 5 minutos até um período de 40 minutos, a partir do qual foram retiradas com 50, 60, 80, 100 e 120 minutos. As alíquotas foram filtradas e analisadas por cromatografia a gás num cromatógrafo modelo CG2010 da SHIMADZU, com detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar RTX-1. As condições de operação do cromatógrafo estão apresentadas no APÊNDICE B. O sistema utilizado para cinética de reação foi ilustrado na Figura 21

Figura 21- Esquema ilustrativo do sistema reacional utilizado nos testes catalíticos.



Fonte: Adaptado de BARBOSA, 2014

As conversões foram calculadas através da Equação 2, em que MA representa os mols de isopentanol e MP os mols do éster formado.

$$X_A(\%) = \frac{MP}{MA+MP} \times 100 \quad (2)$$

A frequência da reação catalítica,  $TOF_0$  (Turnover Frequency) no início da reação ( $t=0$  min) foi determinado por meio da Equação 3, a qual relaciona a taxa de reação no instante inicial da reação ( $dX_A/dt|_{t=0}$ ) por número de mols de sítios por grama de catalisador.

$$TOF_0 = \left( \frac{Mol_{isopentanol}}{mol_{sítios} \times min} \right) = \frac{C_{A0} \times V \times (dX_A/dt|_{t=0})}{mol_{sítios} \times m_{cat}} \quad (3)$$

$$X_A = \frac{a \times t}{(t+b)} \quad (4)$$

A taxa da conversão em  $t = 0$  min, ( $dX_A/dt|_{t=0}$ ) foi determinada com base no ajuste de uma equação hiperbólica (Equação 4). As condições empregadas foram: concentração inicial de isopentanol ( $C_{A0}$ ) de 4,5 mol/L; massa do catalisador ( $m_{cat}$ ) de 0,56g; volume da mistura reacional ( $V$ ) de 15 mL; e o número de sítios ( $mol_{sítios}$ ) calculado com base na composição química da MFI ( $H_x Al_x Si_{96-x} O_{192}$ ), já que o número de átomos de alumínio na estrutura equivale à quantidade de sítios ácidos (prótons) e a massa de catalisador é conhecida ( $m_{cat}$ ). Dessa maneira, foi possível determinar o número de mols de sítios por grama de zeólita ( $mol_{sítios}$ ).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Síntese e caracterização das zeólitas MFI

O presente item será dedicado à discussão dos resultados sobre a síntese e caracterização das zeólitas MFI, sintetizadas utilizando os direcionadores de estrutura BTA e os cátions TPA<sup>+</sup>, (TPAOH e/ou TPABr). Foram avaliados os efeitos dos diferentes parâmetros na síntese tais como o tempo de envelhecimento da mistura reacional, a quantidade de cátions, tempo de tratamento hidrotérmico e a razão Si/Al sobre as propriedades finais das zeólita. Dado que diversas variações na síntese da MFI foram realizadas, um resumo de todas as condições utilizadas juntamente com seus respectivos códigos é apresentado no Quadro 1.

Quadro 1- Resumo das condições das amostras com estrutura MFI sintetizadas neste trabalho.

Código	Si/Al	OH <sup>-</sup>	TPA <sup>+</sup>	T <sub>E</sub> <sup>a</sup> (°C)	t <sub>E</sub> <sup>b</sup> (h)	T <sub>H</sub> <sup>c</sup> (°C)	t <sub>H</sub> <sup>d</sup> (h)
A1	47	-	-	0	0	170	24
A2	47	-	-	40	72	170	24
A3	47	-	-	40	120	170	24
A4	47	-	-	40	144	170	24
A5	47	-	-	40	168	170	24
B1	25	10	10	-	-	180	24
B2	25	10	30	-	-	180	24
B3	25	10	30	-	-	180	48
C1	25	10	30	40	168	180	24
D1	15	10	10	-	-	180	24
D2	15	10	10	-	-	180	48
D3	15	10	10	-	-	180	72
D4	15	10	30	-	-	180	24
D5	15	10	30	-	-	180	48
D6	15	10	30	-	-	180	72
E1	15	10	30	40	168	180	24
E2	15	10	30	40	168	180	48
E3	15	10	30	40	168	180	72
E4	15	10	10	40	168	180	72

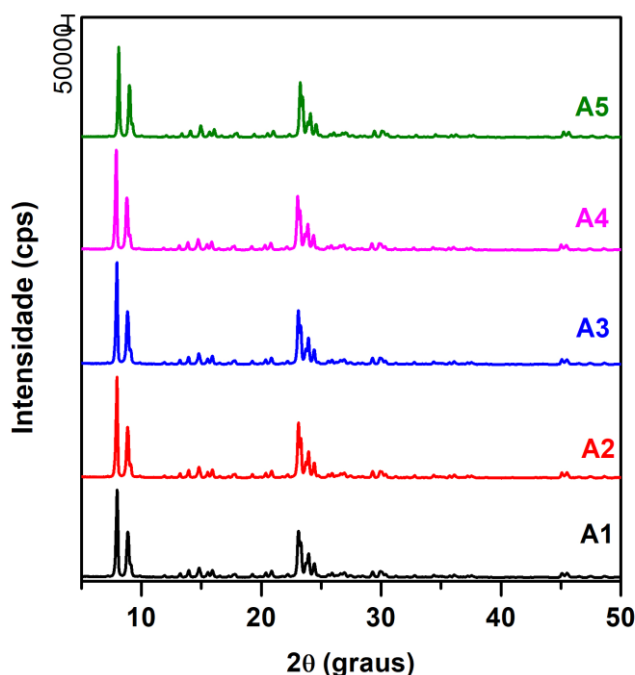
<sup>a</sup>temperatura de envelhecimento; <sup>b</sup>tempo de envelhecimento; <sup>c</sup>temperatura do tratamento hidrotérmico; <sup>d</sup>tempo de tratamento hidrotérmico.

Fonte: Elaborada pela autora.

### 5.1.1 Difractometria de raios X (DRX)

A Figura 22 apresenta os difratogramas de raios X ( $5-50^\circ 2\theta$ ) das zeólitas sintetizadas com BTA submetidas a diferentes tempos de envelhecimento da mistura reacional: 0, 72, 120, 144 e 168 horas, após obtenção de sua forma ácida.

Figura 22- Difratomogramas de raios X das zeólitas protônicas sintetizadas com diferentes tempos de envelhecimento. 0h (A1); 72h (A2); 120h (A3); 144h (A4) e 168h (A5).



Fonte: Elaborada pela autora.

Por meio desses difratogramas, verifica-se que todas as amostras apresentam o mesmo perfil, com picos mais intensos em ângulos  $2\theta$  localizados em 8,9; 9,1; 23,1; 23,4; 23,9 e 24,6°, característicos da estrutura MFI (TREACY; HIGGINS, 2007). Além disso, não foi observada a presença de outras fases cristalinas. Ao aplicar o refinamento de Rietveld a esses padrões de DRX, foi possível quantificar o percentual da fase cristalina da MFI (Tabela 9). No Apêndice C são apresentados os dados experimentais e calculados pelo método de refinamento Rietveld dessas amostras.

De acordo com o refinamento de Rietveld, verifica-se que as amostras apresentam elevada cristalinidade, próxima a 100%. Além disso, o aumento do tempo de envelhecimento da mistura reacional não promoveu modificações quanto a organização das amostras de estrutura MFI, concordando com o trabalho de outros autores (ČIŽMEK et al., 1997; VAN

GRIEKEN et al., 2000). Esse resultado mostra que o método de síntese empregada foi efetivo para obtenção da MFI com elevada pureza e cristalinidade.

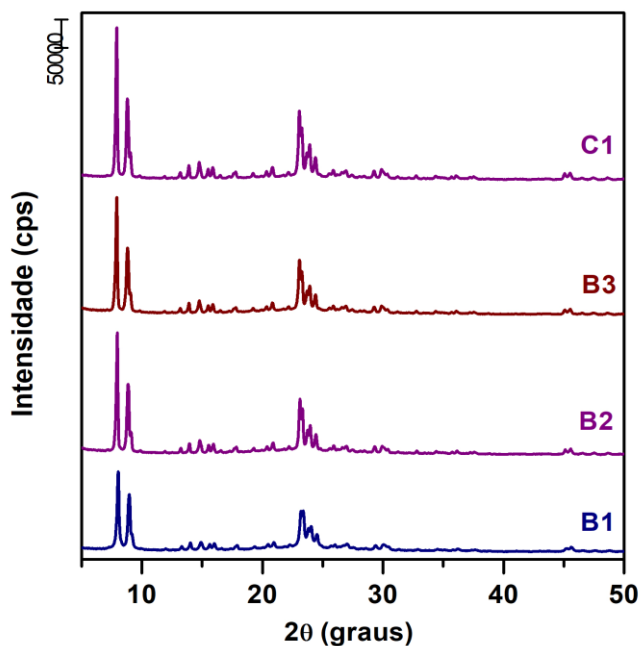
Tabela 9- Quantificação da fase MFI obtida pelo refinamento de Rietveld das amostras sintetizadas com BTA e submetidas ao envelhecimento por diferentes períodos.

Amostra	MFI (%)	Amorfo (%)
A1	92,3	0,4
A2	99,6	0,4
A3	99,7	0,3
A4	99,7	0,3
A5	98,3	1,7

Fonte: Elaborada pela autora.

Como o objetivo é reduzir o tamanho das partículas para melhorar a acessibilidade, as zeólitas MFI foram sintetizadas com cátions  $\text{TPA}^+$  como agentes direcionadores de estrutura, que, de acordo com a literatura, são eficientes para obter zeólitas com pequenas dimensões. Deste modo, a seguir são apresentados os perfis de difração das zeólitas sintetizadas com cátions  $\text{TPA}^+$  na razão  $\text{Si}/\text{Al}=25$  e  $\text{Si}/\text{Al}=15$ . Na Figura 23, são apresentados os perfis de DRX das zeólitas sintetizadas com  $\text{Si}/\text{Al}=25$  (B1, B2, B3 e C1).

Figura 23- Difratomogramas de raios X das zeólitas protônicas sintetizadas com cátions  $\text{TPA}^+$  na razão  $\text{Si}/\text{Al}=25$ .  $\text{TPA}^+ = 10$  (B1);  $\text{TPA}^+ = 30$  (B2, B3 e C1);



Fonte: Elabora pela autora.

Observa-se que todas as amostras sintetizadas com cátions  $\text{TPA}^+$  e com  $\text{Si/Al} = 25$  apresentam os picos característicos da estrutura MFI, sem a presença de outra fase contaminante. Ao aplicar o refinamento de Rietveld a esses padrões de DRX, foi possível estimar a cristalinidade dessas amostras (Tabela 10). No Apêndice C são apresentados os dados experimentais e calculados pelo método de refinamento Rietveld dessas amostras.

Tabela 10- Quantificação da fase MFI obtida pelo refinamento de Rietveld das amostras sintetizadas com cátions  $\text{TPA}^+$  na razão  $\text{Si/Al} = 25$ .

<b>Amostra</b>	<b>MFI (%)</b>	<b>Amorfo (%)</b>
B1	71	29,0
B2	84	16,0
B3	81,3	18,7
C1	90,4	9,6

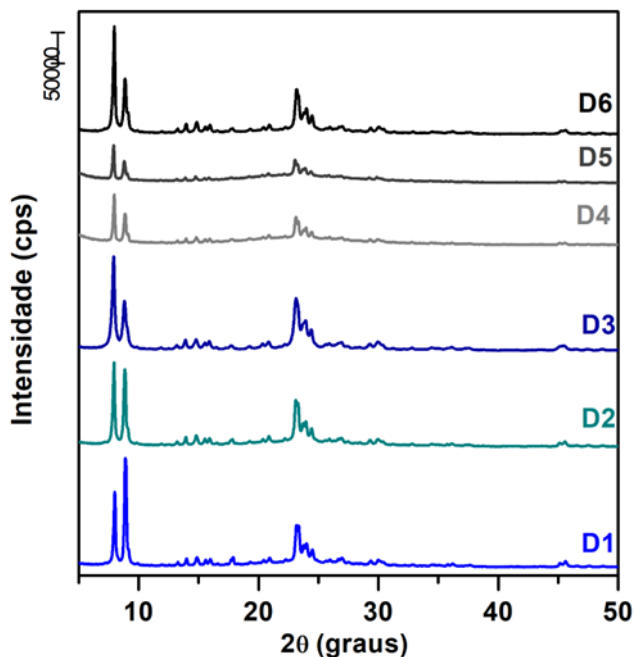
Fonte: Elaborado pela autora.

Inicialmente, verifica-se que a amostra B1, sintetizada com menor teor de  $\text{TPA}^+ = 10$  por 24 horas, apresenta menor cristalinidade em comparação às demais amostras. Já as amostras B1 e B2, sintetizadas com teor de cátions  $\text{TPA}^+ = 30$ , apresentam cristalinidade maior que B1, embora o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico de 24 para 48 horas não tenha ocasionado mudanças com relação à cristalinidade. Diante desses resultados, tentou-se melhorar a cristalinidade da amostra B2 sem aumentar o tamanho de suas partículas. Para isso, foi empregado o envelhecimento da mistura reacional por 168h a 40 °C. Esse procedimento resultou na amostra C1, com 90 % de cristalinidade, ou seja, houve uma melhora na organização do material.

Com a intenção de modificar o tamanho final das partículas, reduziu-se a razão  $\text{Si/Al}$  de 25 para 15, avaliando o efeito do teor de cátions  $\text{TPA}^+ = 10$  ou 30 em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico: 24, 48 e 72 horas.

A Figura 24 mostra os resultados de DRX das amostras D1, D2 e D3, sintetizadas com teor de  $\text{TPA}^+ = 10$  e submetidas ao tratamento hidrotérmico por: 24, 48 e 72h, respectivamente. Na mesma figura também são apresentados os difratogramas das amostras D4, D5 e D6 sintetizadas com teor de  $\text{TPA}^+ = 30$  por 24, 48 e 72 horas de tratamento hidrotérmico, nessa ordem.

Figura 24- Difratomogramas de raios X das zeólitas protônicas sintetizadas com cátions TPA<sup>+</sup> na razão Si/Al= 15 e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico. TPA<sup>+</sup>= 10: D1 (24h); D2 (48h) e D3(72h); e TPA<sup>+</sup>= 30: D4 (24h); D5 (48h) e D6(72h).



Fonte: Elabora pela autora.

Por meio dos resultados de DRX, verifica-se que as amostras sintetizadas com teor de TPA<sup>+</sup>= 10 resultaram na fase cristalina MFI. Além disso, o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico tornou os picos característicos da estrutura MFI mais intensos e estreitos, indicando o favorecimento da cristalização. Essa mesma tendência é observada nas amostras D4, D5 e D6, que foram sintetizadas com teor de TPA<sup>+</sup>= 30 e submetidas a tratamentos hidrotérmicos de 24, 48 e 72 horas, respectivamente. Ao aplicar o refinamento de Rietveld a esses DRX, foi possível quantificar o percentual da fase cristalina MFI (Tabela 11).

Tabela 11- Quantificação da fase MFI obtida pelo refinamento de Rietveld das amostras protônicas sintetizadas com cátions TPA<sup>+</sup> na razão Si/Al= 15.

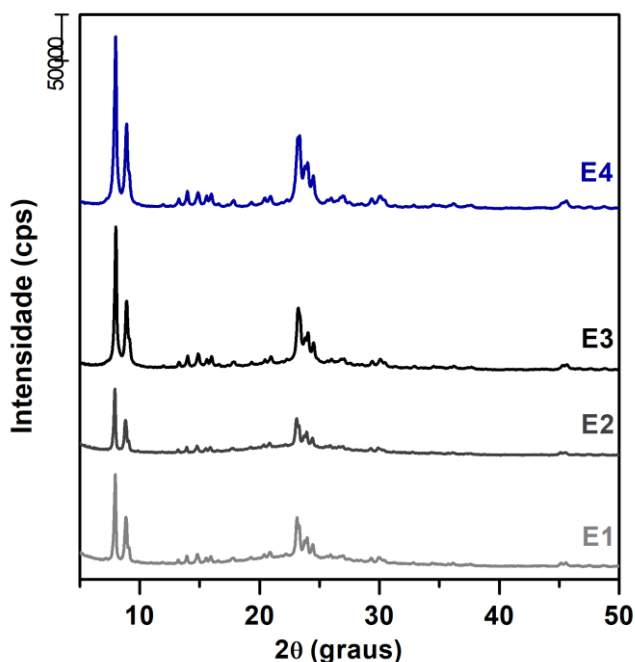
Amostra	MFI (%)	Amorfo (%)
D1	68,3	31,7
D2	72	28,0
D3	94,4	5,6
D4	48,1	51,9
D5	40,1	59,9
D6	76,8	23,6

Fonte: Elaborado pela autora.

Ao analisar a Tabela 11, observa-se que, para um teor de cátions igual a 10, é possível obter uma zeólita com elevada cristalinidade (acima de 90 %) com 72 horas de tratamento hidrotérmico. No entanto, para o teor  $\text{TPA}^+ = 30$ , não se obteve uma zeólita bem cristalina, mesmo com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico. Um resultado semelhante também foi obtido para  $\text{Si/Al} = 25$ , em que, para um teor de cátions igual a 30, o máximo de cristalinidade foi de 84%, valor similar ao obtido para  $\text{Si/Al} = 15$  após 72h de tratamento hidrotérmico (77 %).

Com o objetivo de melhorar a organização estrutural das amostras D4, D5 e D6 sem aumentar o tamanho de suas partículas, optou-se pelo emprego do envelhecimento da mistura reacional antes do tratamento hidrotérmico por 168 horas a 40 °C. Além dessas amostras, a D3 também foi submetida ao envelhecimento, fator que contribuiu para diminuição do tamanho da partícula (GOMES, 1991; VAN GRIEKEN et al., 2000). A Figura 25 mostra os perfis de difração de raios X das amostras E1, E2, E3 e E4 resultantes do envelhecimento das amostras D4, D5, D6 e D3, respectivamente. A quantificação da fase MFI dessas amostras está apresentada na Tabela 12.

Figura 25- Difratoformas de raios X das amostras E1, E2, E3 e E4 obtidos do envelhecimento das zeólitas: D4, D5, D6 e D1 por 168h a 40 °C.



Fonte: Elaborada pela autora.

Ao comparar os difratogramas das amostras D4, D5, D6 e D3 (Figura 24) antes da etapa de envelhecimento com suas respectivas amostras envelhecidas E1, E2, E3 e E4 (Figura 25), nota-se uma redução e alargamento dos picos característicos da estrutura MFI após o envelhecimento, indicando uma diminuição no tamanho das partículas. Isso é reforçado pelo fato de que a quantificação da fase cristalina permaneceu praticamente constante, conforme apresentado na Tabela 12.

Tabela 12- Quantificação da fase MFI das zeólitas E1, E2, E3 e E4 obtidas do envelhecimento das zeólitas: D4, D5, D6 e D1 por 168h a 40 °C.

<b>Amostra</b>	<b>MFI (%)</b>	<b>Amorfo (%)</b>
E1	42,9	57,1
E2	45,5	54,4
E3	72,4	27,7
E4	93,9	6,1

Fonte: Elaborada pela autora.

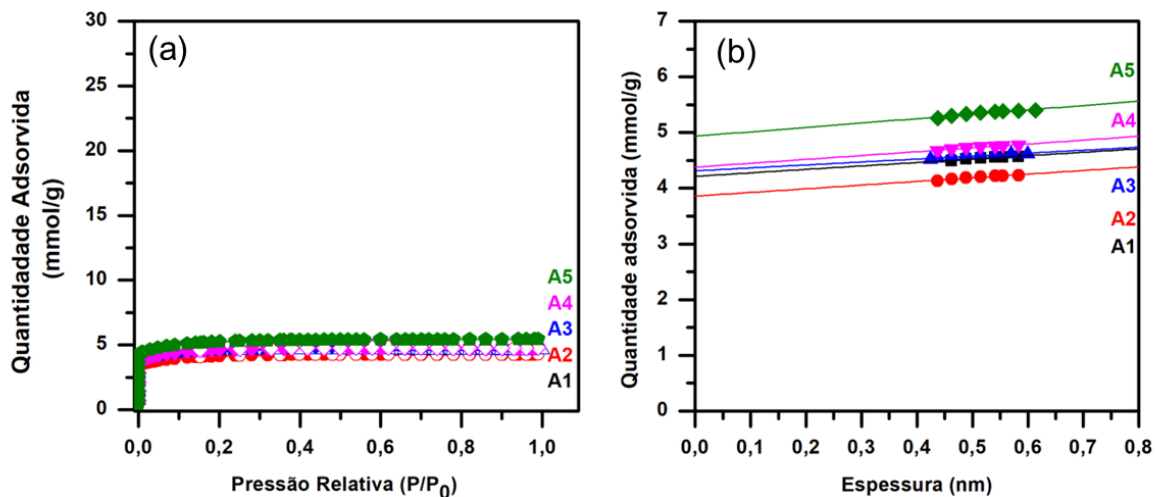
A fim de compreender o impacto das modificações realizadas na síntese destas zeólitas sobre suas propriedades texturais e tamanho de partícula, essas amostras foram investigadas através da análise de fisissorção de N<sub>2</sub> e microscopia eletrônica de varredura.

### 5.1.2 Fisissorção de N<sub>2</sub>

Foram realizadas análises de fisissorção de N<sub>2</sub> a -196°C para as zeólitas sintetizadas com BTA, submetidas a etapa de envelhecimento da mistura reacional por diferentes tempos: 0, 72, 120, 144 e 168 horas.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das zeólitas sintetizadas com BTA, sendo uma sem a etapa de envelhecimento (A1) e as outras envelhecidas por 72, 120, 144 e 168 horas (A2, A3, A4 e A5), todas após obtenção de sua forma ácida, são apresentadas na Figura 26-a.

Figura 26- (a) Isotermas de N<sub>2</sub> das zeólitas A1, A2, A3, A4 e A5 envelhecidas por diferentes períodos: 0, 72, 120, 144 e 168h, nesta ordem. (b) Ajuste t-plot das sintetizadas com BTA para determinação das propriedades texturais.



Fonte: Elabora pela autora.

As amostras sintetizadas com BTA submetidas a diferentes períodos de envelhecimento possuem isotermas com mesmo perfil, as quais são classificadas como do tipo I, de acordo com a IUPAC (THOMMES et al., 2015), devido à elevada capacidade de adsorção em pressões relativas muito baixas, que são características de materiais microporosos.

Por meio da fisissorção de nitrogênio e utilizando o método de t-plot, foi possível estimar a superfície externa dessas zeólitas ( $S_{ext}$ ) e obter seu volume de microporos ( $V_{micro}$ ) (Figura 26-b). A Tabela 13 apresenta esses resultados.

Tabela 13- Propriedades texturais obtidas pela fisissorção de N<sub>2</sub> das zeólitas sintetizadas com BTA envelhecidas por um período de 0 a 168 horas.

Amostra	$V_{micro}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$S_{ext}$ (m <sup>2</sup> /g)
A1	0,146	21,3
A2	0,134	22,8
A3	0,146	24,5
A4	0,152	24,0
A5	0,171	27,4

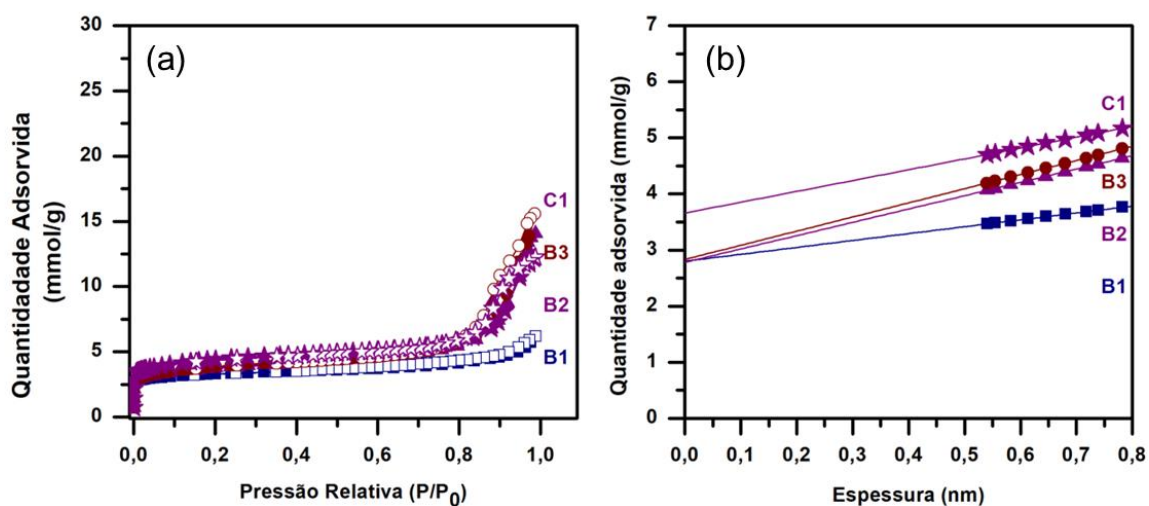
Fonte: Elaborada pela autora.

Observa-se na Tabela 14 que as zeólitas sintetizadas com a BTA apresentam elevado volume de microporos, o que confirma sua alta cristalinidade, conforme indicado pela difração de raios X. Além disso, verifica-se que o aumento do tempo de envelhecimento da mistura reacional, de 72 para 168 horas, referente às amostras A2 e A5, resultou no aumento da superfície externa. Isso sugere que o tamanho das partículas dessas amostras diminuiu com o tempo de envelhecimento. Para verificar esses resultados, essas amostras foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura, cujos resultados serão apresentados no próximo item 5.3.

Também foram realizadas análises de fisissorção de  $N_2$  para as zeólitas sintetizadas com cátions  $TPA^+$  (TPAOH e/ou TPABr) na razão Si/Al= 25, com teores de  $TPA^+=10$  (B1) e  $TPA^+=30$  (B2 e B3) submetidas a tratamento hidrotérmico por 24 e 48 horas, respectivamente. Além disso, a amostra C1, obtida a partir do envelhecimento a 40 °C por 168 horas da amostra B2, também foi analisada.

A Figura abaixo apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das zeólitas protônicas sintetizadas com cátions  $TPA^+$  na razão Si/Al= 25 (B1, B2, B3 e C1).

Figura 27- (a) Isotermas de  $N_2$  das zeólitas protônicas (B1, B2, B3 e C1). (b) Ajuste t-plot dessas amostras para determinação das propriedades texturais.



Fonte: Elaborada pela autora.

Analisando as isotermas de fisissorção de  $N_2$  (Figura 27a) das amostras, verifica-se que essas apresentam perfis do tipo I, que são característicos de sólidos microporosos devido a capacidade de adsorção em baixa pressão relativa. Além disso, nota-se que as amostras sintetizadas com teor  $TPA^+=30$  (B1 e B2) apresentam uma maior capacidade de adsorção de

nitrogênio em pressões relativas altas (próximas a  $P/P_0 = \sim 0,9$ ), a qual está associada a mesoporos interparticulares (formados entre as partículas) provenientes do empacotamento de nanopartículas (AWALA et al., 2015; VICENTE; LIMA; CARDOSO, 2017).

Ao aplicar o método de t-plot a essas isotermas, foi possível estimar os valores referentes às propriedades texturais (Figura 27-b). Os valores obtidos de volume de microporos ( $V_{\text{micro}}$ ) e superfície externa das zeólitas ( $S_{\text{ext}}$ ) são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14- Propriedades texturais obtidas pela fisissorção de  $N_2$  das zeólitas sintetizadas com  $TPA^+$  na  $Si/Al=25$ .

Amostra	$V_{\text{micro}}$ ( $cm^3/g$ )	$S_{\text{ext}}$ ( $m^2/g$ )
B1	0,098	42,6
B2	0,097	82,3
B3	0,099	87,3
C1	0,126	66,9

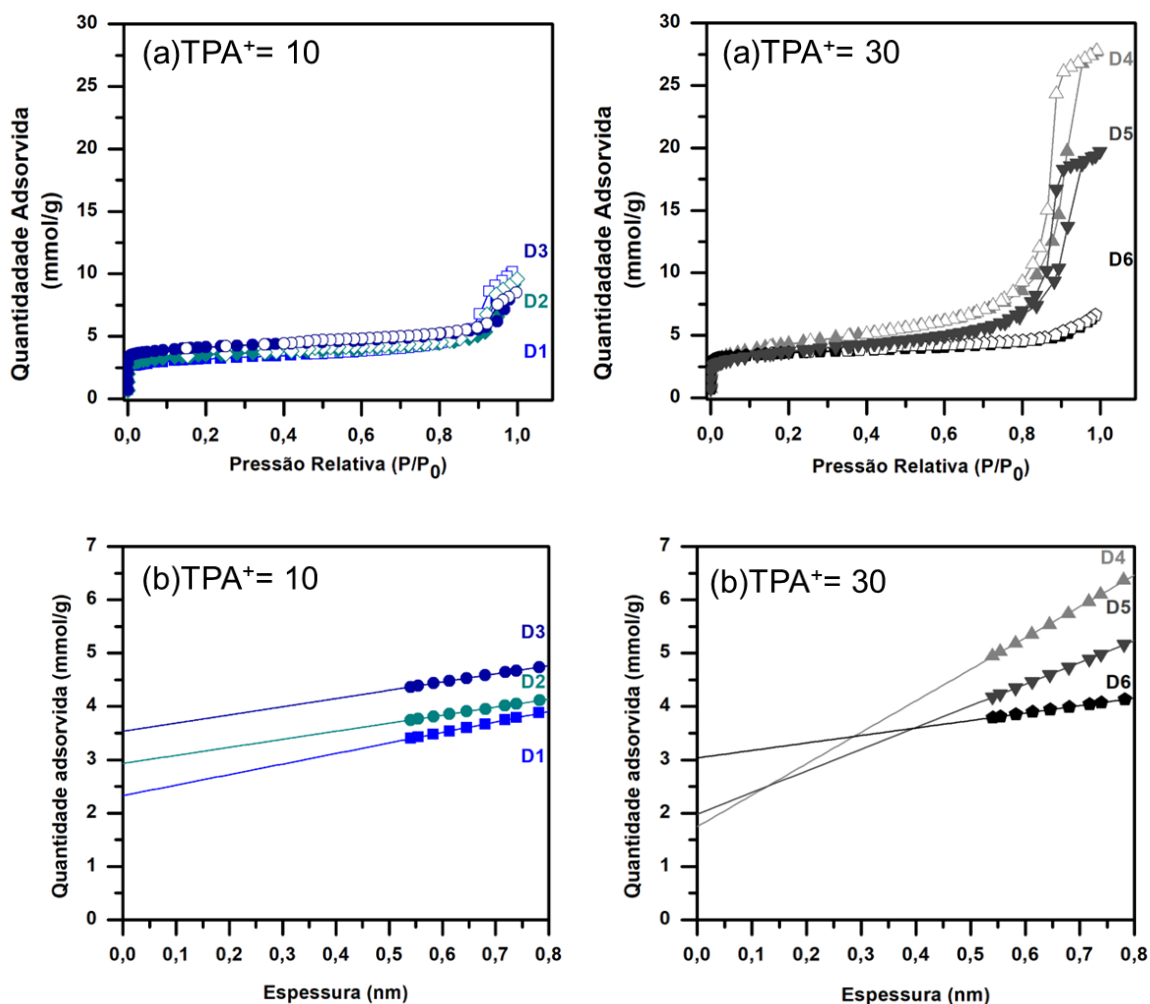
Fonte: Elaborada pela autora.

Os resultados das propriedades texturais (Tabela 14), juntamente com os dados obtidos do refinamento de Rietveld para as amostras B1, B2 e B3, mostram que a redução do volume de microporos está associada à menor cristalinidade das amostras, ou seja, à presença de espécies amorfas. Além disso, verifica-se que a amostra C1, embora apresente isoterma similar às das demais amostras, possui volume de microporos superior, indicando que parte dos materiais amorfos possam ter cristalizado provocando o crescimento das partículas e, como consequência, diminuindo a superfície externa.

Para avaliar a influência da razão  $Si/Al=15$  na síntese utilizando cátions  $TPA^+$  (TPAOH e/ou TPABr) sobre as propriedades texturais, as amostras D1, D2 e D3, que foram sintetizadas com teor fixo de  $TPA^+ = 10$  e submetidas a diferentes tempos de tratamento hidrotérmico (24, 48 e 72 horas, respectivamente), foram analisadas por fisissorção de  $N_2$ . Da mesma forma, as amostras D4, D5 e D6, sintetizadas com teor de  $TPA^+ = 30$  e submetidas a tempo de tratamento hidrotérmico de 24, 48 e 72, nessa sequência, também foram analisadas por fisissorção de  $N_2$ .

A Figura 28-a mostra as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das zeólitas protônicas sintetizadas com teor de  $TPA^+$  igual a 10 (D1, D2 e D3) e  $TPA^+$  igual a 30 (D4, D5 e D6) na razão  $Si/Al=15$ .

Figura 28- (a) Isotermas de N<sub>2</sub> das zeólitas D1, D2, D3, D4, D5 e D6 na Si/Al=15. (b) Ajuste t-plot dessas amostras para determinação das propriedades texturais.



Fonte: Elaborada pela autora.

As amostras D1, D2 e D3 apresentam isotermas com o mesmo perfil entre si, com capacidade de adsorção em pressões relativas muito baixas e em pressões relativas altas ( $P/P_0 \sim 0,9$ ), o que está associado à presença mesoporos interparticulares (formados entre as partículas) (Figura 28-a). No entanto, o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico levou à diminuição do volume de N<sub>2</sub> adsorvido em pressões relativas altas e ao aumento do volume de microporos (Figura 28-b). Isso indica que o tempo de tratamento hidrotérmico favoreceu a cristalização e, como consequência houve a diminuição da superfície externa, conforme indicado na Tabela 15. Essas observações estão em concordância com os dados de quantificação da cristalinidade obtidos por meio do refinamento de Rietveld (Tabela 11).

O mesmo perfil também é observado para as zeólitas D4, D5 e D6 sintetizadas com teor  $\text{TPA}^+=30$  (Figura 28-a), no qual, o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico, resultou na diminuição do volume em pressões relativas próxima a  $P/P_0 \sim 0,9$  e no aumento do volume de microporos, mostrando que o tempo de tratamento hidrotérmico favoreceu a cristalização e, como resultado disso, a diminuição da superfície externa, conforme indicado na Tabela 15. Os dados da análise de fisissorção corroboram com os obtidos pela difração de raios X.

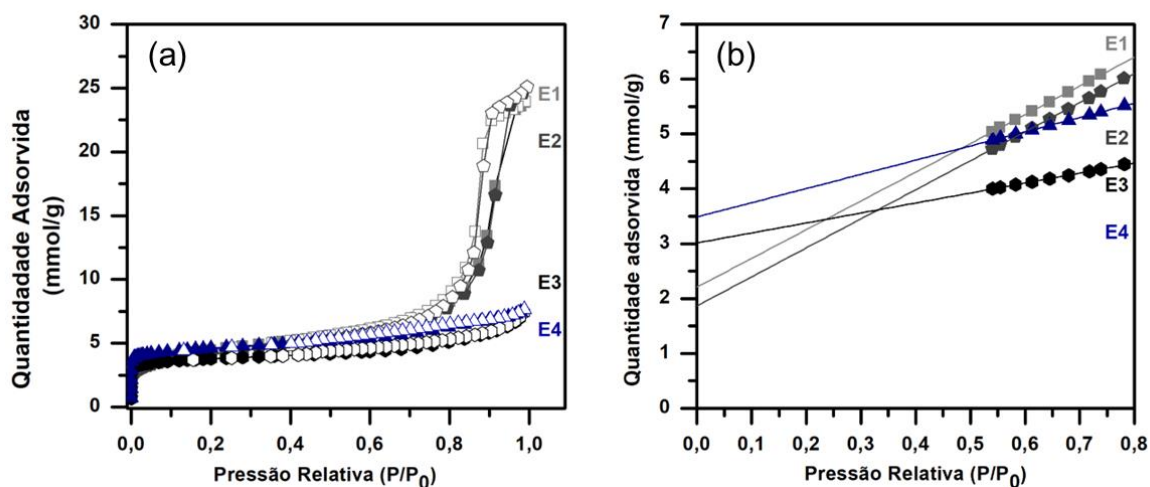
Tabela 15- Propriedades texturais obtidas pela análise de fisissorção de  $\text{N}_2$  das zeólitas ácidas sintetizadas com cátions  $\text{TPA}^+$  na  $\text{Si/Al}=15$ .

<b>Amostra</b>	<b><math>V_{\text{micro}}</math> (<math>\text{cm}^3/\text{g}</math>)</b>	<b><math>S_{\text{ext}}</math> (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>
D1	0,081	68,4
D2	0,101	52,0
D3	0,122	53,3
D4	0,061	204
D5	0,069	141
D6	0,105	48,6

Fonte: Elaborada pela autora.

As amostras E1, E2, E3 e E4, resultantes do envelhecimento das amostras D4, D5, D6 e D3, respectivamente, também foram submetidas à análise fisissorção de  $\text{N}_2$  com intuito de avaliar o efeito do envelhecimento sobre suas propriedades texturais. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das zeólitas E1, E2, E3 e E4 envelhecidas por 168 horas a  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , podem ser visualizadas na Figura 29-a.

Figura 29- (a) Isotermas de N<sub>2</sub> das zeólitas E1, E2, E3 e E4 na Si/Al=15. (b) Ajuste t-plot dessas amostras para determinação das propriedades texturais.



Fonte: Elaborada pela autora.

Ao comparar as isotermas das amostras E1, E2, E3 e E4 com as das amostras D4, D5, D6 e D3, que não foram submetidas ao envelhecimento, verifica-se que não há diferenças significativas entre elas. Ao aplicar o método de t-plot a essas isotermas, foi possível estimar os valores referentes as propriedades texturais (Figura 29-b). Os valores obtidos de volume de microporos ( $V_{\text{micro}}$ ) e a superfície externa das zeólitas ( $S_{\text{ext}}$ ) são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16- Propriedades texturais obtidas pela análise de fisissorção de N<sub>2</sub> das zeólitas ácidas E1, E2, E3 e E4 envelhecidas por 168h a 40°C.

Amostra	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$S_{\text{ext}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
E1	0,075	184
E2	0,065	183
E3	0,104	63,1
E4	0,121	89,7

Fonte: Elaborada pela autora.

Por meio desses dados, constata-se que o volume de microporos das amostras se manteve o mesmo, apesar da etapa de envelhecimento. Para as amostras E2, E3 e E4, a superfície externa aumentou, indicando que o tamanho das partículas dessas zeólitas diminuiu. Ou seja, a etapa de envelhecimento anterior ao tratamento hidrotérmico favoreceu a nucleação,

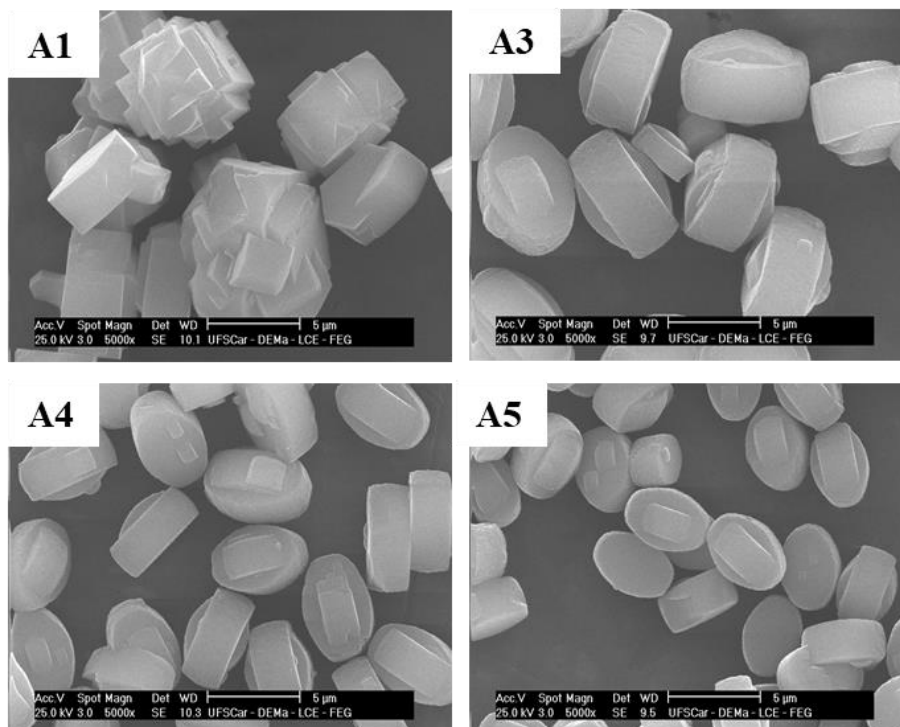
levando à diminuição do tamanho das partículas. Esses dados estão em concordância com os obtidos pela difração de raios X, reforçando a ideia de redução do tamanho das partículas da MFI com o envelhecimento. Contudo, para verificar esse resultado, essas amostras foram analisadas por microscopia, cujos resultados serão apresentados a seguir, no item 5.1.3.

### 5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o intuito de verificar a forma e o tamanho das partículas das amostras sintetizadas com n-butilamina (A1-A5) e TPA<sup>+</sup> (B1-E6), empregou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura.

As micrografias das zeólitas sintetizadas com BTA, submetidas a etapa de envelhecimento da mistura reacional por diferentes tempos (0, 120, 144 e 168 horas), são apresentadas na Figura 30.

Figura 30- Imagens das micrografias das zeólitas sintetizadas com n-butilamina e submetidas a etapa de envelhecimento por: 0h (A1); 120h (A3); 144h (A4) e 168h (A5).

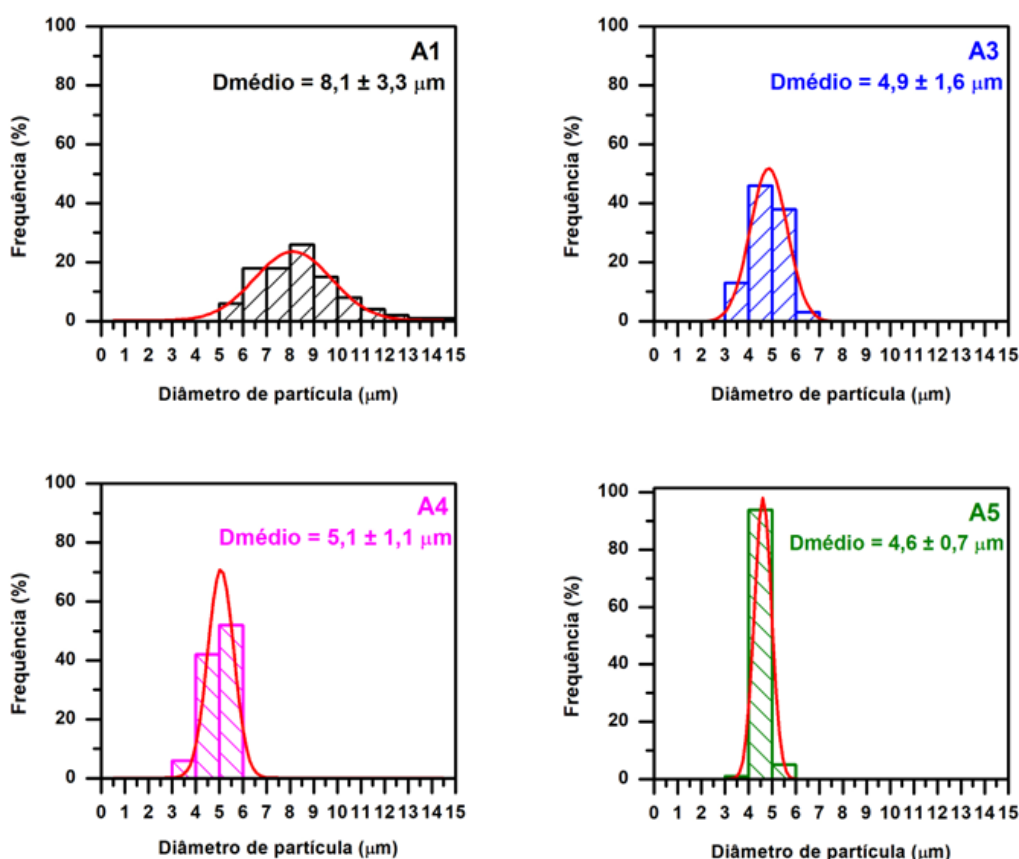


Fonte: Elaborada pela autora.

A micrografia da zeólita que não foi envelhecida (A1) mostra que esta é formada por cristais intercrescidos, formando aglomerados cristalinos irregulares. Em algumas partículas, é possível observar o formato de prisma, característico de zeólitas de estrutura MFI. Em relação às amostras envelhecidas em diferentes tempos 120, 144 e 168 horas (A3, A4, A5), nota-se que as dimensões dos aglomerados de partículas diminuíram com o aumento do tempo de envelhecimento, também é perceptível que as amostras submetidas à etapa de envelhecimento possuem aglomerados de partículas mais bem formadas, com arestas arredondadas e distribuição mais uniforme.

A Figura 31 apresenta os histogramas das distribuições de tamanhos de partículas das zeólitas A1, A3, A4 e A5.

Figura 31- Distribuição de tamanhos de partículas das zeólitas sintetizadas com BTA e envelhecidas por: 0h (A1); 120h (A3); 144h (A4) e 168h (A5).



Fonte: Elabora pela autora.

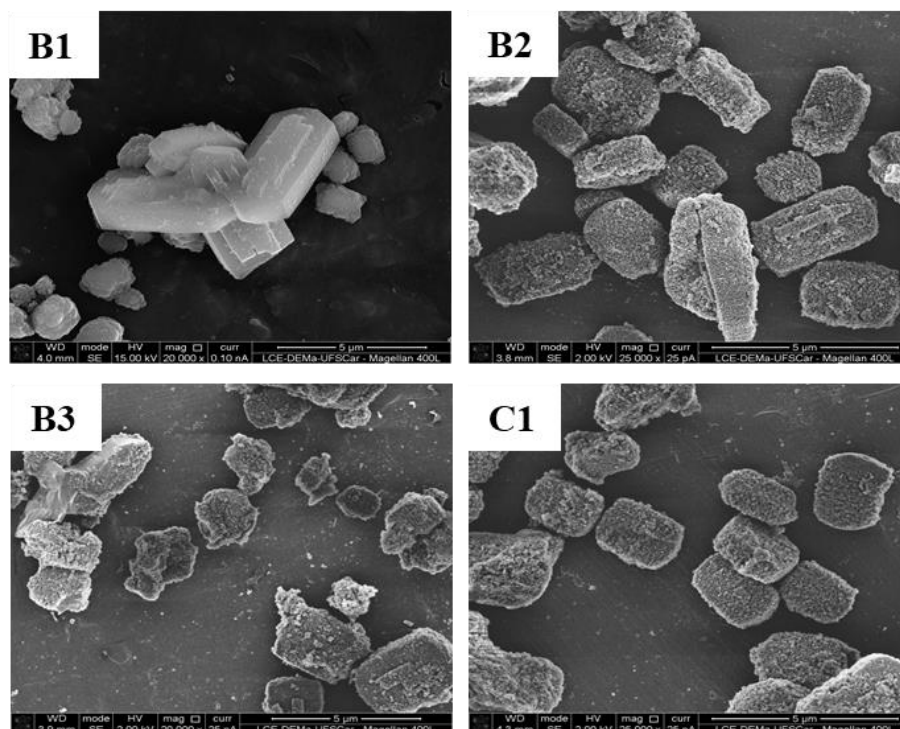
A distribuição de tamanhos de partícula revelou que a amostra não submetida ao envelhecimento da mistura reacional (A1) possui uma ampla faixa de diâmetros: entre 5 e 15μm, com diâmetro médio de 8,2 μm. As zeólitas envelhecidas (A3, A4 e A5), por sua vez,

são constituídas por aglomerados de partículas distribuídas em uma faixa estreita de diâmetros. Também foi perceptível a diminuição dos diâmetros médios com o aumento do tempo de envelhecimento, sendo que a amostra A5, envelhecida por 168h, tem o menor diâmetro médio: em torno de 4,6  $\mu\text{m}$ . Gomes (1991) obteve o mesmo tipo de distribuição de partículas de zeólitas MFI, sintetizadas utilizando butilamina como agente direcionador de estrutura e envelhecimento da mistura reacional de 1 a 7 dias.

Portanto, o envelhecimento da mistura reacional tornou as partículas das zeólitas sintetizadas com BTA mais homogêneas e com menores dimensões. De acordo com a literatura, o envelhecimento a baixa temperatura favorece a formação de núcleos por dissolução de espécies de sílica, potencializando o processo de nucleação e, assim, formando cristais e partículas menores (ALIPOUR; HALLADJ; ASKARI, 2014). Esse resultado está em concordância com a fisissorção, onde é observado um aumento da superfície externa com o envelhecimento dessas amostras.

As micrografias das amostras sintetizadas com cátions  $\text{TPA}^+$  na  $\text{Si}/\text{Al}=25$  (B1, B2, B3 e C1) são apresentadas na Figura 32.

Figura 32- Imagens das zeólitas sintetizadas com cátions  $\text{TPA}^+$  na  $\text{Si}/\text{Al}=25$ .  $\text{TPA}^+ =10$  (B1) e  $\text{TPA}^+ =30$  (B2, B3 e C1).



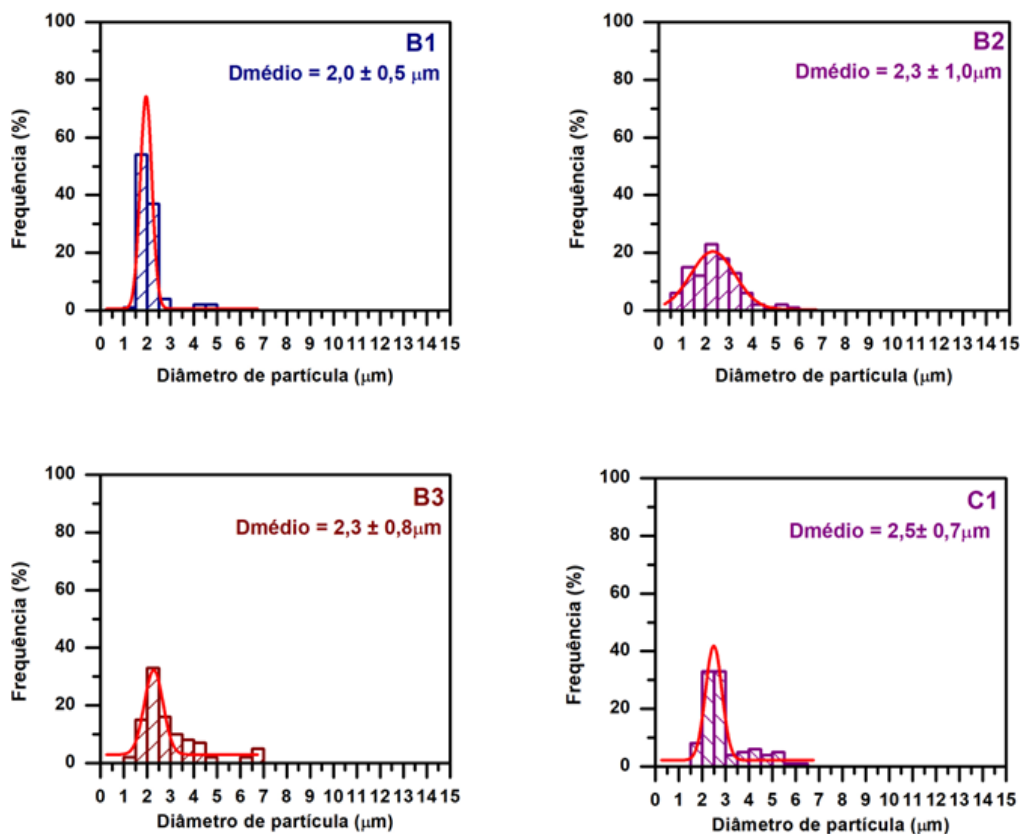
Fonte: Elaborada pela autora.

A micrografia da amostra B1 mostra que esta possui grande heterogeneidade, sendo constituída de cristais intercrescidos que formam aglomerados cristalinos irregulares mantendo a forma de prisma hexagonal. Além disso, também é possível observar a presença de aglomerados de pequenas partículas.

As amostras B2, B3 e C1, sintetizadas com o teor de  $\text{TPA}^+=30$ , apresentam características semelhantes à anterior: são constituídas por pequenas partículas aglomeradas formando uma maior com formato de prisma hexagonal. Além disso, é perceptível a presença de nanopartículas sobre a superfície desses aglomerados, tornando a superfície dessas amostras mais rugosas e com fissuras.

Na Figura 33, são apresentados os histogramas que representam as distribuições de tamanhos de partículas das zeólitas B1, B2, B3 e C1.

Figura 33- Distribuição de tamanhos de partículas das zeólitas sintetizadas com cátions  $\text{TPA}^+$  na  $\text{Si}/\text{Al}=25$ .  $\text{TPA}^+=10$  (B1) e  $\text{TPA}^+=30$  (B2, B3 e C1).



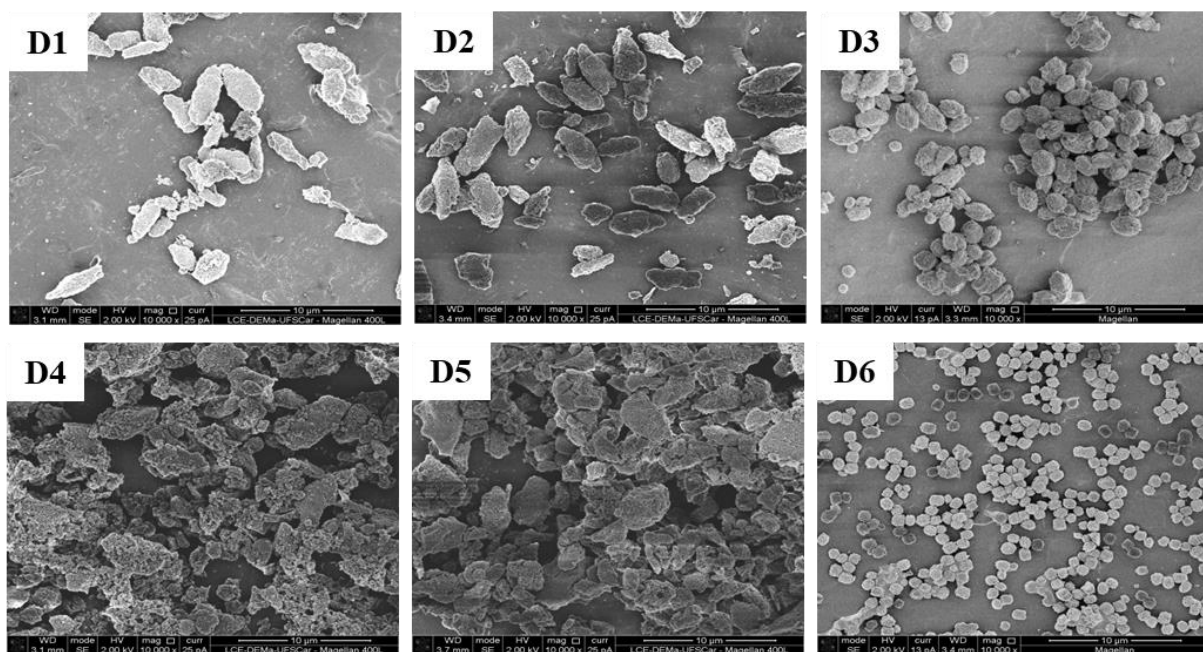
Fonte: Elaborada pela autora.

Por meio dos gráficos de distribuição de diâmetro de partícula, verifica-se que o uso de direcionador de estrutura do tipo  $\text{TPA}^+$  (hidróxido de tetrapropilamônio e brometo de

tetrapropilamônio) resultou em partículas com menores dimensões (em torno de 2  $\mu\text{m}$ ) quando comparadas com as sintetizadas com BTA (cerca de 5  $\mu\text{m}$ ). Esses resultados estão em concordância com as propriedades texturais e com dados da literatura, os quais indicam que os cátions de tetrapropilamônio são mais eficientes para obtenção de zeólitas MFI com menores dimensões (ALIPOUR et al., 2016).

Com o objetivo de analisar o efeito da redução da razão Si/Al= 25 para 15 na síntese com cátions TPA<sup>+</sup> sobre a forma e tamanho de partícula, as imagens de microscopia das amostras sintetizadas com teor de TPA<sup>+</sup>= 10 (D1, D2 e D3) e teor de TPA<sup>+</sup>=30 (D4, D5 e D6) são apresentadas na Figura 34.

Figura 34- Micrografias das zeólitas sintetizadas com cátions TPA<sup>+</sup> na Si/Al=15 submetidas a diferentes tempos de tratamento hidrotérmico. Para um teor de TPA<sup>+</sup> =10: D1 (24h); D2 (48h); D3 (72h) e teor de TPA<sup>+</sup> = 30: D4 (24h); D5 (48h) e D6(72h).

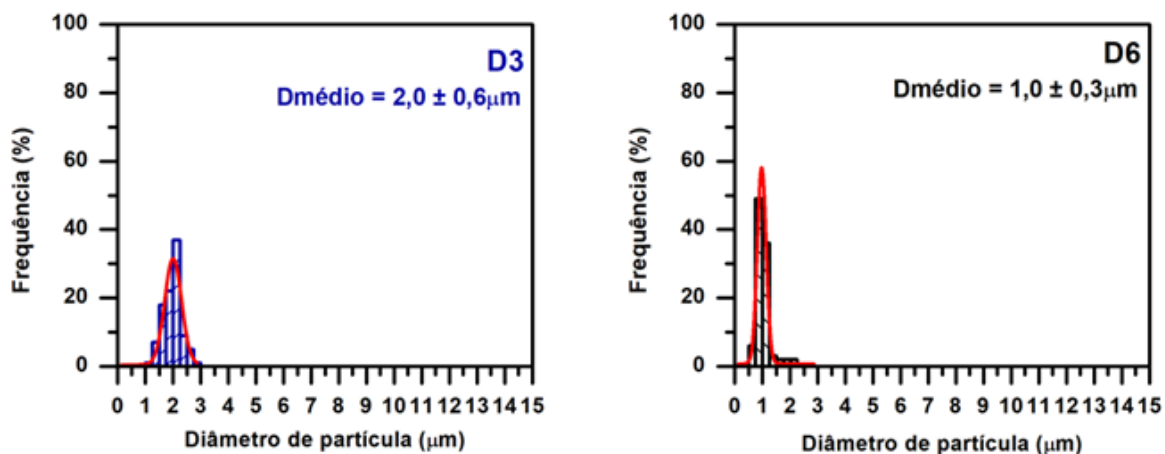


Fonte: Elaborada pela autora.

Analisando estas imagens, nota-se que as amostras sintetizadas durante 24 e 48 horas de tratamento hidrotérmico, para os teores de TPA<sup>+</sup> = 10 (D1 e D2) e TPA<sup>+</sup> = 30 (D4 e D5), são constituídas por partículas irregulares e que não possuem formato definido, além disso é observada aglomerados de partículas nanométricas, possivelmente amorfas. Com o avanço do tempo de síntese para 72 horas, observa-se que a amostra D3 é formada por nanopartículas que se agregaram. A amostra D6, sintetizada com um teor maior de TPA<sup>+</sup>= 30 por 72 horas, também é constituída por aglomerados de nanopartículas, nesse caso esférico.

Na Figura 35, são apresentados os histogramas com as distribuições de tamanhos de partículas das amostras D3 e D6. Visto que as amostras D1, D2, D4 e D5 não apresentam forma definida, a medição dos diâmetros dessas partículas é dificultada, impossibilitando a estimativa dos diâmetros médios para essas amostras.

Figura 35- Distribuição de tamanhos de partículas das zeólitas D3 e D6 sintetizadas com cátions  $\text{TPA}^+$  na  $\text{Si}/\text{Al}=15$  submetidas a 72 horas de tratamento hidrotérmico.

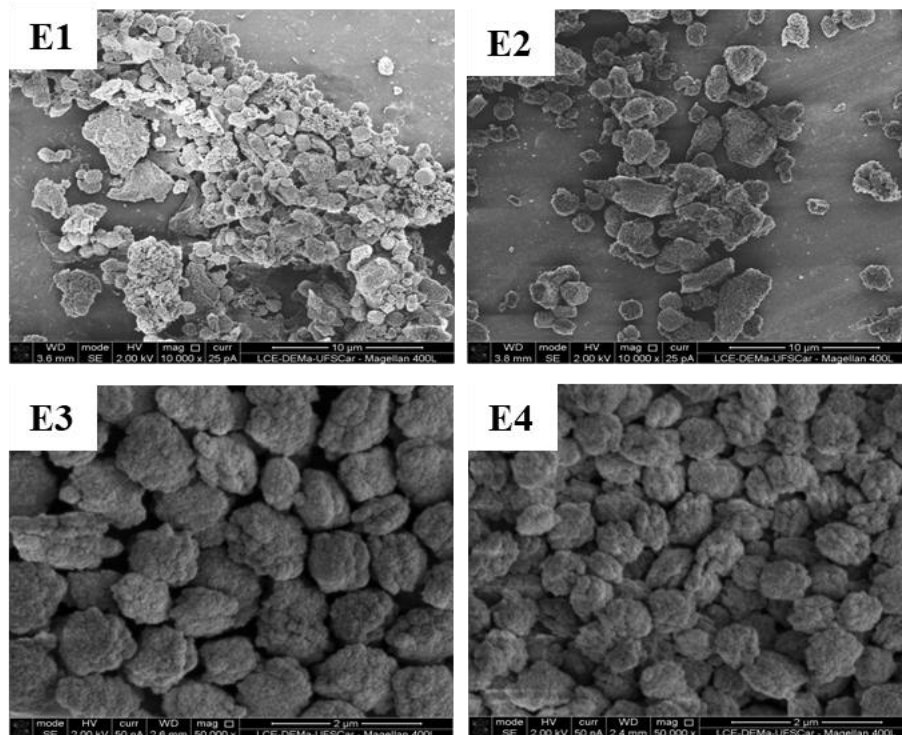


Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com a distribuição de tamanho de partículas, nota-se que, ao reduzir a  $\text{Si}/\text{Al}$  para 15, houve formação de aglomerados de partículas distribuídas em uma faixa estreita de diâmetros, entre 0,5 e 3 µm, para ambos os teores de cátions  $\text{TPA}^+$  (10 e 30). Isso acontece devido ao efeito de nucleação dos átomos de alumínio: quando estão em grande quantidade, um maior número de núcleos é gerado, dando origem a pequenas partículas.(CAMBLOR; CORMA; VALENCIA, 1998; CHAVES et al., 2015). Além disso, verifica-se que a maior quantidade do direcionador de estrutura ( $\text{TPA}^+=30$ ) utilizada na síntese levou à obtenção de aglomerados com diâmetros médios menores, em torno de 1 µm. Portanto, a redução na  $\text{Si}/\text{Al}$  de 25 para 15, resultou em aglomerados de partículas de zeólitas com pequenas dimensões e com formato diferente

As amostras E1, E2, E3 e E4, resultantes do envelhecimento das amostras D4, D5, D6 e D3, nessa ordem, também foram analisadas quanto sua forma e tamanho. Na Figura 36 são mostradas as imagens de microscopia obtidas das amostras E1, E2, E3 e E4.

Figura 36- Micrografias das zeólitas E1, E2, E3 e E4 resultantes do envelhecimento das amostras D4, D5, D6 e D3, nessa ordem.

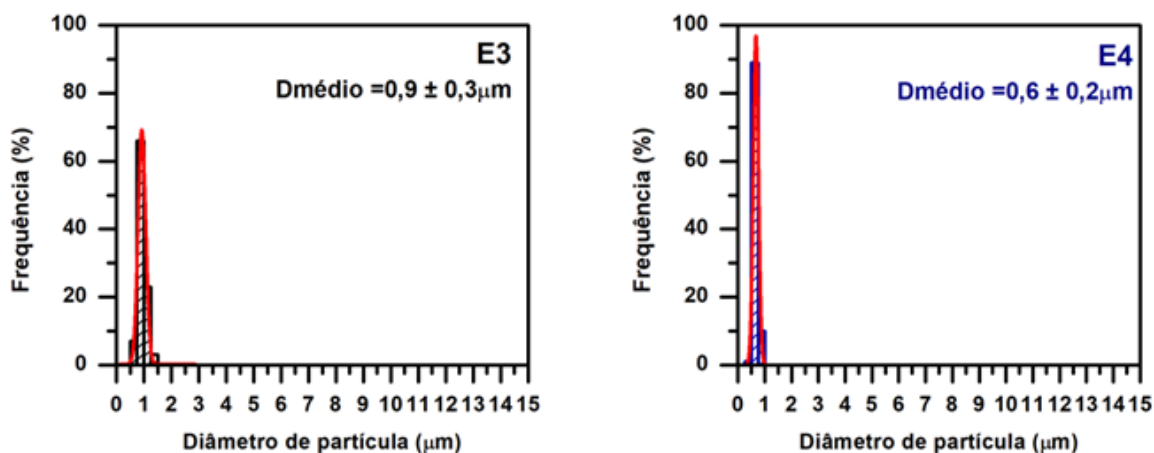


Fonte: Elabora pela autora.

Observando estas micrografias, nota-se que as amostras E1 e E2, resultantes do envelhecimento das amostras D4 e D5, são constituídas por partículas que não possuem formato definido, aparentemente resultantes de uma aglomeração de partículas nanométricas, possivelmente amorfas; assim como aconteceu com as amostras não envelhecidas (D4 e D5). Além disso, tanto o refinamento de Rietveld quanto os dados sobre as propriedades texturais não apresentam diferenças significativas após o envelhecimento da mistura reacional por 168 horas a 40 °C. Já as amostras E3 e E4, resultantes do envelhecimento das amostras D6 e D3, são formadas por nanopartículas que se agregaram em formatos similares.

Para obter informações sobre a distribuição de tamanho desses aglomerados, a Figura 37 mostra os histogramas das amostras E3 e E4. Quanto às amostras E1 e E2, não foram realizadas as medições de diâmetros, uma vez que essas amostras não possuem forma definida, e há grande quantidade de material amorfo presente nessas amostras.

Figura 37- Distribuição de tamanhos de partículas das zeólitas E3 e E4 resultantes do envelhecimento das zeólitas D6 e D3 por 168h a 40°C.



Fonte: Elabora pela autora.

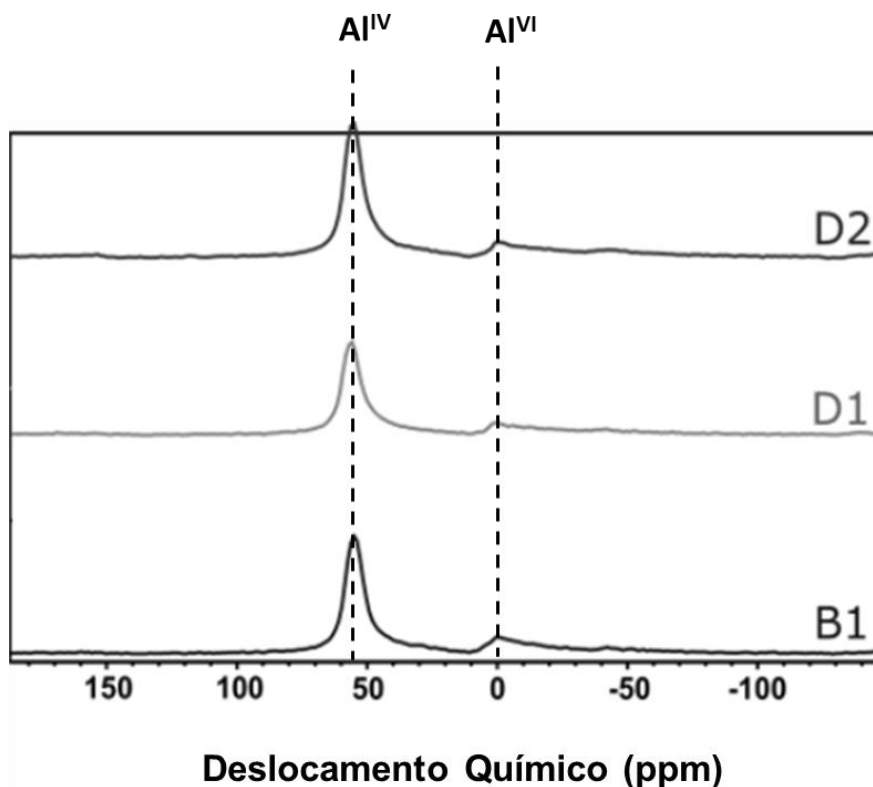
Por meio da distribuição de tamanho de partículas, nota-se que o envelhecimento das amostras D6 e D3 resultou em amostras (E3 e E4) com dimensões reduzidas. A amostra E3 possui diâmetro médio de 0,9 µm, enquanto a amostra E4 apresenta diâmetro de cerca 0,6 µm. Ou seja, o envelhecimento da mistura reacional em baixa temperatura favoreceu a etapa de nucleação, levando à formação de partículas com menores dimensões. Além disso, esse resultado está em concordância com a fisissorção de N<sub>2</sub>, onde é observado um aumento da superfície externa com o envelhecimento das amostras. Embora as partículas dessas amostras apresentem pequenos diâmetros, a cristalinidade foi mantida conforme verificado pelo refinamento de Rietveld (Tabela 12).

#### 5.1.4 Ressonância Magnética Nuclear de <sup>27</sup>Al (RMN <sup>27</sup>Al)

A ressonância magnética nuclear de sólidos tem sido de grande ajuda para a determinação do ambiente químico dos átomos de alumínio em zeólitas. O espectro de RMN de alumínio de uma estrutura zeolítica em coordenação tetraédrica (Al<sup>IV</sup>) apresenta um sinal no intervalo de 50 a 65 ppm, enquanto o pico com deslocamento químico entre 0 e 5 ppm é atribuído às espécies de alumínio extraestruturais em coordenação octaédrica (Al<sup>IV</sup>) (RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ et al., 2007)

A Figura 38 apresenta os espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  das amostras D1 e D2, sintetizadas com tempo de tratamento hidrotérmico por 24 e 48h com cátions  $\text{TPA}^+$  na razão  $\text{Si}/\text{Al}=15$ , e da amostra B1 na  $\text{Si}/\text{Al}=25$ .

Figura 38- Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  das zeólitas protônicas com  $\text{Si}/\text{Al}=15$  (D1, D2) e  $\text{Si}/\text{Al}=25$  (B1), sintetizadas com cátions  $\text{TPA}^+$  no teor igual a 10.



Fonte: Elaborada pela autora.

Pela análise dos espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$ , verifica-se que as amostras sintetizadas com cátions  $\text{TPA}^+$  (D1, D2 e B1) apresentam um perfil muito semelhante, com um sinal centrado em  $\delta \sim 55$  ppm, referente a alumínio tetracoordenado na estrutura zeolítica ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ), e um segundo sinal em  $\delta \sim 0$  ppm, correspondente ao alumínio octaédrico ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ) extra rede. Assim, a maior parte de alumínio dessas amostras possui coordenação tetraédrica, ou seja, estão incorporados na rede zeolítica. Além disso, nota-se que para as zeólitas D1 e D2, há um aumento progressivo da intensidade do sinal ( $\delta \sim 55$  ppm) sugerindo que os átomos de alumínio foram gradualmente inseridos na rede cristalina da zeólita com o aumento do tempo de 24 para 48 horas de tratamento hidrotérmico (TRIANTAFYLLIDIS et al., 2004). Isso é um fato importante, pois átomos de alumínio em coordenação octaédrica, ou seja, fora da rede zeolítica, geram sítios ácidos de Lewis. Enquanto os átomos de alumínio coordenados tetraedricamente na estrutura

da zeólita dão origem a sítios ácidos de Brønsted, que são os responsáveis pela atividade catalítica em reações de esterificação.

Diante das informações obtidas pelas técnicas de caracterização, vale destacar que algumas das zeólitas sintetizadas possuem quantidade significativa de material amorfo. A análise de RMN de Al mostrou a presença de sítios ácidos de Lewis, o qual não é vantajosa para a reação de esterificação. Por esse motivo, essas zeólitas não foram submetidas às etapas subsequentes de caracterizações e avaliação da atividade catalítica na reação de esterificação entre isopentanol e ácido acético.

### 5.1.5 Análise química elementar

A Tabela 17 apresenta as razões Si/Al global das amostras sintetizadas com BTA submetidas a diferentes tempos de envelhecimento da mistura reacional: 0, 72, 120, 144 e 168 horas (A1, A2, A3, A4 e A5).

Tabela 17- Composição química das zeólitas protônicas sintetizadas com n-butilamina.

<b>Amostra</b>	<b>Si/Al (síntese)</b>	<b>Si/Al<sup>a</sup> global</b>
A1	47	23,9
A3	47	21,5
A4	47	24,5
A5	47	24,9

<sup>a</sup> Estimada por EDS (Espectroscopia por dispersão de energia).

Fonte: Elaborada pela autora.

Inicialmente, pode-se observar que a razão Si/Al no sólido é inferior à da mistura reacional de síntese. Essa diferença entre os valores nominais e os do sólido está relacionado à maior solubilidade dos silicatos em meio básico, que acaba dificultando a incorporação completa das espécies de sílica no sólido final. Esse mesmo efeito também foi visto por outros autores (CHAVES, 2014). Além disso, nota-se que as razões globais Si/Al se mantiveram praticamente constantes com o envelhecimento, indicando que o aumento do tempo de envelhecimento não interferiu na composição química.

As razões globais Si/Al das amostras sintetizadas com cátions TPA<sup>+</sup> são apresentadas na Tabela 18. As amostras escolhidas foram C1, D3, D4, E3, devido à maior cristalinidade, conforme indicado anteriormente pelas técnicas de caracterização empregadas neste trabalho.

Tabela 18- Composição química das zeólitas protônicas sintetizadas com cátions TPA<sup>+</sup>.

<b>Amostra</b>	<b>Si/Al (síntese)</b>	<b>Si/Al<sup>a</sup> global</b>
C1	25	21,8
D3	15	15,6
D6	15	15,3
E3	15	16,4
E4	15	17,7

<sup>a</sup> Estimada por EDS.

Fonte: Elaborada pela autora.

Por meio dos resultados apresentados na Tabela 18 verifica-se que as amostras sintetizadas com cátions TPA<sup>+</sup> possuem razões Si/Al globais similares às da mistura racional.

A fim de investigar melhor a acidez dessas amostras, elas foram caracterizadas pela técnica de dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH<sub>3</sub>).

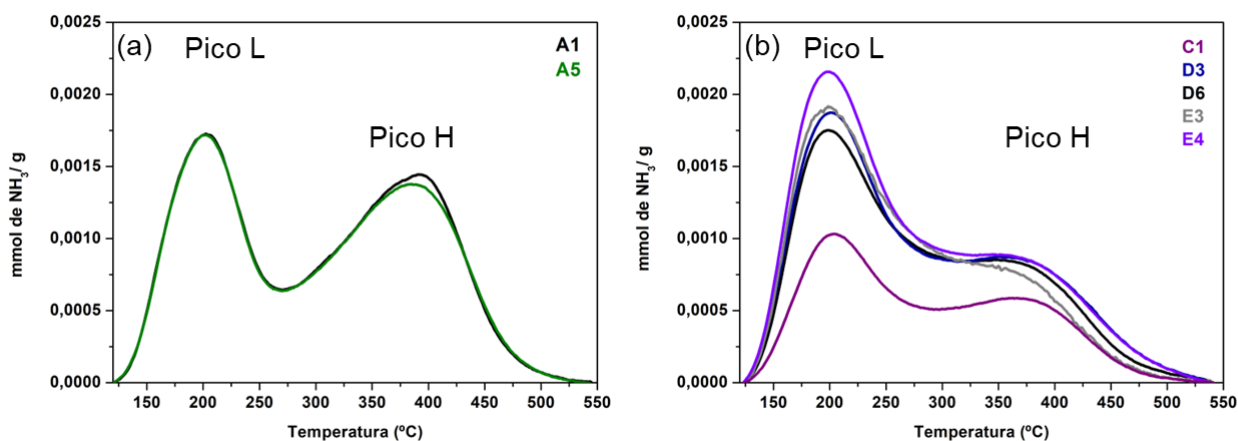
### 5.1.6 Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (DTP-NH<sub>3</sub>)

A acidez total das amostras sintetizadas com BTA e TPA<sup>+</sup> foram obtidas pela técnica de dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH<sub>3</sub>). No entanto, vale ressaltar que a técnica não permite identificar a natureza do sítio ácido, se de Brønsted ou Lewis, somente a quantificação do número total de sítios ácidos (COSTA et al., 2000). Na Figura 39 são exibidas as curvas de DTP-NH<sub>3</sub> das amostras sintetizadas com BTA (A1 e A5) e cátions TPA<sup>+</sup> (C1, D3, D6, E3 e E4).

Por meio das curvas de dessorção de amônia (Figura 39), verifica-se a presença de dois picos em todas as amostras, sendo esses característicos de zeólitas na forma protônica (KATADA; IGI; KIM, 1997). O primeiro pico (L) está centrado em torno de 200°C, e o segundo pico (H) entre 350-390°C. De acordo com a literatura, o pico em temperatura mais baixa (L) é

atribuído à dessorção de amônia ( $\text{NH}_3$ ) adsorvida no cátion amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) (KATADA; IGI; KIM, 1997; NIWA; KATADA, 2013), enquanto o segundo pico (H), situado na temperatura mais elevada, pode ser explicado pela decomposição do cátion amônio, resultante da adsorção de amônia em sítios ácidos fortes (NIWA; KATADA, 2013). A Tabela 20 mostra a quantidade de amônia dessorvida das zeólitas, obtida através da deconvolução das curvas TPD- $\text{NH}_3$ . No apêndice D são apresentadas a deconvolução dos picos dos perfis de DTP- $\text{NH}_3$ .

Figura 39- Perfis de DTP- $\text{NH}_3$  das zeólitas ácidas. (a) sintetizadas com a BTA e envelhecidas por 0h (A1) e 168h (A5); (b) sintetizadas com cátions  $\text{TPA}^+$  na  $\text{Si}/\text{Al}=25$  (C1) e  $\text{Si}/\text{Al}=15$  (D3, D6, E3 e E4).



Fonte: Elaborada pela autora.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 19, verifica-se que a temperatura de dessorção nos sítios ácidos (Pico H) pelas amostras A1 e A5 ocorreu na mesma faixa de temperatura, em torno de  $370^\circ\text{C}$ , o que sugere que os sítios ácidos possuem uma força semelhante (BARTHOMEUF, 1987). A quantidade total de amônia dessorvida por ambas as amostras foi similar, o que indica que o envelhecimento não ocasionou modificações significativas nas propriedades químicas (acidez). Esse resultado, juntamente com o da análise química (Tabela 17), sugere que amostras possuem razão  $\text{Si}/\text{Al}$  semelhantes.

Assim como as amostras sintetizadas com BTA, as amostras preparadas com cátions  $\text{TPA}^+$  na relação  $\text{Si}/\text{Al}=15$  (D3, D6, E3 e E4) exibem quantidades totais de amônia dessorvida razoavelmente similares, com uma diferença de aproximadamente 10% entre as amostras com diferentes teores de  $\text{TPA}^+$  (D3 e D6), tanto antes quanto após a etapa de envelhecimento, para um mesmo tempo de tratamento hidrotérmico. Isso sugere que o tempo de envelhecimento da mistura reacional e o aumento do teor de cátions  $\text{TPA}^+$  não promoveram modificações

significativamente nas propriedades ácidas. Além disso, observa-se que a quantidade de amônia dessorvida, diminuiu com o aumento da razão Si/Al=25 (C1), como esperado, uma vez que isso está em concordância com o número de átomos de alumínio no catalisador, conforme o EDS (Tabela 18).

Tabela 19- Quantificação total da acidez das zeólita sintetizadas com BTA envelhecidas por 0h (A1) e 168h (A5) e sintetizadas com cátions TPA<sup>+</sup> na Si/Al= 25 (C1) e Si/Al= 15 (D3, D6, E3 e E4).

<b>Amostra</b>	<b>Pico L (°C)</b>	<b>Pico L NH<sub>3</sub> dessorvida (µmol/g)</b>	<b>Pico H (°C)</b>	<b>Pico H NH<sub>3</sub> dessorvida (µmol/g)</b>	<b>Total dessorvida NH<sub>3</sub> (µmol/ g)</b>
A1	202	220	372	308	528
A5	201	222	373	321	543
C1	202	126	347	217	343
D3	198	158	337	413	571
D6	198	172	333	342	514
E3	199	210	320	333	543
E4	198	177	330	420	597

Fonte: Elaborada pela autora.

Com base nos resultados apresentados até o momento, conseguimos obter amostras com estrutura MFI que possuem diferentes tamanhos de partículas, mantendo a composição química aproximadamente constante. Isso foi possível por meio da manipulação de variáveis de síntese, como o envelhecimento da mistura reacional e a quantidade de cátions utilizada. Esse fato é fundamental para avaliar o impacto da superfície externa das partículas das zeólitas na atividade catalítica.

### 5.1.7 Avaliação Catalítica

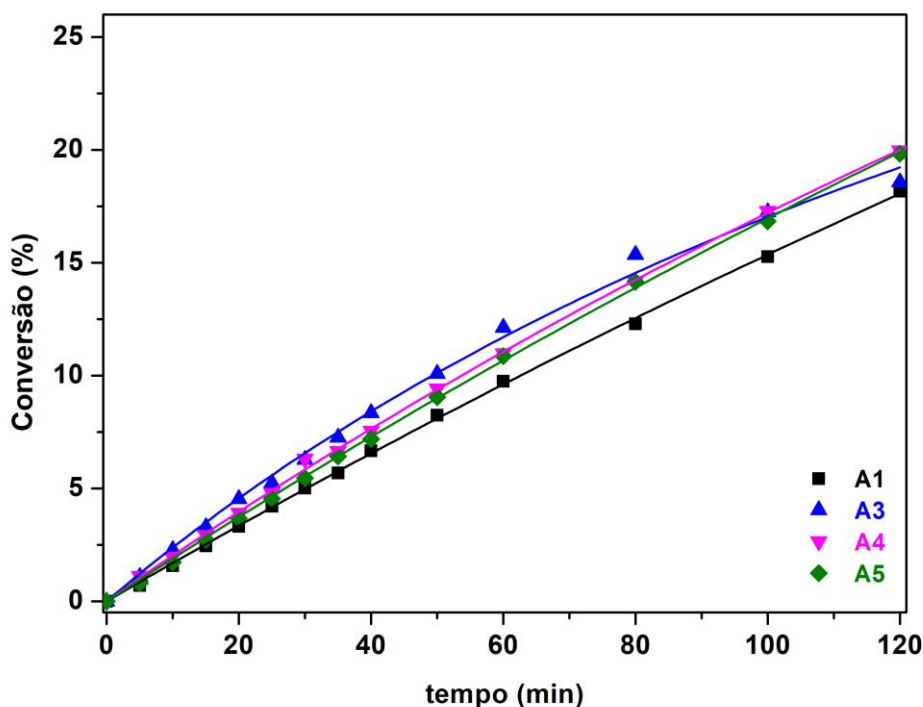
Neste item, serão apresentados e discutidos os resultados da avaliação catalítica das zeólitas sintetizadas com diferentes tamanhos de partícula na reação de esterificação entre o ácido acético e isopentanol, conforme ilustrado na Figura 20. Para isso, foram utilizadas como

catalisadores as zeólitas sintetizadas com n-butilamina (A1, A3, A4 e A5) e com cátions TPA<sup>+</sup> (C1, D3, D6, E3 e E4).

Como previamente mencionado na seção de materiais e métodos, os testes catalíticos foram conduzidos sob condições fixas, com tempo de reação igual a 2 horas e temperatura de 80°C. A quantidade em massa de catalisador empregada nos testes catalíticos foi de 4% em massa em relação à mistura reacional, e a proporção molar entre os reagentes (álcool/ácido acético) foi de 1:2. Essas condições reacionais são consideradas brandas, uma vez que estão distantes do equilíbrio, o que permite a identificação da influência do tamanho das partículas das zeólitas na atividade catalítica.

Na Figura 40 são apresentadas as curvas cinéticas das zeólitas sintetizadas com BTA, sendo uma amostra sem a etapa de envelhecimento (A1) e as outras envelhecidas por 120, 144 e 168 horas (A3, A4 e A5).

Figura 40- Conversão do isopentanol sobre as zeólitas A1 (0h), A3 (120h), A4 (144h) e A5 (168h) na reação de esterificação entre isopentanol e ácido acético.



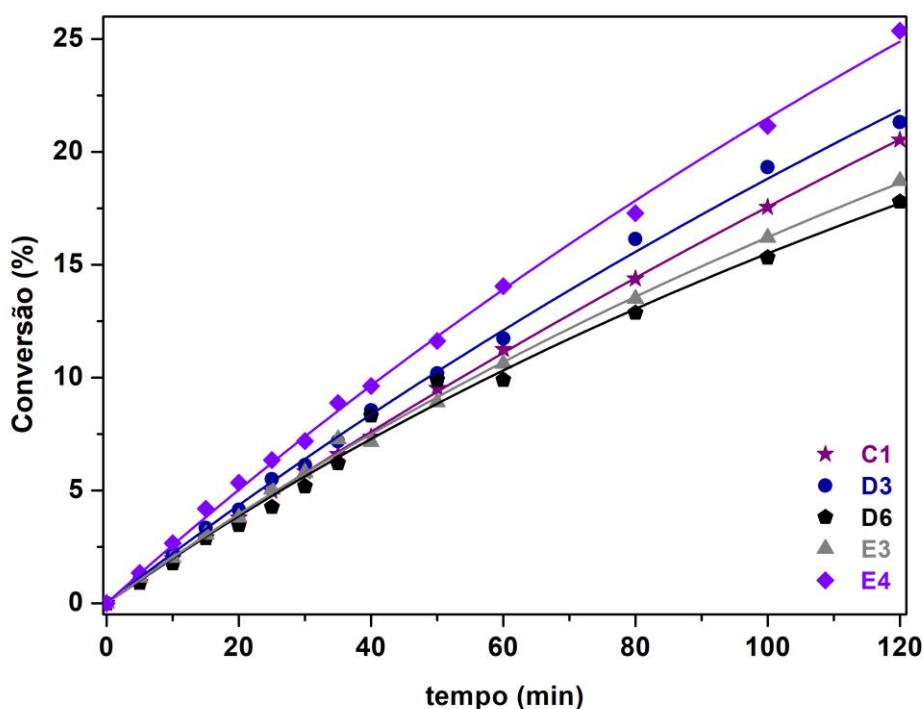
Fonte: Elaborada pela autora.

Ao analisar a Figura 40, nota-se que a amostra não envelhecida (A1) apresentou conversão de cerca de 18%, enquanto as amostras A3, A4 e A5, envelhecidas por 120, 144 e 168 horas, apresentaram conversões finais semelhantes, variando entre 19% e 20%.

168h, respectivamente, tiveram conversões em torno de 20%. Em outras palavras, apesar do envelhecimento da mistura reacional ter resultado em uma maior superfície externa, conforme indicado pela fissorção de N<sub>2</sub> e MEV, não houve ganhos significativos na atividade catalítica. No entanto ao analisar os dados da Tabela 20, nota-se que houve um ligeiro aumento do TOF<sub>0</sub> com a superfície externa, mesmo dentro de uma estreita faixa de Sext (21-28 m<sup>2</sup>/g).

Na Figura 41, são apresentadas as curvas cinéticas das zeólitas sintetizadas com Si/Al=15, com teor de cátions TPA<sup>+</sup>= 10 (E3) e TPA<sup>+</sup>= 30 (D6), bem como as amostras obtidas do envelhecimento (E4 e E3). Também é mostrada a cinética da amostra sintetizada com Si/Al=25 (C1).

Figura 41- Conversão do isopentanol sobre as zeólitas sintetizadas com cátions TPA<sup>+</sup> nas Si/Al=15 (D3, D6, E3 e E4) e Si/Al=25 (C1 na reação de esterificação entre isopentanol e ácido acético.



Fonte: Elaborada pela autora.

Pelas curvas cinéticas, verifica-se que maiores conversões foram alcançadas com o envelhecimento da mistura reacional na síntese com Si/Al=15, para ambos os teores de TPA<sup>+</sup>. Além disso, observa-se que a amostra C1 se destaca das demais, pois sua atividade catalítica foi ligeiramente superior às das amostras sintetizadas com BTA (A1, A3, A4 e A5) e TPA<sup>+</sup> (D3 e D6), embora apresente um menor teor de alumínio, conforme visto na Tabela 19. Isso sugere

que outros fatores podem estar influenciando na atividade catalítica, como a distribuição de Al na superfície da partícula. As amostras sintetizadas com n-butilamina (BTA) favorece uma nucleação intensa com espécies de Al, seguida pela inserção de espécies de Si, resultando em um teor menor de Al na superfície. Por outro lado, as amostras sintetizadas com cátions TPA favorece a nucleação, gerando partículas menores, o que faz com que o Al inicialmente inserido seja exposto na superfície devido ao tamanho reduzido das partículas.

Analisando as propriedades desses catalisadores (Tabela 20), observa-se que para as amostras sintetizadas com cátions TPA<sup>+</sup> (C1, D3, D6, E4), à medida que a superfície externa das zeólitas aumenta S<sub>ext</sub>, houve um aumento do TOF<sub>0</sub> na esterificação. O TOF<sub>0</sub> da zeólita E4 é cerca de 1,5 vezes maior do que o da amostra D6. Este resultado é interessante, pois a força dos sítios ácidos para essa faixa de teor de alumínio é constante (BARTHOMEUF, 1987), assim como o número de sítios ácidos, ou seja, o TOF<sub>0</sub> também deveria ser.

Tabela 20- Desempenho catalítico das zeólita MFI sintetizadas com cátions TPA<sup>+</sup> na reação de esterificação para obtenção do acetato de isopentila.

<b>Amostra</b>	<b>S<sub>ext</sub><sup>a</sup> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Si/Al (EDS)</b>	<b>%Al<sup>a</sup> (EDS)</b>	<b>(dx/dt)<sub>0</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>TOF<sub>0</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>
C1	66,9	21,8	4,4	0,201	0,33
D3	53,3	15,6	6,0	0,225	0,27
D6	48,6	15,3	6,1	0,205	0,24
E3	63,1	16,4	5,7	0,208	0,26
E4	89,7	17,7	5,3	0,262	0,37
A1	21,3	23,9	4,0	0,171	0,31
A3	24,5	21,5	4,4	0,248	0,39
A4	24,0	24,5	3,9	0,205	0,37
A5	27,4	24,9	3,9	0,191	0,35

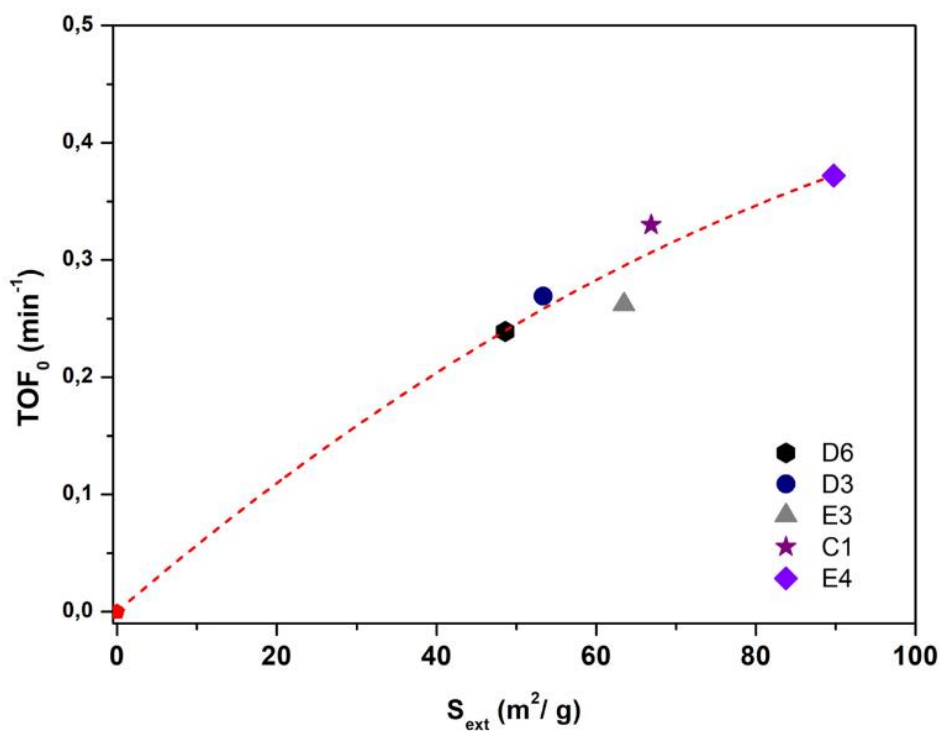
%Al<sup>a</sup> = Fração molar de Alumínio estimado por EDS: 100\*Al/ (Al + Si).

Fonte: Elaborada pela autora.

Nesse contexto, pode-se inferir que, assim como encontrado por Viswanadham et al. e Ribeiro et al., a atividade catalítica pode estar relacionada à superfície externa dos catalisadores. Isso pode ser observado na Figura 42. Tal comportamento pode ser associado à melhoria da acessibilidade das moléculas dos reagentes aos sítios ativos devido ao aumento da superfície

externa das zeólitas, resultado da redução no tamanho das partículas, obtido por meio do ajuste das variáveis de síntese (RIBEIRO et al., 2021; VISWANADHAM et al., 2009).

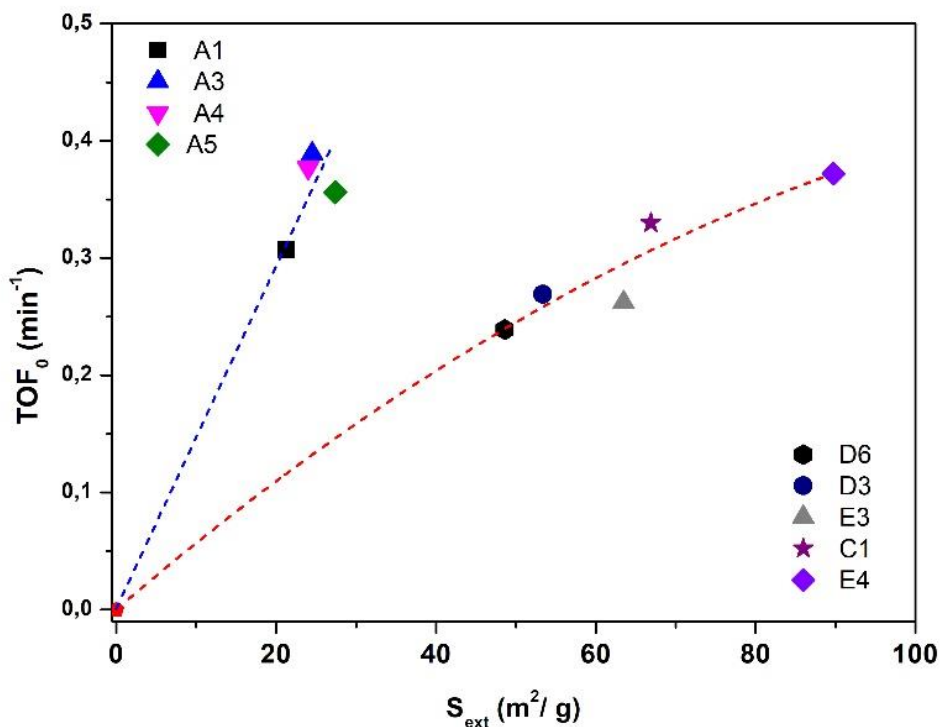
Figura 42-  $TOF_0$  da reação de esterificação como uma função da área superficial externa das amostras sintetizadas com cátions  $TPA^+$  (C1, D3, D6, E3 e E4). Ajustada por uma função  $y = a + bx + cx^2$  com  $R^2 = 0,97$ .



Fonte: Elaborada pela autora.

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos entre as amostras com partículas de tamanho reduzido, sintetizadas com cátions  $TPA^+$ , e aquelas com maiores dimensões (BTA), um gráfico do  $TOF_0$  em função da superfície externa dessas zeólitas foi plotado na Figura 43.

Figura 43- TOF<sub>0</sub> da reação de esterificação como uma função da área superficial externa das amostras sintetizadas com BTA (A1, A3, A4 e A5) e cátions TPA<sup>+</sup>(C1, D3, D6, E3 e E4).



Fonte: Elaborada pela autora.

Ao analisar o gráfico, nota-se que as amostras sintetizadas com BTA e TPA<sup>+</sup> tendem a obter maiores valores de TOF<sub>0</sub> com o aumento da superfície externa. No entanto, destaca-se que as amostras sintetizadas com BTA são mais ativas. Isso ocorre porque, para uma mesma  $S_{ext}$  e um menor percentual de Al (conforme a Tabela 20), as amostras sintetizadas com BTA possuem valores de TOF<sub>0</sub> mais elevados. Essa observação sugere que a reação de esterificação pode depender de outro fator, como o número de sítios ácidos presentes na superfície externa dos catalisadores. Indicando assim, que a reação é fortemente influenciada pela acidez na superfície externa. Portanto, é necessário realizar uma investigação mais aprofundada em relação à acidez na superfície externa dessas amostras.

## 6 CONCLUSÕES

Zeólitas MFI com diferentes tamanhos de partículas foram obtidas com sucesso, por meio do ajuste de variáveis de síntese. Ao estudar o efeito do tempo de envelhecimento na síntese com n-butilamina como direcionador de estrutura, verifica-se que foi possível obter zeólitas com aglomerados de partículas mais homogêneas e com menores tamanhos de partícula, à medida que o tempo de envelhecimento avançava. Além disso, essas amostras apresentaram força e número de sítios ácidos praticamente constantes, indicando que a composição química das zeólitas não foi alterada. As zeólitas sintetizadas com cátions  $\text{TPA}^+$  (TPAOH e/ou TPABr) na  $\text{Si/Al} = 25$  e  $15$ , também resultaram em zeólitas com tamanhos variados e dimensões reduzidas quando comparadas às sintetizadas com BTA. O teor de cátions e o envelhecimento da mistura reacional para  $\text{Si/Al} = 15$  foram os principais fatores que resultaram em partículas com menores diâmetros e composição química praticamente constante.

As zeólitas MFI com diferentes tamanhos de partícula apresentaram atividade catalítica na reação de esterificação. Observou-se um aumento na conversão do isopentanol com a redução do tamanho das partículas das zeólitas sintetizadas com cátions  $\text{TPA}^+$ . Esse aumento foi atribuído ao aumento da superfície externa, o que facilita a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos. Em contraste, as amostras sintetizadas com BTA, que possuem menor superfície externa, obtiveram conversões na mesma faixa. No entanto, notou-se que os valores de  $\text{TOF}_0$  também aumentaram ligeiramente com a  $\text{Sext}$  dessas amostras. Ao comparar as amostras da síntese com BTA e  $\text{TPA}^+$ , verifica-se que as amostras obtidas pela síntese com BTA foram mais ativas na obtenção do acetato de isopentila. Isso sugere que outros parâmetros, como a acidez na superfície externa, podem ter influenciado nesse resultado, indicando que a reação depende da acidez na superfície externa dos catalisadores.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para aprimorar o trabalho apresentado, seria interessante a realização de algumas técnicas de caracterização a fim de investigar algumas características das zeólitas sintetizadas, bem como a realização de alguns experimentos complementares a este estudo. Tais sugestões são listadas a seguir:

- Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) para obter informações acerca da razão Si/Al na superfície das amostras.
- Ressonância Magnética Nuclear de  $^{27}\text{Al}$  (RMN  $^{27}\text{Al}$ ) para determinação do ambiente químico dos átomos de alumínio das zeólitas.
- Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) in situ com piridina para quantificação de sítios ácidos de Lewis e Brønsted.
- Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) in situ com 2,6-Di-terc-butilpiridina para quantificação de sítios ácidos externos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKBAY, E. Ö.; ALTIOKKA, M. R. Kinetics of esterification of acetic acid with n-amyl alcohol in the presence of Amberlyst-36. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 396, n. 1–2, p. 14–19, 2011.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis>>. Acesso em 20 de nov. 2019.

ALIPOUR, M. S.; HALLADJ, R.; ASKARI, S.; BAGHERISERESHKI, E. Low cost rapid route for hydrothermal synthesis of nano ZSM-5 with mixture of two, three and four structure directing agents. **Journal of Porous Materials**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 145–155, 2016.

ALIPOUR, S. M.; HALLADJ, R.; ASKARI, S. Effects of the different synthetic parameters on the crystallinity and crystal size of nanosized ZSM-5 zeolite. **Rev Chem Eng**, [s. l.], v. 30, n. 3, p. 289–322, 2014.

AVHAD, M. R.; OSBORG, M. V.; MARCHETTI, J. M. Reusable Amberlyst 16 catalyst for acetic acid esterification relevant for pyrolysis bio-oil upgrading process. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, [s. l.], v. 126, n. 1, p. 181–197, 2019.

AWALA, H.; GILSON, J. P.; RETOUX, R.; BOULLAY, P.; GOUPIL, J. M.; VALTCHEV, V.; MINTOVA, S. Template-free nanosized faujasite-type zeolites. **Nature Materials**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 447–451, 2015.

BARTHOMEUF, D. Zeolite acidity dependence on structure and chemical environment. Correlations with catalysis. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 17, n. 1–2, p. 49–71, 1987.

BEDARD, J.; CHIANG, H.; BHAN, A. Kinetics and mechanism of acetic acid esterification with ethanol on zeolites. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 290, p. 210–219, 2012.

BEYHAN, E.; MUSTAFA, C. Kinetics of esterification of acetic acid with n-amyl alcohol in the presence of Amberlyst-36. **Korean J. Chem. Eng.**, [s. l.], v. 23, n. 6, p. 896–901, 2006.

BÔAS, R. N. V.; CERON, A. A.; BENTO, H. B. S.; DE CASTRO, H. F. Application of an immobilized *Rhizopus oryzae* lipase to batch and continuous ester synthesis with a mixture of a lauric acid and fusel oil. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 119, n. March, p. 61–68, 2018.

BRAGA, V. S.; BARROS, I. C. L.; GARCIA, F. A. C.; DIAS, S. C. L.; DIAS, J. A. Esterification of acetic acid with alcohols using supported niobium pentoxide on silica–alumina catalysts. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 133–135, n. 1–4, p. 106–112, 2008.

CALAM, A.; SOLMAZ, H.; UYUMAZ, A.; POLAT, S.; YILMAZ, E.; İÇİNGÜR, Y. Investigation of usability of the fusel oil in a single cylinder spark ignition engine. **Journal of the Energy Institute**, [s. l.], v. 88, n. 3, p. 258–265, 2015.

CAMBLOR, M. A.; CORMA, A.; VALENCIA, S. Characterization of nanocrystalline zeolite Beta. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 25, p. 59–74, 1998.

CHAVES, T. F. Síntese e Avaliação Catalítica das Zeólitas com Estrutura BEA , MFI e MTW na Reação de Knoevenagel Síntese e Avaliação Catalítica das Zeólitas com Estrutura BEA , MFI e MTW na Reação de Knoevenagel. **Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2014.**

CHAVES, T. F.; PASTORE, H. O.; HAMMER, P. ;; CARDOSO, D. As-synthesized TEA-BEA zeolite: Effect of Si/Al ratio on the Knoevenagel condensation. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 202, n. C, p. 198–207, 2015.

ČIŽMEK, A.; SUBOTICA, B.; KRALJ, D.; BABI-IVANI, V.; TONEJC, A. The influence of gel properties on the kinetics of crystallization and particulate properties of MFI-type zeolites . I. The influence of time and temperature of gel ageing on the particulate properties of silicalite-1 microcrystals. **Microporous Materials**, [s. l.], v. 12, p. 267–280, 1997.

COMPANHIA NACIONAL DE ENERGIA E ABASTECIMENTO. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/4982-producao-de-cana-de-acucar-deve-crescer-4-4-na-safra-2023-24-estimada-em-637-1-milhoes-de-toneladas>>. Acesso: 15 de jul 2023.

COSTA, C.; DZIKH, I. P.; LOPES, J. M.; LEMOS, F.; RIBEIRO, F. R. Activity-acidity relationship in zeolite ZSM-5. Application of Bronsted- type equations. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. l.], v. 154, n. 1–2, p. 193–201, 2000.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites : Precursors , intermediates and reaction mechanism. [s. l.], v. 82, p. 1–78, 2005.

DEBOER, J. B. Studies on pore systems in catalysts VII. Description of the pore dimensions of carbon blacks by the t method. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 4, p. 649–653, 1965.

DIAS, A. L. Baião.; DA CUNHA, G. N.; DOS SANTOS, P.; MEIRELES, M. A. A.; MARTÍNEZ, J. Fusel oil: Water adsorption and enzymatic synthesis of acetate esters in supercritical CO<sub>2</sub>. **Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 142, p. 22–31, 2018.

FIROOZI, M.; BAGHALHA, M.; ASADI, M. The effect of micro and nano particle sizes of H-ZSM-5 on the selectivity of MTP reaction. **Catalysis Communications**, [s. l.], v. 10, n. 12, p. 1582–1585, 2009.

FLANIGEN, M. ZEOLITES AND MOLECULAR SIEVES AN HISTORICAL PERSPECTIVE. **Studies in Surface Science and Catalysis**, [s. l.], v. 58, p. 13–16, 1991.

GOMES, E. L. Influencia tamanho de cristalitos da ZSM-5 com razão Si/Al constante no disproporcionamento do etilbenzeno. **Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1991.**

GRECCO, S. T. F.; RANGE, M. C.;; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. ZEÓLITAS HIERARQUICAMENTE ESTRUTURADAS. **Quim. Nova**, v. 36, n. 1, p. 131–142, 2013.

GROEN, J. C.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication-dealumination. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 87, n. 2, p. 153–161, 2005.

HU, Y.; LIU, C.; ZHANG, Y.; REN, N.; TANG, Y. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanozeolites with controllable size. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 119, n. 1–3, p. 306–314, 2009.

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

KIRDI, R.; AKACHA, N. Ben; MESSAOUDI, Y.; GARGOURI, M. Enhanced synthesis of isoamyl acetate using liquid-gas biphasic system by the transesterification reaction of isoamyl alcohol obtained from fusel oil. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, [s. l.], v. 22, n. 4, p. 413–422, 2017

KIRUMAKKI, S. R.; NAGARAJU, N.; CHARY, K. V. R. Esterification of alcohols with acetic acid over zeolites H $\beta$ , HY and HZSM5. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 299, n. 1–2, p. 185–192, 2006

KOKOTAILO, G. T.; LAWTON, S. L.; OLSON, D. H.; MEIER, W. M. **Structure of synthetic zeolite ZSM-5**, 1978.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G. A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 242, n. 2, p. 278–286, 2006.

LOBO, R. F. Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites. Em: **HANDBOOK OF ZEOLITE SCIENCE AND TECHNOLOGY**. [s.l: s.n.], p. 74–84.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITAS PARA USO EM CATÁLISE. **Quim. Nova**, [s. l.], v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. APLICAÇÃO CATALÍTICA DE PENEIRAS MOLECULARES BÁSICAS MICRO E MESOPOROSAS. **Quim. Nova**, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 358–364, 2006.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares: Selecionando as Moleculares por seu Tamanho. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, [s. l.], v. Edição esp, p. 25–34, 2001.

MASSA, T.; RASPE, D.; FEITEN, M.; CARDOZO-FILHO, L.; DA SILVA, C. Fusel Oil: Chemical Composition and an Overview of Its Potential Application. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 34, n. 2, p. 153–166, 2023.

MCCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C. Zeolite structures. **Studies in Surface Science and Catalysis**, [s. l.], v. 137, p. 37–67, 2001.

MENDOZA-PEDROZA, J. de J.; SÁNCHEZ-RAMÍREZ, E.; SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J. G.; HERNÁNDEZ, S.; ORJUELA, A. Recovery of alcohol industry wastes: Revaluation of fusel oil through intensified processes. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, [s. l.], v. 163, 2021.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Quim. Nova**, [s. l.], v. 32, n. 2, p. 538–542, 2009.

MORGON, B. DESCRIÇÕES ESTRUTURAIS CRISTALINAS DE ZEÓLITOS. **Quim. Nova**, [s. l.], v. 30, n. 1, p. 178–188, 2007.

NIWA, M.; KATADA, N. New Method for the Temperature- Programmed Desorption (TPD) of Ammonia Experiment for Characterization of Zeolite Acidity: A Review. **The Chemical Record**, [s. l.], v. 13, n. 5, p. 432–455, 2013.

OGINO, I.; SUZUKI, Y.; MUKAI, S. R. Esterification of levulinic acid with ethanol catalyzed by sulfonated carbon catalysts: Promotional effects of additional functional groups. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 314, n. August, p. 62–69, 2018.

PATIL, A. G.; KOOLWAL, S. M.; BUTALA, H. D. Fusel oil: Composition, removal and potential utilization. **International Sugar Journal**, [s. l.], v. 104, n. 1238, p. 51–58, 2002. a.

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. Zeolite: A Primer. Em: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (Ed.). **HANDBOOK OF ZEOLITE SCIENCE AND TECHNOLOGY**. NEW YORK: MARCEL DEKKER, INC., 2003. p. 12–31.

PÉREZ-RAMÍREZ, J.; CHRISTENSEN, C. H.; EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C. H.; GROEN, J. C. Hierarchical zeolites: Enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 37, n. 11, p. 2530–2542, 2008.

PETERS, T. A.; BENES, N. E.; HOLMEN, A.; KEURENTJES, J. T. F. Comparison of commercial solid acid catalysts for the esterification of acetic acid with butanol. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 297, n. 2, p. 182–188, 2006.

PIETERSE, J. A. Z. Low temperature alkane activation over zeolites. Em: **Ph.D.Thesis, Universiteit Twent, Netherlands, 1999**. [s.l.] : s.n., 2000.

RIBEIRO, M. E.; FRANKE, K. N.; LIMA, P. M.; CARDOSO, D. Effect of the properties of MFI zeolites on the esterification of isopentyl acetate. **Catalysis Today**, v. 381, p. 209–214, 2021.

RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, L.; HERMES, F.; BERTMER, M.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; SIMON, U. The acid properties of H-ZSM-5 as studied by NH<sub>3</sub>-TPD and 27Al-MAS-NMR spectroscopy. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 328, n. 2, p. 174–182, 2007.

RUBIN, M. K.; ROSINSKI, E. J.; PLANK, C. J. Synthesizing low sodium crystalline aluminosilicate zeolites with primary amines. [s. l.], n. 19, p. 3–9, 1979.

SOLTANALI, S.; HALLADJ, R.; RASHIDI, A.; BAZMI, M. Mixed templates application in ZSM-5 nanoparticles synthesis: Effect on the size, crystallinity, and surface area. **Advanced Powder Technology**, [s. l.], v. 25, n. 6, p. 1767–1771, 2014.

SOUSA, R. R.; SILVA, A. S. A.; FERNANDEZ-LAFUENTE, R.; FERREIRA-LEITÃO, V. S. Solvent-free esterifications mediated by immobilized lipases: A review from thermodynamic and kinetic perspectives, Royal Society of Chemistry, 2021.

União da Indústria de Cana-de-Açúcar e Bioenergia (Unica). Disponível em: <<https://unica.com.br/sobre-a-unica/>> Acesso: 15 de jul 2023.

TEO, H.; SAHA, B. Heterogeneous catalysed esterification of acetic acid with isoamyl alcohol: kinetic studies. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 228, n. 1, p. 174–182, 2004.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TRIANAFYLLIDIS, K. S.; NALBANDIAN, L.; TRIKALITIS, P. N.; LADAVOS, A. K.; MAVROMOUSTAKOS, T.; NICOLAIDES, C. P. Structural, compositional and acidic characteristics of nanosized amorphous or partially crystalline ZSM-5 zeolite-based materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 75, n. 1–2, p. 89–100, 2004.

VAN GRIEKEN, R.; SOTELO, J. L.; MENÉNDEZ, J. M.; MELERO, J. A. Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 39, n. 1–2, p. 135–147, 2000.

VENUTO, P. B. Organic catalysis over zeolites: A perspective on reaction paths within micropores. **Microporous Materials**, [s. l.], v. 2, n. 5, p. 297–411, 1994.

VICENTE, J. G. P.; LIMA, P. M.; CARDOSO, D. Nanosized Particles of X Zeolite Containing Ammonium Cations as Basic Catalysts. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 147, n. 4, p. 880–892, 2017.

VISWANADHAM, N.; KAMBLE, R.; SINGH, M.; KUMAR, M.; MURALI DHAR, G. Catalytic properties of nano-sized ZSM-5 aggregates. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 141, n. 1–2, p. 182–186, 2009.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, [s. l.], v. 131, n. 1, p. 175–188, 2000.

YADAV, J. S. et al. Phosphane-Catalyzed Knoevenagel Condensation: A Facile Synthesis of  $\alpha$ -Cyanoacrylates and  $\alpha$ -Cyanoacrylonitriles. **European Journal of Organic Chemistry**, n. 3, p. 546–551, 2004.

YAMAMURA, M.; CHAKI, K.; WAKATSUKI, T.; OKADO, H.; FUJIMOTO, K. Synthesis of ZSM-5 zeolite with small crystal size and its catalytic performance for ethylene oligomerization. **Zeolites**, [s. l.], v. 14, n. 8, p. 643–649, 1994.

YANG, L.; LIU, Z.; LIU, Z.; PENG, W.; LIU, Y.; LIU, C. Correlation between H-ZSM-5 crystal size and catalytic performance in the methanol-to-aromatics reaction. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 38, n. 4, p. 683–690, 2017.

ZAAROUR, M.; RETOUX, R.; ZAAROUR, M.; DONG, B.; NAYDENOVA, I.; RETOUX, R.; MINTOVA, S. NARROW TUDublin Progress in Zeolite Synthesis Promotes Advanced Applications **Microporous and Mesoporous Materials**. [s. l.], p. 0–11, 2014.

## APÊNDICE A- Planilhas de síntese da zeólita MFI

Figura A.1 Planilha de síntese da Zeólita MFI com n-butilamina

Massa atômica dos Elementos químicos:							
H	O	Na	Al	Si	C	N	S
1.008	16.999	22.990	26.982	28.085	12.011	14.007	32.065

Solução de Sulfato de Alumínio (Sigma Aldrich)		
<b>Composição</b>	<b>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>
Mols de cada espécie	1.000	18.000
Massa molar (g/mol)	342.147	324.270
<b>Massa molar total (mol/g)=</b>	<b>666.417</b>	

Solução de Silicato de Sódio (Sigma Aldrich)			
<b>Composição</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>
Percentual Massico (%)	26.500	10.600	62.900
Massa Molar (g/mol)	60.083	61.979	18.015
Percentual Molar (%)	10.748	4.168	85.084
<b>Proporção Molar (x/Na<sub>2</sub>O)</b>	<b>2.579</b>	<b>1.000</b>	<b>20.415</b>
SiO <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O	256.357		
<b>2.579 SiO<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>O</b>	<b>216.927</b>		

Composição zeólita	Razão	Massa molar (g/mol)	Reagentes	Massa Molar	Mols SiO <sub>2</sub>	Mols Na <sub>2</sub> O	Mols Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Mols H <sub>2</sub> O	Mols BTA	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Massa de reagente	Razão Mássica	Razão Molar	Síntese (g)	Volume (mL)
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>36.256</b>	<b>61.979</b>	Solução de Silicato	216.927	93.500	36.256		740.174				21199.096	0.252	36.256	90.857	
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>93.500</b>	<b>60.083</b>										666.147	0.008	1.000	2.855	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>1.000</b>	<b>101.961</b>	Sulfato de alumínio	666.417			1.000	18.000				2684.146	0.032	36.700	11.504	
<b>BTA</b>	<b>36.700</b>	<b>73.138</b>	Butilamina	73.138					36.700			3261.639	0.039	33.256	13.979	7.597
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>36.256</b>	<b>98.077</b>	Ácido Sulfúrico	98.077						36.256	33.256	23597.974	0.281	3877.000	101.138	
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>3877.000</b>	<b>18.015</b>	H <sub>2</sub> O	18.015				1309.907 1808.919				32587.679	0.388		139.667	240.805
												83996.681	1.000		<b>360.000</b>	

**Observações:**

\*\* Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 4 Na<sub>2</sub>O → Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O

**Proporção Molar Síntese**

**Massa Total de Síntese (variável)**

**Composição de Síntese**

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura A.2- Planilha de síntese da Zeólita MFI com cátions TPA (TPAOH e TPABr)

MASSA MOLAR (g/mol)	
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	212,990
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si	208,327
SiO <sub>2</sub>	60,080
H <sub>2</sub> O	18,020
NaOH	39,997
Na <sub>2</sub> O	61,979
TPAOH	203,370
TPABr	266,260

COMPOSIÇÃO REAGENTES		
Componente	(gX/gR)	(molX/gR)
<b>Nitrato de Alumínio</b>		
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,568	0,003
3H <sub>2</sub> O	0,432	0,024
<b>massa total</b>	<b>375,170</b>	
<b>TEOS</b>		
teos	0,960	0,005
Outros	0,020	-
<b>Hidróxido de sódio</b>		
NaOH	0,960	0,025
Outros	0,020	-
<b>Água</b>		
H <sub>2</sub> O	1,000	0,055
<b>direcionador</b>		
TPA OH	0,201	0,001
H <sub>2</sub> O	0,799	0,044
<b>direcionador</b>		
TPABr	0,960	0,004
outros	0,020	

COMPOSIÇÃO ATÔMICA REAGENTES (molX/gR)						
Reagente	Al	Si	Na	H <sub>2</sub> O	TPAOH	TPABr
<b>nitrato de alumínio</b>	0,003	0,000		0,024		
<b>Teos</b>	0,000	0,005	0,000	0,000		
<b>Hidróxido de sódio</b>	0,000	0,000	0,025	0,000		
<b>Água</b>				0,055		
<b>TPAOH</b>				0,044	0,001	
<b>TPABr</b>						0,004

COMPOSIÇÃO DE SÍNTESE (molX/molS)						
SAR	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	TPAOH	TPABr
30,000	1,000	30,000	0,150	1000,000	10,000	0,000
<b>Razão Si/Al</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>Na</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>TPAOH</b>	<b>TPABr</b>
15,000	2,000	30,000	0,300	1000,000	10,000	0,000

Reagentes	PESAR (g)	Para 1 mol de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						gR
		mol Al	mol Si	mol Na	mol H <sub>2</sub> O	mol TPAOH	mol TPABr	
<b>nitrato de alumínio</b>	<b>1,396</b>	<b>2,000</b>	0,000	0,000	<b>18,000</b>			750,340
<b>TEOS</b>	<b>11,867</b>	0,000	<b>30,000</b>	0,000	0,000			6377,345
<b>Hidróxido de sódio</b>	<b>0,023</b>	0,000	0,000	<b>0,300</b>	0,000			12,244
<b>Água</b>	<b>17,882</b>	0,000	0,000	0,000	<b>533,260</b>			9609,340
<b>TPAOH</b>	<b>18,832</b>				<b>448,740</b>	<b>10,000</b>		10120,000
<b>TPABr</b>	<b>0,000</b>						<b>0,000</b>	0,000
<b>Total</b>	<b>50,000</b>	<b>2,000</b>	<b>30,000</b>	<b>0,300</b>	<b>1000,000</b>		<b>0,000</b>	<b>26869,269</b>

<b>Massa Reacional (g)</b>	<b>50,000</b>
<b>Fator de Síntese (FS)</b>	<b>0,002</b>

Fonte: Elabora pela autora.



## APÊNDICE B- Condições do cromatógrafo a gás e calibração

As configurações utilizadas na cromatografia a gás estão apresentadas na Tabela B.1. Um exemplo típico de um cromatograma típico obtido para reação de esterificação é mostrado na Figura B. 1.

Tabela B.1- Configurações do cromatógrafo a gás.

SPL1		
Temperature	150 °C	
Injection Mode	split	
Carrier Gas	He	
Flow Control Mode	Pressure	
Pressure	97,7 KPa	
Total Flow	313,7 mL/min	
Column Fow	2,06 mL/min	
Linear Velocity	40 cm/sec	
Purge Flow	3,0 mL/min	
Split Ratio	150	
INJ. Program:	Pres	Hold time
Rate	Pres. (kPa)	
-	97,7	
0	0	

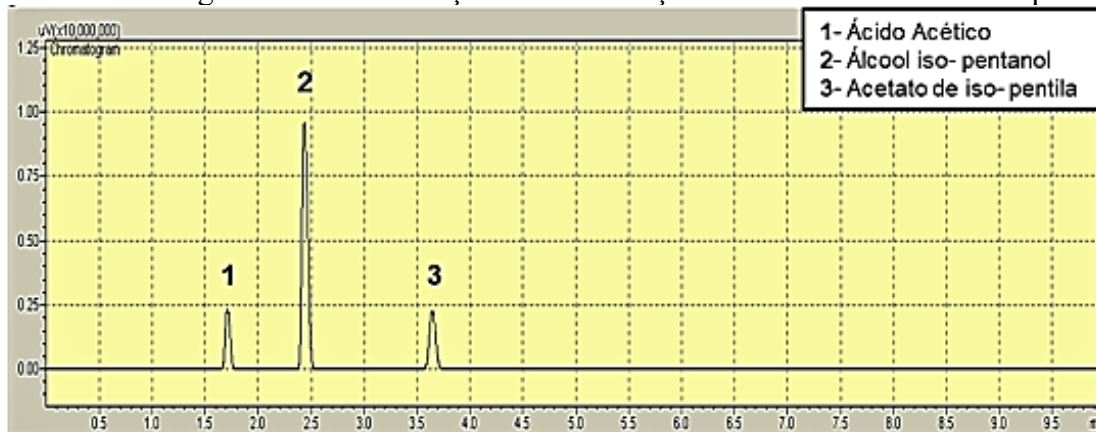
Column		
Temperature	140 °C	
Equilibration Time	1,0 min	
Column Information (RTX-1)		
Serial Number	958921	
Installatio Date	11/02/2018	
Max. Temp	300 °C	
Length	29,9 m	
Diameter	0,32 mm	
Film Thickness	3 µm	
Program: Type	Colums	Temp
Rate	Temp.	Hold time
-	97,7	Hold time
-	140	0
0	0	0

FID 1		
Temperature	250 °C	
Signal Acquire	On	
Sample Rate	He	
Subtract Detector	Pressure	
Makeup Gas	97,7 KPa	
Makeup Flow	313,7 mL/min	
H2 Fow	2,06 mL/min	
Air Flow	40 cm/sec	
Flow Program	Flow	Hold time
Rate	Flow	Hold time
-	30	0
0	0	0

Fonte: Elabora pela autora.

Figura B1- Cromatograma obtido da reação de esterificação entre ácido acético e o isopentanol.

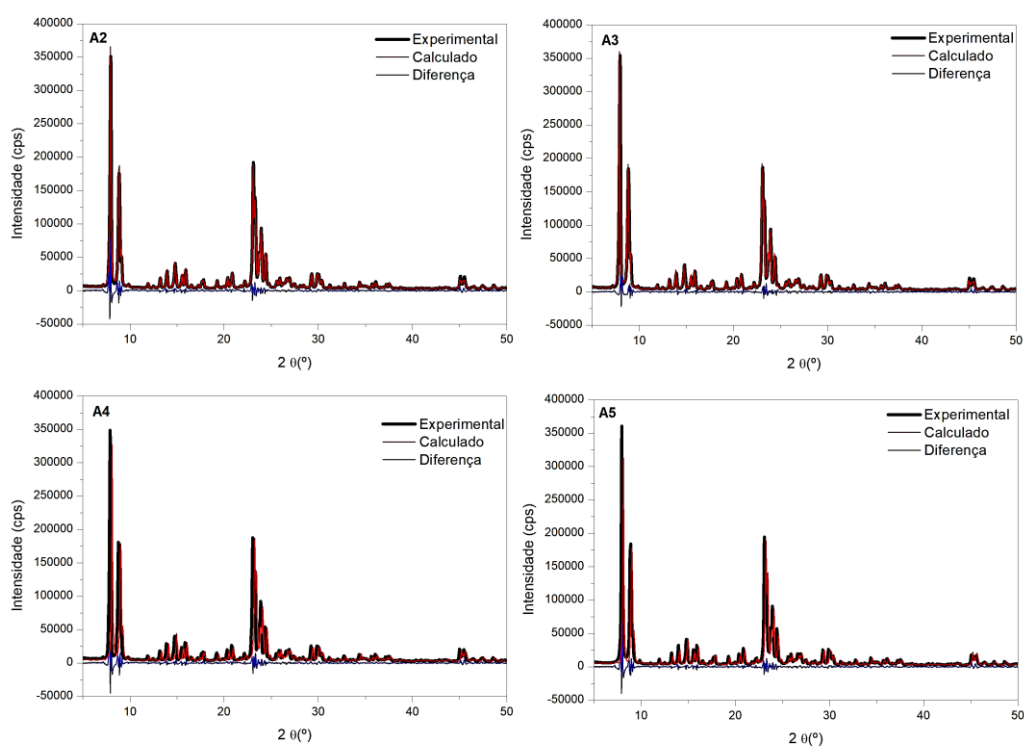


Fonte: Elabora pela autora.

## APÊNDICE C- Refinamento pelo método de Rietveld aplicado as zeólitas MFI

A Figura C.1 apresenta os dados experimentais e calculados pelo método de Rietveld das amostras sintetizadas com BTA submetidas ao envelhecimento da mistura reacional por 72h, 120h, 144 e 168h.

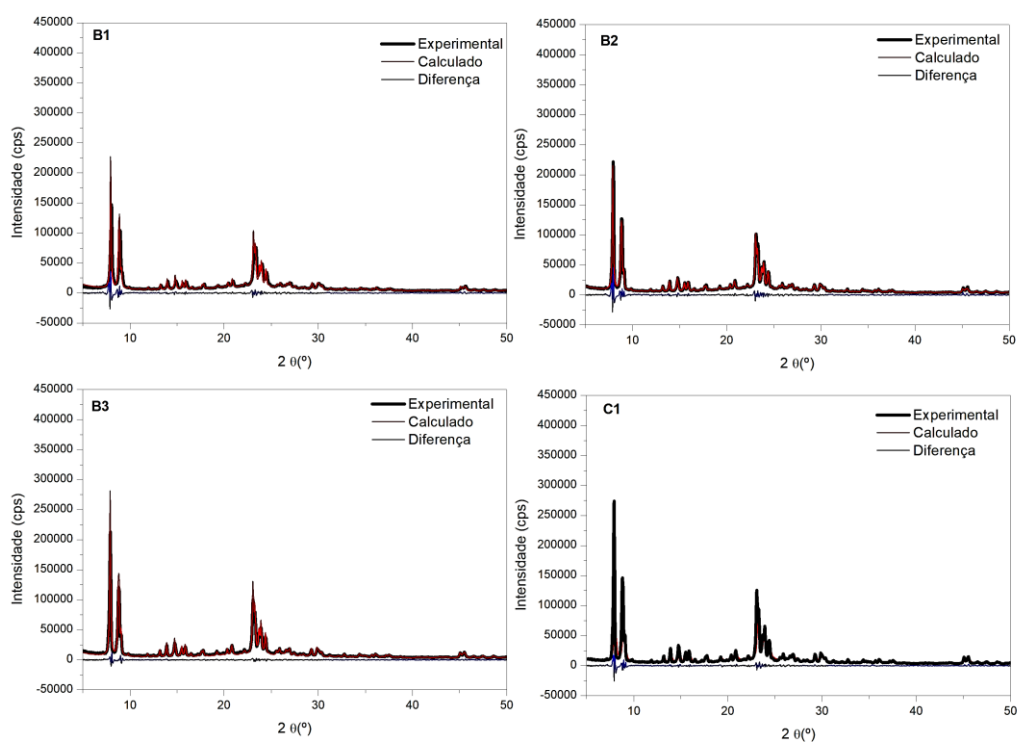
Figura C1.- DRX experimentais e calculados pelo método de Rietveld das amostras envelhecidas em diferentes tempos A2 (72h), A3 (120h), A4 (144h) e A5 (168h).



Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura C.2 apresenta os dados experimentais e calculados pelo método de Rietveld das amostras sintetizadas com cátions  $\text{TPA}^+$  (TPAOH e/ou TPAOH) na  $\text{Si}/\text{Al}=25$ , com teores de  $\text{TPA}^+=10$  (B1) e  $\text{TPA}^+ = 30$  (B2 e B3) submetidas a tratamento hidrotérmico por 24 e 48 horas, respectivamente. Além disso, a amostra C1, obtida a partir do envelhecimento por 168 horas da amostra B2

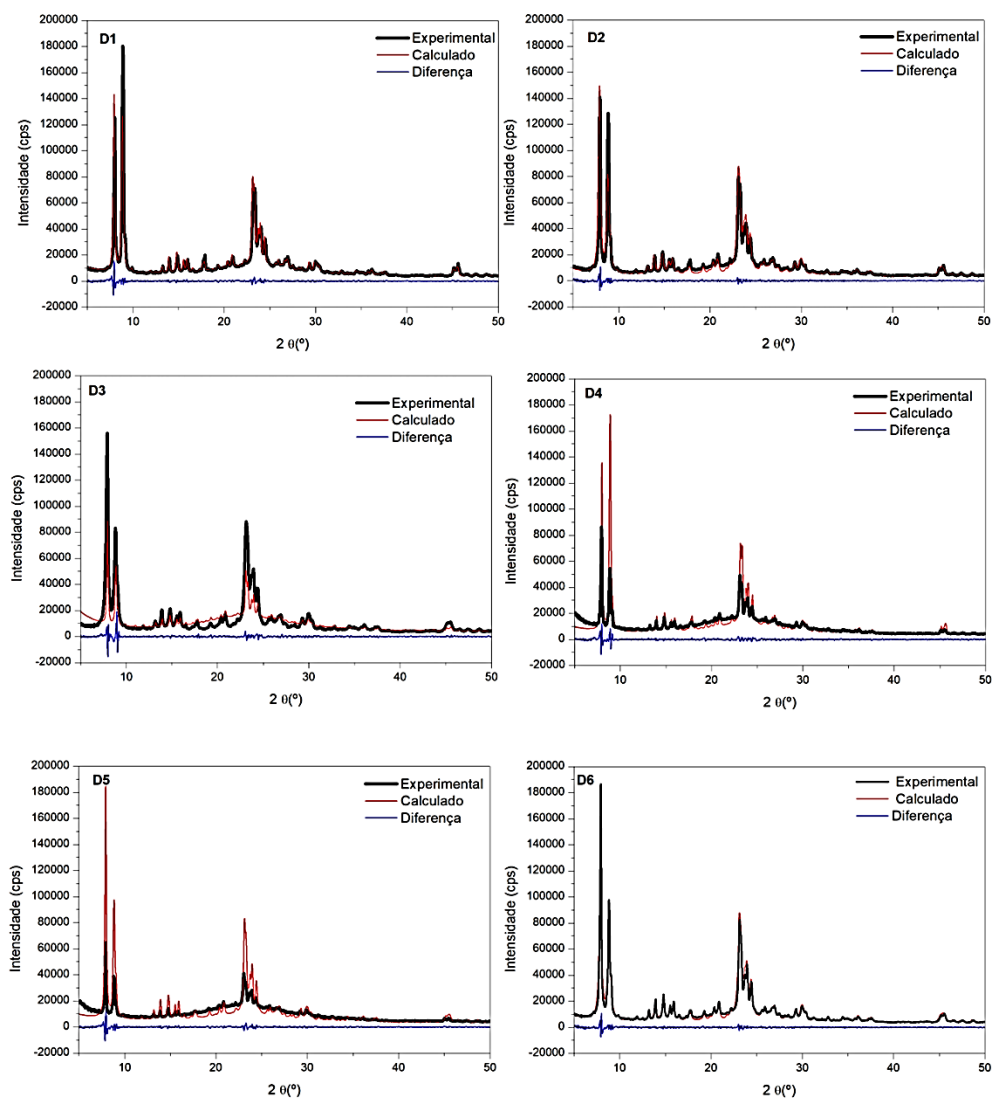
Figura C.2- DRX experimentais e calculados pelo método de Rietveld das amostras sintetizadas com cátions  $\text{TPA}^+$  na  $\text{Si}/\text{Al}=25$ .



Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura C.3 apresenta os dados experimentais e calculados pelo método de Rietveld das amostras sintetizadas com cátions  $\text{TPA}^+$  (TPAOH e/ou TPAOH) na  $\text{Si}/\text{Al}=15$ , com teores de  $\text{TPA}^+=10$  (D1, D2 e D3) submetidas a diferentes tempos de tratamento hidrotérmico (24, 48 e 72 horas, respectivamente), e  $\text{TPA}^+=30$  (D4, D5, D6) sintetizadas por 24, 48 e 72 horas, nessa sequência.

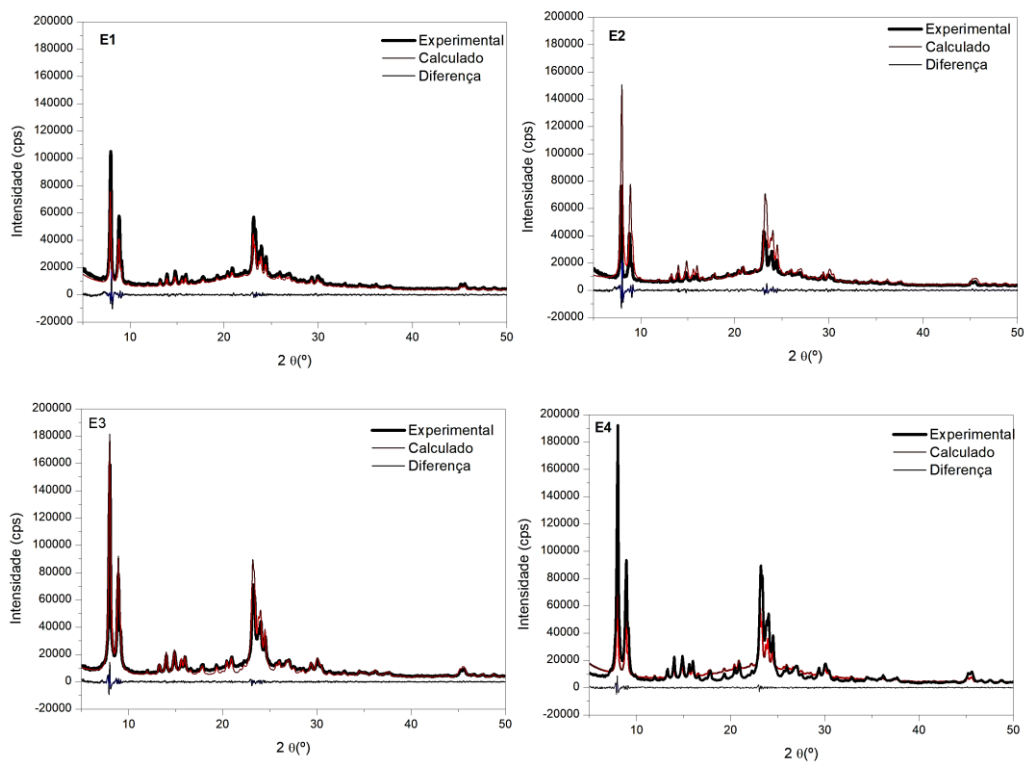
Figura C.3- DRX experimentais e calculados pelo método de Rietveld das amostras sintetizadas com cátions  $\text{TPA}^+$  na  $\text{Si}/\text{Al}=15$ .



Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura C.4 apresenta os dados experimentais e calculados pelo método de Rietveld das amostras E1, E2, E3 e E4, resultantes do envelhecimento das amostras D4, D5, D6 e D3, respectivamente

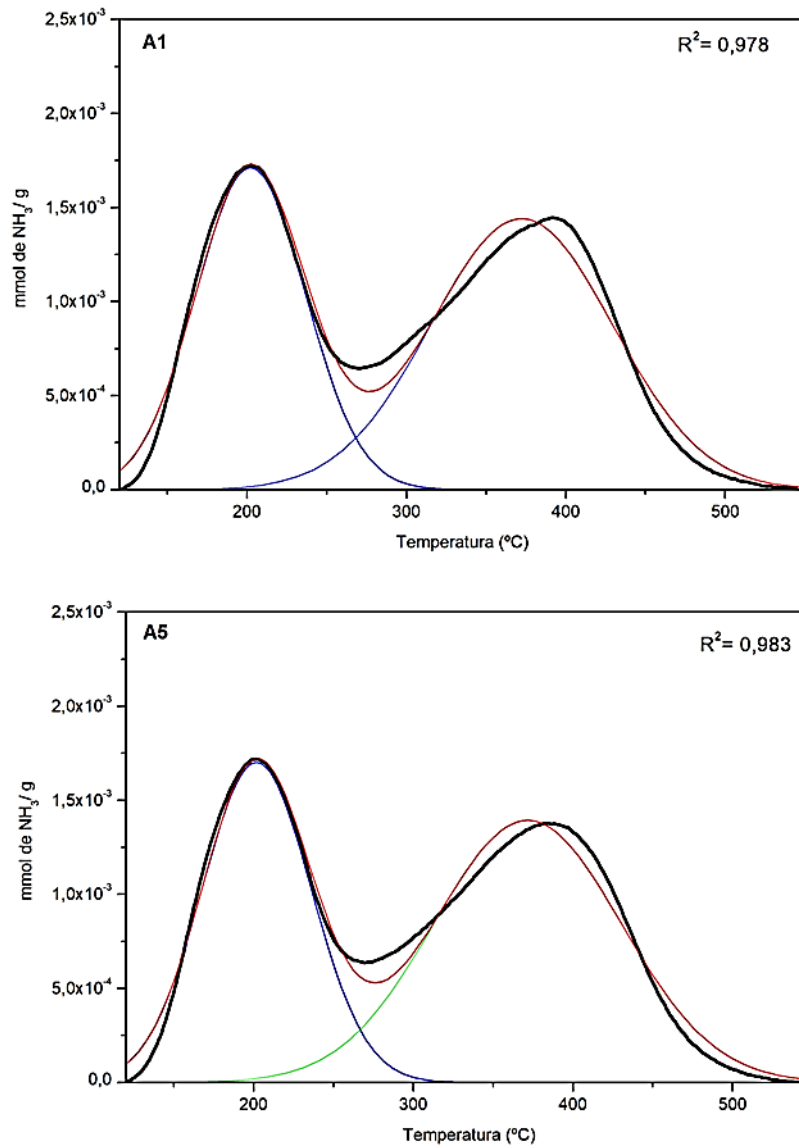
C.4- DRX experimentais e calculados pelo método de Rietveld das amostras E1, E2, E3 e E4 envelhecidas por 168h a 40°C.



Fonte: Elabora pela autora.

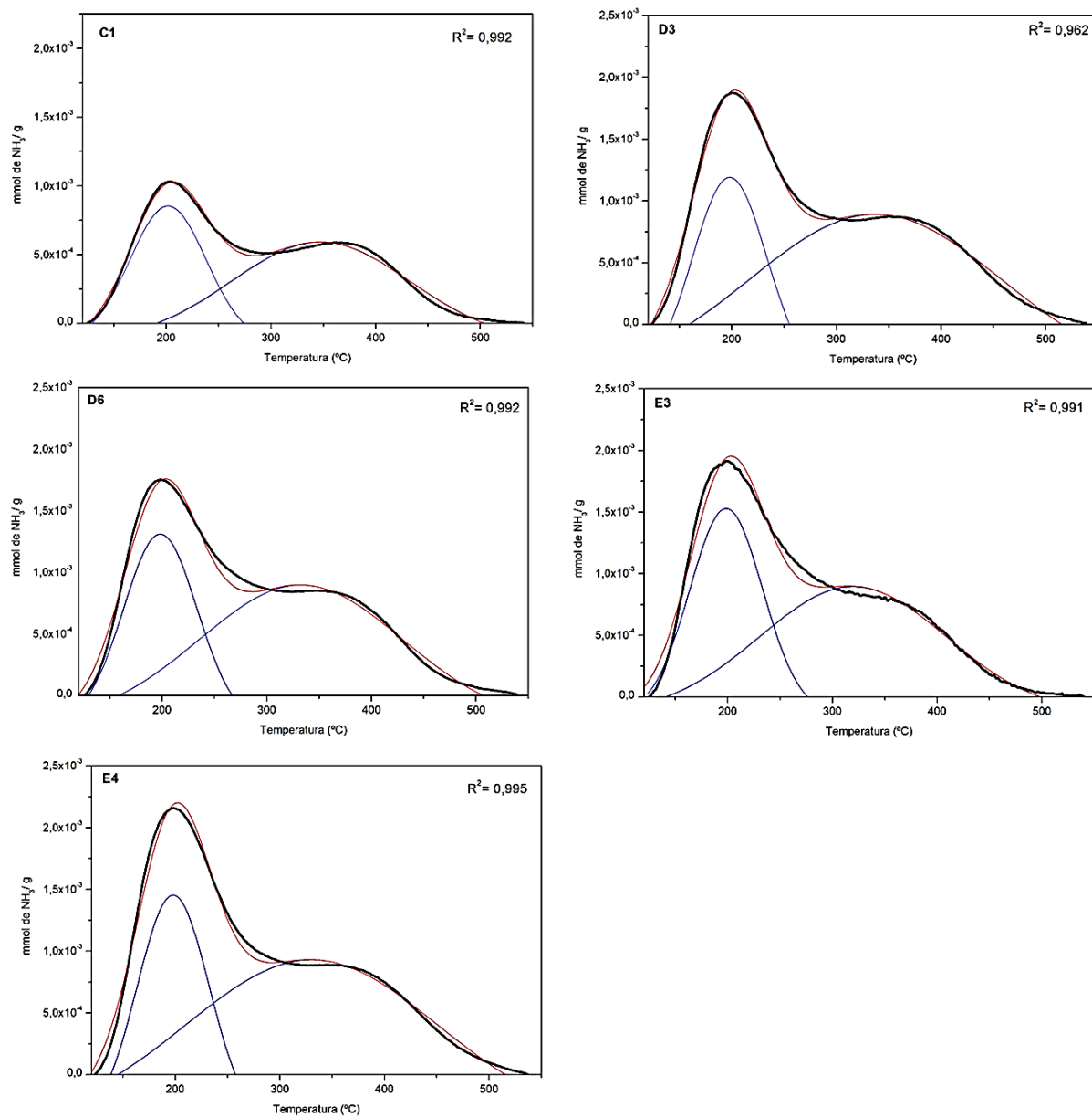
## APÊNDICE D- Deconvolução dos picos do DTP-NH<sub>3</sub>

Figura D.1- Deconvolução dos picos de DTP-NH<sub>3</sub> das amostras sintetizadas com BTA envelhecidas por 0h (A1) e 168h (A5) a 40°C.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura D.2- Deconvolução dos picos de DTP-NH<sub>3</sub> das amostras sintetizadas com TPA<sup>+</sup> na razão Si/Al=25 (C1) e Si/Al=15 (D3, D6, E3 e E4).



Fonte: Elaborada pela autora.