

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

THIAGO FAHEINA CHAVES

# Síntese e Propriedades da Zeólita FAU com Cristais Nanométricos

São Carlos – SP  
2010

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

THIAGO FAHEINA CHAVES

# Síntese e Propriedades da Zeólita FAU com Cristais Nanométricos

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

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

São Carlos – SP  
2010

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

C512sp

Chaves, Thiago Faheina.

Síntese e propriedades da zeólita FAU com cristais nanométricos / Thiago Faheina Chaves. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

111 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Catálise. 2. Zeólita FAU. 3. Síntese. 4. Nanocristais. I. Título.

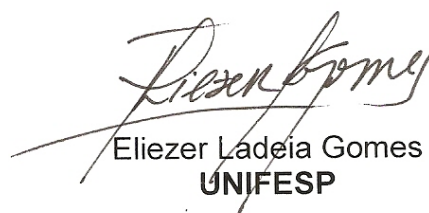
CDD: 660.2995 (20<sup>a</sup>)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **THIAGO FAHEINA CHAVES** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 21 DE JULHO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:



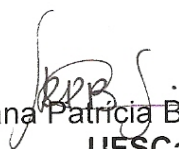
Dilson Cardoso  
**Orientador, UFSCar**



Eliezer Ladeia Gomes  
**UNIFESP**



Yiu Lau Lam  
**PETROBRAS**



Rucilana Patricia Bezerra Cabral  
**UFSCar**



*Dedico esse trabalho aos meus pais, Iran e Jacqueline, pelo apoio e empenho em garantir que eu pudesse vir realizar o mestrado tão longe de casa, quando talvez seus corações tivessem lhes dizendo para não me deixar ir. Agradeço por fazerem dos meus sonhos, os seus sonhos. Muito Obrigado!*

## AGRADECIMENTOS

*Em primeiro lugar a minha família. A minha Irmã Thalita, aos meus Tios, com destaque a minha Tia Socorro, que mesmo longe sempre demonstrou todo seu carinho por mim, e que nesse destaque os demais se sintam homenageados também. Aos meus Avós, Maria, Lili (in memoriam), Nelson (in memoriam) e Gildo (in memoriam), primos, demais familiares e “agregados”.*

*Ao Prof. Dilson, por ter aceitado orientar esse trabalho, pelo seu empenho para que eu pudesse alcançar os objetivos, pelas discussões, ensinamentos e principalmente pelo exemplo de profissional e dedicação com que nos transmite seu conhecimento. Certamente tenho me espelhado bastante nesses últimos anos.*

*À Diana, pela revisão e discussão desse trabalho, pelo carinho, paciência, companheirismo e por me entender como ninguém, além de muito obrigado, todo o meu amor a você.*

*Aos amigos de Limoeiro do Norte, e aos mais presentes Paulo, Pedro (“Pedrin”), Fellipe, Júnior, Renato (“Balaio”), Pitombeira Filho (“Pitombeirinha”), Sydnei (“Sidão”), Evinaldo (“Homem Fera”), Flauberty e Ricardo “Coração”, por sempre estarem presentes na minha vida, pelos divertidos momentos compartilhados e por me incentivarem a crescer. Obrigado!*

*Aos alunos do Departamento de Engenharia Química da UFSCar, Abigail, Andressa, Nestor, Onias, Tanabe, com destaque aos que compõem o LabCat, Alano, Amanda (a mineira mais cearense que conheço), André Sato (“Microlines Analiser”), Cinthia (“Benini”), Cristiane Sierra, Deise, Demian, Ediane (“Scherrrer”), Eduardo Baston (“parceiraço!”), Fabrício (“Ramirez”), Fagner, Fernanda, πlvana, Jailson, Jonas, Kátia, Kele (“Thathyelli”), Letícia (“Lê, Lelê, Lets...brigadão”), Silmara, Tatiana, Rucilana (gostaria de ter mais palavras pra agradecer), Wagner Pedrotti (amigão 1000 %) e Sr. Cassinelli, pela ajuda em algum momento, pelas discussões e principalmente pelos momentos de descontração que tornaram a produção desse trabalho ainda mais prazerosa.*

*Aos Professores Leandro Matins, Karina Arruda (Kariníssima), Mirian Tokumoto, pelas conversas e discussões, muito obrigado!*

*Aos Professores da UECE/FAFIDAM, Hélio Girão, Fernando Mourão e Zilvanir Queiroz, por toda amizade e incentivo durante esses dois anos de trabalho, grande abraço a todos.*

*Ao Dr. Caue Ribeiro e ao Fábio Plotegher pelas análises de fisissorção de nitrogênio e termogravimetria realizadas na EMBRAPA Instrumentação Agropecuária.*

*Aos técnicos de laboratório Rômulo, Guilherme e Francisco (“Espanhol”), pela enorme paciência e ajuda durante todo esse trabalho.*

*Aos membros da banca, Rucilana Cabral, Eliezer Gomes e Lau Lan por terem aceitado o convite, tido paciência em ler esse trabalho e por todas as contribuições que deram a essa dissertação, meu sincero agradecimento.*

*A todas as demais pessoas que não foram aqui citadas e deram sua contribuição, lhes sou muito grato, sintam-se abraçados!*

*À FAPESP, pela bolsa de mestrado concedida, processo Nº 2008/07179-8.*

## BREVE CURRÍCULO DO AUTOR

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

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

Em julho de 2008 ingressou no curso de mestrado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, onde desenvolveu sua dissertação intitulada: “*Síntese e Propriedades da Zeólita FAU com Cristais Nanométricos*”. As publicações decorrentes desse trabalho são listadas a seguir:

- ✓ Chaves, T. F.; Cardoso, D. **Síntese e Propriedades da Zeólita FAU: Efeito no Tamanho da Partícula**. 2<sup>nd</sup> Course on Novel Advances on Zeolites and Mesoporous Materials: Challenges and Perspectives. São Carlos, 2010.
- ✓ Chaves, T. F.; Cardoso, D. **Influência do Envelhecimento da Mistura Reacional na Cristalização da Zeólita Faujasita**. IX Encontro Regional de Catálise - ERCat, 2010, Lavras - MG. CD de Resumos do IX Encontro Regional de Catálise - ERCat, 2010.

***“A ciência não pode prever o que vai acontecer.  
Só pode prever a probabilidade de algo acontecer”.***

***César Lattes***

## RESUMO

CHAVES, Thiago Faheina. **Síntese e Propriedades da Zeólita FAU com Cristais Nanométricos**. 2010. 96 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

A zeólita FAU foi obtida em diferentes quantidades de água. Nos níveis mais altos e baixos de quantidade de água as intensidades dos picos de difração tornam-se menos intensos. O resultado de fisissorção dessas amostras sugere a presença de material não cristalizado ainda presente no produto. As micrografias de varredura mostram grandes partículas com contornos esféricos e aparente rugosidade, sugerindo a formação de agregados de partículas menores. Por microscopia eletrônica de transmissão os resultados mostram aglomerados bastante densos, indicando que as partículas estão bastante coesas. A curva de cristalização mostra que a estabilização da fase ocorre em 8 h de síntese a 100 °C, sendo interessante trabalhar em tempos inferiores para evitar o crescimento das partículas. O envelhecimento da mistura reacional facilitou a cristalização do material diminuindo o tempo de indução e o tamanho da partícula. Em alta alcalinidade pode ser observada a diminuição na intensidade dos picos de difração e no tamanho das partículas observadas por MEV. Maiores tempos de cristalização produzem materiais com elevada área externa, cerca de 40 % maior que uma amostra USY. A variação do tempo de envelhecimento das amostras com elevada alcalinidade mostra que com três dias são obtidos aglomerados de cerca de 100 nm formado por cristais ainda menores. Assim, foi desenvolvido um método para a obtenção de cristais nanométricos de zeólita FAU, sem a presença de direcionador orgânico e usando fontes de sílica e alumina de custo reduzido.

**Palavras-chave:** Zeólita. Faujasita. Síntese. Cristais Nanométricos.

## ABSTRACT

CHAVES, Thiago Faheina. **Synthesis and Properties of Zeolite FAU with Nanocrystals**. 2010. 96 p. Dissertation (Master in Chemical Engineering) – Federal University of São Carlos, São Carlos.

The FAU zeolite was obtained using different amounts of water. Both at higher levels as the lowest amount of water the intensities of the diffraction peaks are less intense. The results of physisorption of these samples suggest the presence of material not yet crystallized in this product. The scanning micrographs show large spherical particles with apparent roughness, suggesting the formation of aggregates of smaller particles. For transmission electron microscopy the results show very dense clusters, with indicative that the particles are very cohesive. The crystallization curve shows that the stabilization of the phase occurs at 8 h of synthesis at 100 ° C, be interesting to work on shorter times to prevent the growth of particles. The aging of the mixture facilitated the crystallization of the material by decreasing the induction time and particle size. In high alkalinity can be observed a decrease in the intensity of diffraction peaks and size of particles observed by SEM. Long crystallization times produce materials with high external area, about 40% higher than a commercial sample. The variation of aging time of the samples with high alkalinity shows that with three days are obtained clusters of about 100 nm are formed by crystals even smaller. Therefore, was developed a method to obtain nanocrystals of zeolite FAU, without the presence of template and using silica and alumina sources with reduced cost.

**Keywords:** Zeolite. Faujasite. Synthesis. Nanocrystals.

## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- ADE – Agente Direcionador de Estrutura
- Aerosil<sup>®</sup> – Marca da sílica pirolizada
- BEA – Família da estrutura a qual pertence a zeólita Beta
- CAN – Cancrinita, família da estrutura a qual pertence a zeólita cancrinita
- CENPES – Centro de Pesquisas da Petrobras
- CR (%) – Cristalinidade relativa
- CTABr – Brometo de Cetiltrimetilamônio
- D<sub>EXT</sub> – Diâmetro médio obtido através da área externa
- D<sub>hkl</sub> – Diâmetro médio medido pela equação de Scherrer
- DLVO – Derjaguin-Landau and Verwey-Overbeek
- EMT – Família da estrutura a qual pertence a zeólita EMC-2
- FAU – Faujasita, família da estrutura a qual pertence as zeólitas X e Y
- GIS – Gismondina, família da estrutura a qual pertence a zeólita P
- GME – Família da estrutura a qual pertence a zeólita S
- hkl – plano de difração do cristal
- HTEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
- I<sub>OBS</sub> – Intensidade do pico de difração da amostra
- I<sub>PAD</sub> – Intensidade do pico de difração do padrão
- IZA – Associação Internacional de Zeólitas
- k – constante da equação de Scherrer
- LabCat – Laboratório de Catálise
- L<sub>OBS</sub> – Largura a meia altura da amostra
- L<sub>PAD</sub> – Largura a meia altura do padrão
- LTA – Linde Tipo A, família da estrutura a qual pertence a zeólita A
- LUDOX<sup>®</sup> – Marca da sílica coloidal
- MEL – Família da estrutura a qual pertence a zeólita ZSM-11
- MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM, do inglês)
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM, do inglês)
- MFI – Família da estrutura a qual pertence a zeólita ZSM-5
- MOR – Mordenita, família a qual pertence a zeólita mordenita
- PHAPTMS – Fenilaminopropil trimetoxissilano
- SBU – Secondary Building Units (Unidades Secundárias de Construção)



SDO – Família da estrutura a qual pertence a zeólita Sodalita

$S_{EXT}$  – Área externa obtida pela fisissorção de nitrogênio

TEAOH – Hidróxido de tetraetilamônio

TEOS – Tetraetilortossilicato

TMABr – Brometo de tetrametilamônio

TMAOH – Hidróxido de tetrametilamônio

TPAOH – Hidróxido de tetrapropilamônio

UNIFESP – Universidade Federal de São Paulo

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

ZSM-5 – Zeolite Socony Mobil - 5

$\beta$  – Correção da largura a meia altura do pico de difração

$\theta$  – Ângulo de Bragg

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

$\tau$  – Tempo de indução

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| <b>CAPÍTULO I</b> .....  | 1  |
| <b>1. INTRODUÇÃO</b> .....   | 1  |
| <b>CAPÍTULO II</b> .....   | 4  |
| <b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....                                | 4  |
| 2.1 ZEÓLITAS: DEFINIÇÃO, ESTRUTURA E PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS..... | 4  |
| 2.2 – A ZEÓLITA FAUJASITA (FAU) .....                                | 6  |
| 2.3 SÍNTESE DE ZEÓLITAS .....  | 8  |
| 2.3.1 Mecanismos de Formação da Zeólita.....                         | 9  |
| 2.3.2 A Formação da Estrutura FAU .....                              | 11 |
| 2.4 SÍNTESE DE ZEÓLITAS COM CRISTAIS NANOMÉTRICOS .....              | 12 |
| 2.4.1 Principais Parâmetros que Afetam o Tamanho do Cristal .....    | 13 |
| 2.4.2 Síntese a Partir de Soluções Coloidais ou Hidrogel .....       | 14 |
| 2.4.3 Mecanismos de Formação de Zeólitas com Nanocristais .....      | 22 |
| 2.4.4 Síntese Usando Inibidores de Crescimento .....                 | 27 |
| <b>CAPÍTULO III</b> .....  | 33 |
| <b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....                                  | 33 |
| 3.1 SÍNTESE DA ZEÓLITA FAUJASITA.....                                | 33 |
| 3.1.1 Variação do Teor de Água na Mistura Reacional .....            | 34 |
| 3.1.2 Curva de Cristalização .....                                   | 35 |
| 3.1.3 Efeito do Tempo de Envelhecimento.....                         | 36 |
| 3.1.4 Influência da Alcalinidade.....                                | 37 |
| 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....                                | 38 |
| 3.2.1 Difração de Raios X .....                                      | 38 |
| 3.2.2 Cristalinidade Relativa (%) .....                              | 39 |
| 3.2.3 Fisissorção de Nitrogênio .....                                | 39 |
| 3.2.4 Rendimento .....   | 40 |
| 3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....                | 40 |
| 3.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....              | 41 |
| <b>CAPÍTULO IV</b> .....   | 42 |
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....                              | 42 |
| 4.1 VARIAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA .....                                   | 42 |
| 4.2 CURVA DE CRISTALIZAÇÃO .....                                     | 65 |

|  |            |
|--|------------|
| 4.3 EFEITO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO .....      | 73         |
| 4.4 INFLUÊNCIA DA ALCALINIDADE .....             | 77         |
| <b>CAPÍTULO V</b> .....                          | <b>92</b>  |
| <b>5. CONCLUSÕES</b> .....                       | <b>92</b>  |
| <b>CAPÍTULO VI</b> .....                         | <b>94</b>  |
| <b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> ..... | <b>94</b>  |
| <b>REFERÊNCIAS</b> .....                         | <b>95</b>  |
| <b>APÊNDICE A</b> .....                          | <b>103</b> |
| <b>APÊNDICE B</b> .....                          | <b>105</b> |
| <b>LISTA DE FIGURAS</b> .....                    | <b>108</b> |
| <b>LISTA DE TABELAS</b> .....                    | <b>111</b> |

## CAPÍTULO I

### 1. INTRODUÇÃO

Segundo a definição clássica, o termo zeólitas abrange somente aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ligados entre si pelos átomos de oxigênio. A rigor, somente esses materiais podem ser chamados de zeólitas, mas, devido a descoberta de estruturas análogas contendo tetraedros de outros elementos ( $\text{PO}_4$ ,  $\text{GeO}_4$ ,  $\text{GaO}_4$  etc.), o termo “zeotype” ou zeotipos tem sido usado para designar essas estruturas. (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

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

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

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

canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma (PAYRA E DUTTA, 2003).

Diante da importância da obtenção de zeólitas com características específicas, o controle durante a síntese e o ajuste de variáveis, tais como, temperatura, concentração e fontes dos reagentes, tempo e pH, podem levar a materiais com propriedades diferenciadas. Uma das características mais buscadas atualmente são zeólitas que tenham cristais com tamanhos nanométricos, visto que a diminuição do tamanho do cristal provoca mudanças nas propriedades de adsorção e também catalíticas. Essa característica tem despertado a atenção de diversos pesquisadores diante do ganho em atividade catalítica quando os cristais possuem dimensões nanométricas (TOSHEVA e VALTCHEV, 2005).

Não são tão recentes as descobertas sobre o aumento da eficiência das zeólitas com a diminuição do tamanho do cristal, Rajagopalan et al. (1986) mostraram que zeólitas com menores tamanho de partícula possuíam maior atividade e seletividade a frações da gasolina. Camblor et al. (1989) relataram resultados semelhantes em atividade e seletividade e atribuem essa melhoria a maior facilidade de difusão nas amostras que possuem menor tamanho de cristal. Yamamura et al. (1994) estudando a oligomerização do etileno sobre zeólita ZSM-5 observaram uma menor deposição de carbono e conseqüentemente menor desativação dos sítios ativos do catalisador, o aumento da atividade foi atribuída também a elevada área externa que as amostras com menor tamanho de cristal possuíam.

Resultados recentes do nosso grupo (LabCat – UFSCar) mostraram que a difusão de parafinas lineares é muito mais facilitada na zeólita BEA que possui cristais em torno de 20 nm do que na zeólita FAU que apresenta cristais da ordem de 1 µm. Lima (2008) concluiu em sua tese de doutorado que essa difusão facilitada pela diminuição do tamanho do cristal da zeólita BEA é o motivo principal dos resultados de atividade na isomerização do n-hexano serem cerca de 10 vezes maiores do que os resultados obtidos com a zeólita FAU. Barsi (2009) obteve resultados semelhantes na isomerização do n-heptano e defende a mesma teoria do menor tamanho do cristal para a maior atividade da zeólita BEA.

Diante dessas perspectivas, mostra-se importante um estudo utilizando a zeólita FAU com cristais nanométricos. No entanto, para a obtenção desses cristais são requeridas condições especiais, que não são necessárias para a obtenção da

zeólita BEA, naturalmente obtida com cristais de dimensões nanométricas. A síntese da zeólita FAU com cristais nanométricos foi estudada por alguns autores (MINTOVA et al, 1999; HOMBERG et al., 2003; VALTCHEV et al., 2004; SONG et al., 2005 e LARLUS et al. 2006), mas algumas variáveis de síntese merecem atenção especial, tais como, os longos tempos de síntese que são abordados por alguns desses autores; as grandes quantidades de direcionadores orgânicos (Ex.: Hidróxido de Tetrametilamônio) que são usadas nas sínteses junto aos precursores de silício e alumínio (geralmente alcóxidos), fato esse que encarece demasiadamente o produto final; e tudo isso aliado aos baixos rendimentos. Assim, o estudo da síntese da zeólita FAU com cristais de dimensões nanométricas sem a presença de compostos orgânicos, em condições ótimas de tempo e com bons rendimentos mostra-se como uma importante linha de pesquisa.

Por sua vez, os objetivos desse trabalho são o estudo da síntese da zeólita FAU em sistemas com fontes de silício e alumínio usuais e de custo reduzido, sem a presença de direcionadores orgânicos, visando a obtenção de cristais menores que 100 nm, para posterior aplicação em catálise nas reações de desidratação de alcoóis e isomerização de alcanos lineares. Foram avaliados diferentes parâmetros de síntese, tais como, composição da mistura reacional, tempo de tratamento hidrotérmico, efeito do envelhecimento e influência da temperatura de envelhecimento nas propriedades da zeólita obtida, esperando assim, poder determinar as variáveis que têm maior influência no tamanho final dos cristais.

## CAPÍTULO II

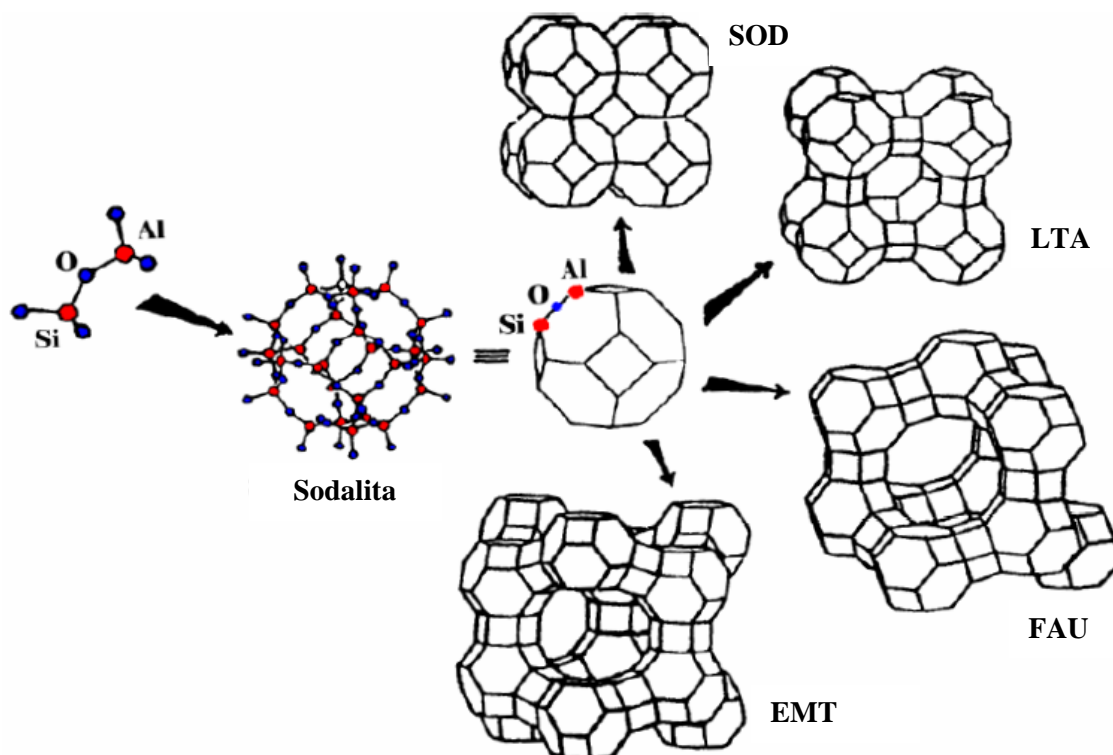
### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 ZEÓLITAS: DEFINIÇÃO, ESTRUTURA E PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS

As zeólitas, palavra de origem grega formada a partir dos termos *Zeo* (ferver) e *Lithos* (pedra), foram descobertas por Axel Fredrick Cronsted em 1756. Essa nova classe de minerais recebeu essa denominação pois, quando aquecidas observa-se a eliminação de vapor de água, proveniente da evaporação de água adsorvida nos microporos do mineral (hoje conhecido como estilbita) (MAESEN, 2007).

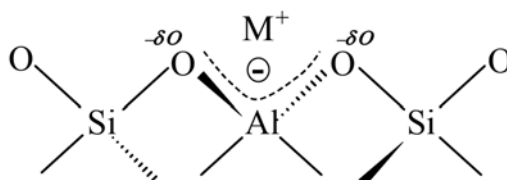
Em 1925, Weigel e Steinhof foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita adsorvia seletivamente moléculas menores e, portanto, rejeitava as maiores. McBain, em 1932, denominou esse fenômeno de peneiramento molecular, e já nas décadas de 40 e 50, as pesquisas sobre as propriedades das zeólitas aumentavam em grande proporção (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). A partir de então, considerou-se o potencial de utilização das zeólitas em processos industriais. Em 1980 já haviam sido identificadas cerca de 40 zeólitas naturais, e no final dessa década já se conheciam mais de 10.000 patentes relacionadas a síntese de zeólitas (GIANETTO, 1989).

O termo zeólita é atribuído a uma série de aluminossilicatos cristalinos, geralmente contendo metais alcalinos e alcalinos terrosos como compensadores de carga. A estrutura desses materiais possui um arranjo tridimensional de tetraedros  $TO_4$  (T=Si ou Al) ligados por átomos de oxigênio para formar estruturas maiores, e finalmente, as redes cristalinas bem definidas (GUINET e RIBEIRO, 2004). Os átomos de silício ou alumínio ocupam os centros dos tetraedros e os átomos de oxigênio os vértices. A Figura 2.1 ilustra a formação de estruturas zeolíticas (PAYRA e DUTTA, 2003). A união dos tetraedros pode levar a estruturas bastante diferentes, que geram sistemas porosos particulares e tornam as zeólitas importantes em processos de purificação, adsorção e catálise (FLANIGEN, 2001).



**Figura 2.1** – Construção de diferentes estruturas SOD, LTA, FAU e EMT a partir da cavidade sodalita (PAYRA e DUTTA, 2003).

A substituição isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  na rede leva ao surgimento de uma carga negativa, que é contrabalaneada por um cátion ( $\text{M}^+$ ), geralmente algum metal alcalino ou alcalino terroso (Figura 2.2). A acidez de Brønsted aparece quando um próton é utilizado como cátion compensador de carga do alumínio introduzido na rede. Os cátions podem ser trocados, sendo essa propriedade altamente importante na aplicação de zeólitas como trocadores iônicos. As moléculas de água adsorvidas nas paredes de poros e cavidades são removidas reversivelmente por aquecimento, sem alterações significativas da estrutura cristalina (FLANIGEN, 2001).



**Figura 2.2** – Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas da zeólita (MARTINS e CARDOSO, 2006)

A quantidade de alumínio presente na estrutura é um fator importante a ser considerado, afetando a distribuição da densidade de carga negativa na rede, a capacidade de troca iônica, a densidade e força dos sítos ácidos de Brønsted, assim



como, a estabilidade térmica, hidrofilicidade/hidrofobicidade e as dimensões da cela unitária (BRAGA e MORGON, 2007).

A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais, tais como:

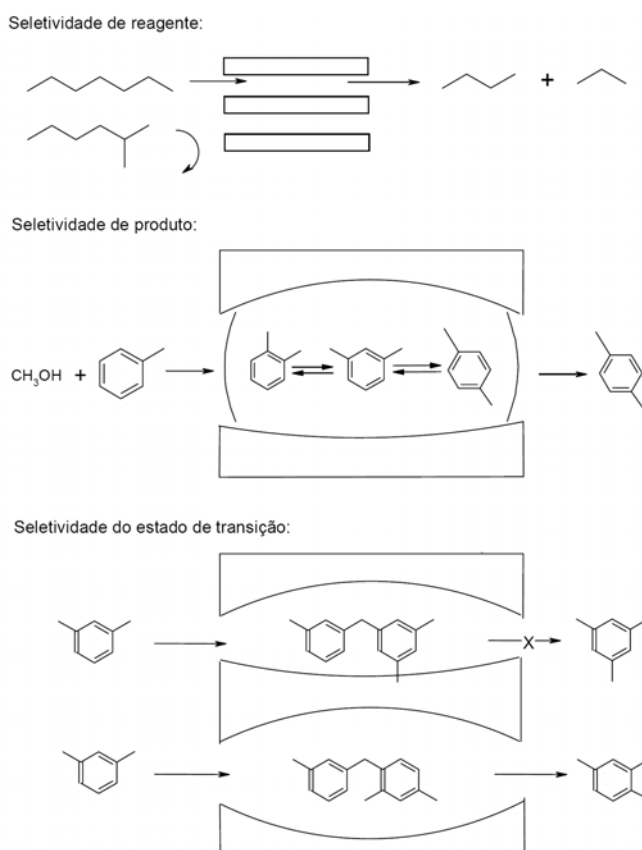
I) Alta capacidade de adsorção. Propriedade esta que varia numa ampla faixa desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;

II) Uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos ou básicos, cuja força e a concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;

III) Diâmetro de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias primas usadas na indústria;

IV) Uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma: seletividade a reagentes, a

produtos ou a estado de transição, como apresentado na Figura 2.3 (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).



**Figura 2.3** – Tipos de seletividade com peneiras moleculares (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

## 2.2 – A ZEÓLITA FAUJASITA (FAU)

As zeólitas da família Faujasita (X e Y) possuem um sistema de canais tridimensional. Esta zeólita apresenta um parâmetro de cela unitária que pode variar de 2,4 a 2,5 nm quando a mesma está na forma sódica e hidratada, dependendo da razão Si/Al (BRECK, 1974).

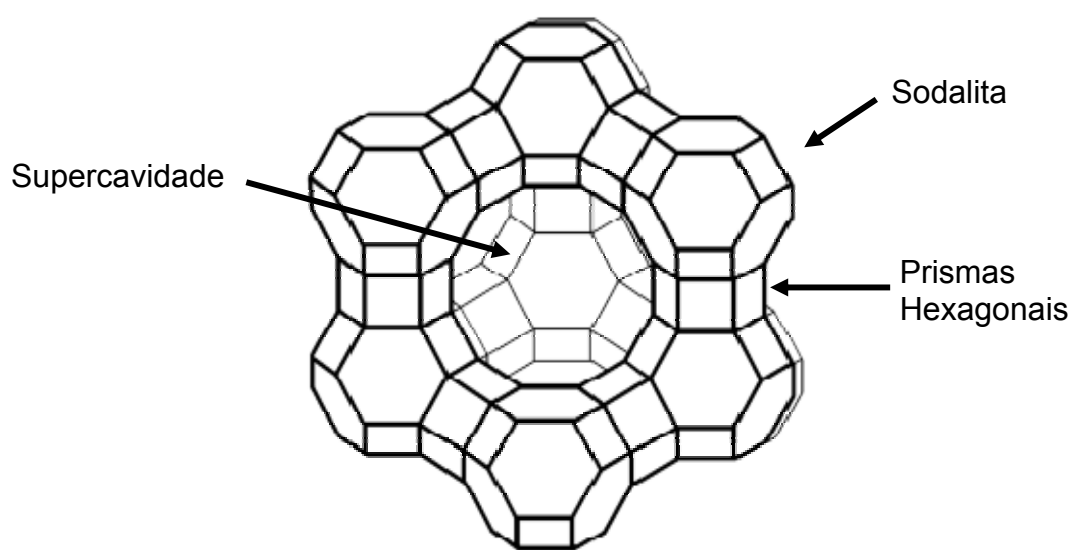
A cela unitária apresenta 192 tetraedros  $TO_4$  ( $T=Si$  ou  $Al$ ) e o número de átomos de alumínio ( $N_{Al}$ ) por cela unitária está relacionado com a razão  $Si/Al$  ( $R$ ), dado pela equação (2.1):

$$N_{Al} = 192/(1+R) \quad (2.1)$$

A zeólita FAU é caracterizada pela presença de microporos no interior de seus cristais. São extensamente utilizadas como adsorventes seletivos na separação e purificação de hidrocarbonetos devido à sua alta atividade e seletividade, aos poros estritamente regulares, à sua estabilidade térmica e a possibilidade de regeneração de adsorventes desativados.

A estrutura da zeólita Y, a qual é obtida sinteticamente, pode ser descrita como uma combinação de anéis duplos de seis membros e octaedros truncados dispostos de forma tetraédrica (IZA, 2010).

A zeólita FAU (Figura 2.4) possui um sistema de canais tridimensional. Consiste das cavidades  $\alpha$  ou supercavidades, que se liga por anéis de 0,78 nm (anéis de 12 membros), as cavidades  $\beta$  (sodalita) e prismas hexagonais alternados são separados por aberturas de 0,22 nm (anéis de 6 membros); este sistema é demasiadamente pequeno e não permite o acesso da maioria das moléculas (IZA, 2010).



**Figura 2.4** – Estrutura da Zeólita Faujasita

Além dos atrativos das diferentes propriedades que as zeólitas possuem, observou-se que o tamanho do cristal da zeólita pode maximizar as características desses materiais. Diante disso, diversas pesquisas tem se objetivado a sintetizar zeólitas com cristais de tamanho diminuto, buscando a melhoria das propriedades das zeólitas (MINTOVA et al, 1999; HOLMBERG et al., 2003; VALTCHEV et al., 2004; SONG et al., 2005 e LARLUS et al. 2006).

### 2.3 SÍNTESE DE ZEÓLITAS

Uma típica síntese hidrotérmica de zeólitas pode ser sucintamente descrita nos seguintes tópicos abaixo:

I) Precursores amorfos contendo sílica e alumina são misturados junto com uma fonte de cátion, usualmente em pH básico elevado.

II) A mistura reacional aquosa é aquecida em autoclaves fechados em temperatura em torno de 100 °C, dependendo da estrutura desejada podem ser usados valores maiores.

III) Após um determinado “tempo de indução” produtos cristalinos já podem ser detectados.

IV) Gradualmente, o material amorfo presente na mistura reacional será transformado em zeólita.

V) O sólido obtido é separado, lavado e seco.

A Figura 2.5 mostra um esquema ilustrativo de uma síntese hidrotérmica de zeólitas (CUNDY e COX, 2005).

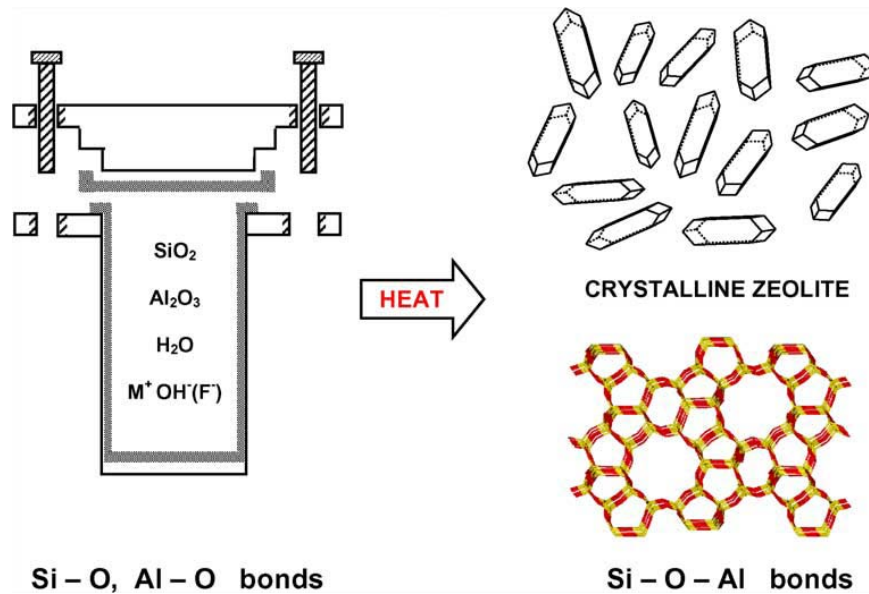
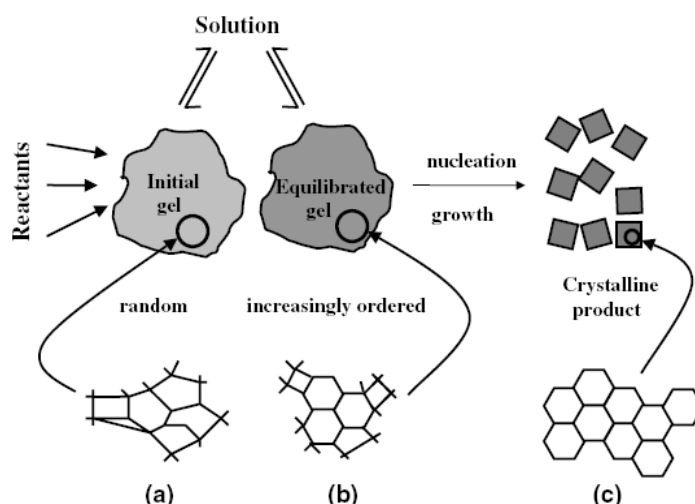


Figura 2.5 – Síntese hidrotérmica de zeólitas (CUNDY e COX, 2005).

### 2.3.1 Mecanismos de Formação da Zeólita

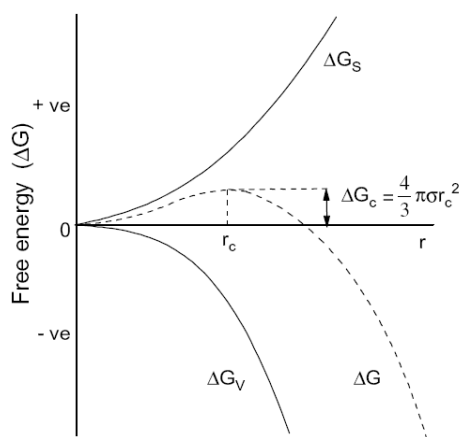
Após a mistura dos precursores de silício e alumínio juntamente com o agente mineralizante, geralmente, um gel é formado. Essa fase preliminar amorfa representa o produto inicial da mistura reacional. É possível que esse produto contenha: (a) aluminossilicatos amorfos precipitados; (b) sílica e alumina precipitadas a partir das matérias primas que foram desestabilizadas pela mudança do pH e (c) reagentes inalterados. Essa mistura heterogênea sofre alterações devido ao equilíbrio das reações e é convertida em um pseudo-estado de equilíbrio, uma fase amorfa secundária. Após o aumento da temperatura essa fase amorfa secundária é transformada em produto cristalino. Uma ilustração desse processo pode ser vista a seguir na Figura 2.6 (CUNDY e COX, 2005).



**Figura 2.6** – Evolução da ordem da mistura reacional, primeira fase amorfa (a), segunda fase amorfa mais organizada (b) produtos cristalinos (c) (CUNDY e COX, 2005).

Com o aumento das regiões de ordem através do equilíbrio das reações são formadas “ilhas de ordem” como as observadas na Figura 2.6b. Estas regiões irão

crescer até uma dimensão crítica onde será energeticamente favorável iniciar o processo de cristalização a se dissolver em espécies simples e passar para fase líquida (Figura 2.7). Essa propagação da ordem é conhecida como nucleação. Uma vez formado um núcleo viável, ou seja, com ordem suficiente para iniciar a cristalização, os primeiros produtos cristalinos podem ser observados (CUNDY e COX, 2005). Apesar de vários

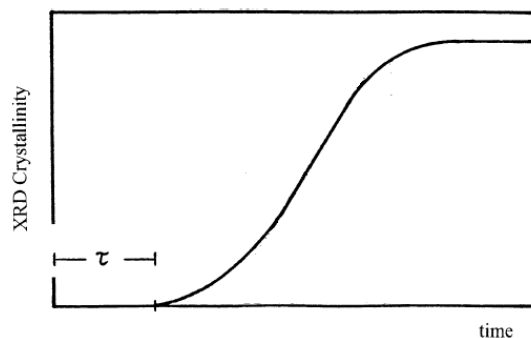


**Figura 2.7** – Energia de nucleação, ilustrando o conceito de raio crítico  $r_c$  (CUNDY e COX, 2005).

estudos realizados sobre a cinética de obtenção de zeólitas, os dados são referentes ao início da cristalização do produto, sendo a etapa de nucleação ainda pouco conhecida (ZHDANOV et al. 1990).

Zhdanov et al. (1990) apresentaram um vasto estudo sobre cristalização de zeólitas, principalmente sobre as zeólitas do tipo LTA e FAU. Depois de iniciada a cristalização as taxas de crescimento observadas por esses autores apresentam um perfil linear com o passar do tempo. As curvas de cristalização medidas por difração de Raios X apresentam uma curva típica, na forma de “S” (Figura 2.8).

Os cristais de zeólita crescem lentamente, quando comparados a cristais iônicos (por exemplo: sais comuns) ou mesmo cristais moleculares como açúcar. Isso se deve a complexa estrutura tridimensional que tem que ser montada “pedaço-por-pedacço”, já que não se tem evidências que comprovem o crescimento por agregação, o mecanismo mais aceito é o de crescimento a partir de unidades simples (CUNDY e COX, 2005).



**Figura 2.8** – Curva de cristalização típica da síntese de zeólitas (CUNDY e COX, 2003).

### 2.3.2 A Formação da Estrutura FAU

A estrutura faujasita é bastante estudada devido as suas importantes aplicações industriais em adsorção, na petroquímica e, principalmente, no craqueamento. (GUINET e RIBEIRO, 2004). O entendimento dos processos de formação das zeólitas são muito importantes para que se possa realizar modificações em meio de síntese afim de se obter materiais mais eficientes. A primeira proposta de mecanismo de síntese da zeólita faujasita foi descrita por Donald Breck e Edith Flanigen. Os autores propõem que a estrutura é formada por extensiva nucleação heterogênea a partir de géis supersaturados, o crescimento ocorre na fase sólida através de uma série de reações de despolimerização e polimerização “catalisadas” por hidroxilas que estão em excesso. Na década de 1960, Breck publicou a primeira representação esquemática para a formação da zeólita faujasita, esse esquema pode ser visto na Figura 2.9 (CUNDY e COX, 2003).

Na Figura 2.9 é possível observar uma estrutura desorganizada sendo “atacada” pelas hidroxilas (despolimerização) para que haja a formação da ligação Si – O – Al (polimerização) ao redor de um cátion hidratado, que aumentarão de tamanho formando estruturas como a cavidade sodalita, que levaria a formação da estrutura FAU. A formação da zeólita faujasita voltará a ser discutida no item 2.4.3 onde será abordada a formação de zeólitas com cristais nanométricos.

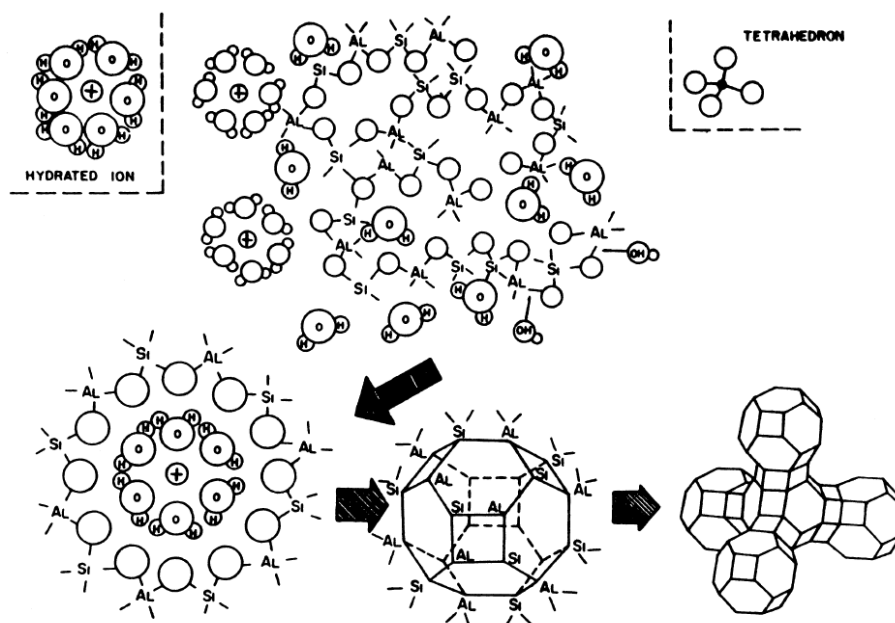


Figura 2.9 – Representação do mecanismo de síntese da zeólita FAU (CUNDY e COX, 2003).

## 2.4 SÍNTESE DE ZEÓLITAS COM CRISTAIS NANOMÉTRICOS

Zeólitas com cristais de diâmetro nanométrico (usualmente < 100 nm) têm recebido uma atenção especial nos últimos anos. Zeólitas nanométricas podem ser obtidas tanto a partir de soluções claras como a partir de géis. Suspensões coloidais de zeólitas são de grande interesse devido ao seu uso para a formação de filmes e membranas, discussões mais detalhadas sobre membranas de zeólitas podem ser obtidas na revisão escrita por Caro et al. (2000). Outras aplicações como em sensores químicos, óptica, eletrônica e medicina também tem sido alvo de estudos. Ao

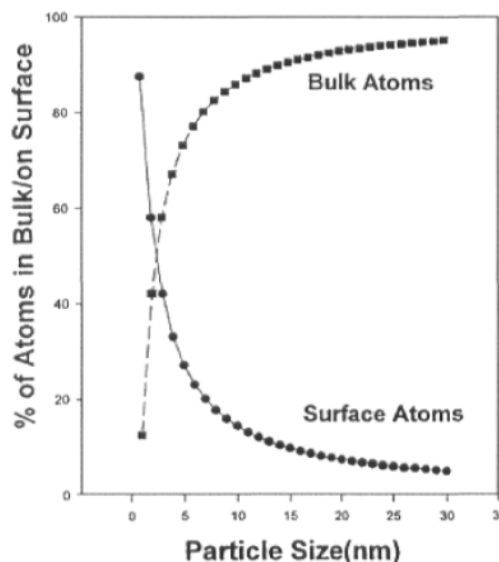


Fig. 2.10 – Átomos expostos em função do tamanho da partícula. Calculado para átomos na superfície de uma partícula esférica (THANH, 2006).

lado disso, as aplicações tradicionais como separação e catálise, têm usado a redução do cristal como fator para melhorar o desempenho de seus materiais.

Assim, o número de átomos na superfície externa aumenta rapidamente à medida que diminui o tamanho da partícula (Figura 2.10). Nanopartículas possuem elevada área superficial externa, propriedade essa de grande importância para aplicações como adsorção e catálise (TOSHEVA e VALTCHEV, 2005).

#### 2.4.1 Principais Parâmetros que Afetam o Tamanho do Cristal

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

- ✓ A temperatura de cristalização não deve ser elevada, valores entre 80 e 100 °C são frequentemente utilizados. Isso porque a temperatura aumenta a taxa de crescimento mais do que a taxa de nucleação. No entanto, deve-se notar que temperaturas muito baixas podem resultar em longos tempos de cristalização.
- ✓ O envelhecimento da mistura reacional tem uma influência significativa sobre as taxas de nucleação, em temperaturas baixas (por exemplo, 25 °C) há uma grande formação de núcleos durante o envelhecimento, sendo que a taxa de cristalização é insignificante. Portanto, uma grande quantidade de núcleos deve estar presente na mistura até o aumento da temperatura para cristalização.
- ✓ Alcalinidade: O aumento da concentração de  $\text{OH}^-$  aumenta fortemente a solubilidade das espécies de silicato e aluminato, o aumento da alcalinidade tem grande importância principalmente quando forem usadas fontes de sílica polimerizadas.
- ✓ Em relação à solubilidade, fontes de sílica mais solúveis favorecem a formação de nanocristais, devido a fácil formação de espécies silicato



monomérico. Silicato de sódio, TEOS e sílica coloidal são exemplos bastante investigados na síntese de zeólitas.

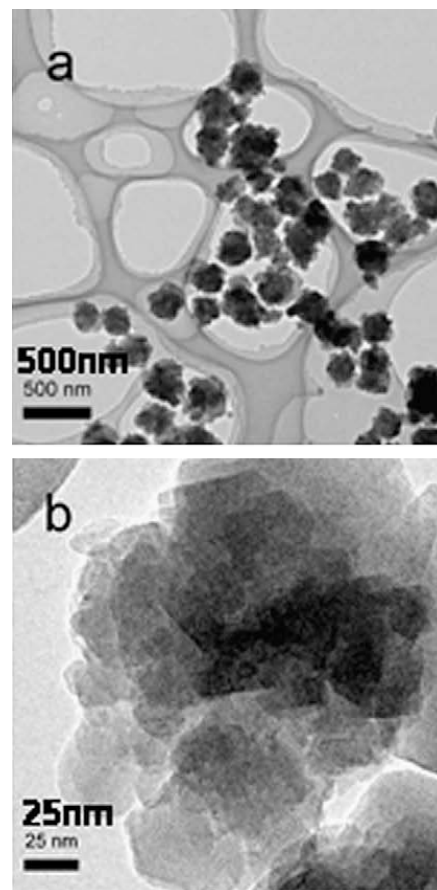
- ✓ Os agentes direcionadores de estrutura (ADE) são muito usados em síntese de zeólitas, hidróxidos de aminas quaternárias do tipo  $[R_4N]OH$ , onde R é um grupo alquila tipicamente  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$  ou  $C_4H_9$ . A presença dos direcionadores na síntese ajuda na formação da estrutura zeolítica desejada, essa mesma idéia tem sido relacionada à síntese de zeólitas nanométricas que normalmente não necessitariam de direcionador para serem formadas. Um exemplo disso são as zeólitas FAU e LTA, que normalmente não requerem o uso de direcionador, mas, na maioria das sínteses de nanocristais dessas zeólitas são usadas grandes quantidades de cátions tetrametilamônio. Os motivos principais são que o cátion orgânico favorece a transformação da fase zeolítica, além de possuir uma baixa mobilidade devido ao seu grande raio iônico. Alguns autores defendem que os cátions alquilamônio além de estarem ocluídos no interior dos canais, também ficam adsorvidos na superfície das partículas. Em meio aquoso as partículas de zeólita adquirem uma carga negativa devido à dissociação de grupos silanóis da superfície, assim, com o cátion volumoso adsorvido ocorrem repulsões estéricas que impedem a colisão e posteriormente agregação e condensação (RAVISHANKAR et al, 1998, ILER, 1979).

#### 2.4.2 Síntese a Partir de Soluções Coloidais ou Hidrogel

A maior parte das sínteses de nanocristais de zeólitas são realizadas utilizando soluções límpidas homogêneas, onde se observam apenas precursores sub-coloidais presentes. A supersaturação e os efeitos estéricos estabilizam os núcleos primários evitando a formação de aglomerados. Tais características são obtidas com quantidades abundantes de ADE, enquanto cátions alcalinos estão presentes em concentração diminuta, agindo apenas como compensadores da carga negativa gerada pela incorporação do alumínio na estrutura. Cátions alcalinos são importantes para formação de estruturas com baixa razão Si/Al, pois os cátions alquilamônio, devido ao seu elevado raio iônico, não conseguem acomodar alumínios vicinais na estrutura zeolítica.

Zeólitas LTA e FAU foram obtidas a partir de soluções coloidais contendo grandes quantidades de cátions tetrametilamônio em temperaturas que variaram entre 25 °C a 130 °C (SCHOEMAN et al., 1994; MINTOVA et al., 1999; MINTOVA e VALTCHEV, 1999; MINTOVA et al., 1999a; HOLMBERG et al., 2003; HOLMBERG et al., 2004; LI et al., 2001; LI et al., 2002; RAKOCZY e TRAA, 2003; HEDLUND et al., 1997). O rendimento, em geral, é baixo se comparado às sínteses convencionais. No caso dessas estruturas, as misturas reacionais necessitam, ainda que em baixa concentração, da presença de sódio para favorecer a incorporação de alumínio na estrutura, as razões foram comentadas no parágrafo anterior. A quantidade de sódio é um importante parâmetro na síntese das estruturas LTA e FAU. Yang et al. (2006) mostraram que o aumento da quantidade NaOH na mistura reacional diminuiu a razão FAU/(FAU + LTA), indicando que a maior quantidade de NaOH favorece a formação da zeólita LTA. Holmberg et al. (2003 e 2004) relatam que o controle do tamanho do cristal da zeólita FAU pode ser obtido usando uma fonte adicional de ADE (TMABr) juntamente com o TMAOH, esse resultado é interessante devido ao menor custo o TMABr. Li et al. (2002) mostraram a influência da temperatura no tamanho final do cristal da zeólita Y, em 7 dias de cristalização a 100 °C o tamanho foi de 75 nm, enquanto que após 3 dias de cristalização a 130 °C o tamanho final foi de 137 nm. Huang et al. (2010) realizaram a síntese da zeólita NaY usando sílica coloidal, isopropóxido de alumínio, hidróxido de sódio e água, sem a presença de direcionador orgânico.

A síntese foi realizada em 3 estágios de temperatura, 1 dia a 25 °C (1° envelhecimento) seguido de 1 dia a 38 °C (2° envelhecimento) e finalmente 60 °C por 2 dias ou mais (cristalização). Avaliando o efeito da quantidade de água na mistura reacional, os autores observaram que a medida que a razão H<sub>2</sub>O/Si aumentou de 12.2 a 20.1 ocorre um acréscimo na área externa. As microscopias



**Figura 2.11** – Micrografias da amostra H<sub>2</sub>O/Si = 20.1 em diferentes ampliações (HUANG et al., 2010).

eletrônicas de varredura e transmissão mostraram aglomerados de 300-400 nm formados por cristais de 40 nm (Figura 2.11).

A síntese de nanocristais de zeólitas LTA e FAU em sistemas hidrogel também têm sido relatadas, tanto na ausência (ZHAN et al., 2002; VALTCHEV e BOZHILOV, 2004) ou presença de ADE (ZHU et al., 1998). Foi observado por Zhu et al. (1998) que o aumento da quantidade de TMAOH levou a diminuição do tamanho do cristal da LTA; a adição de NaCl mantendo a alcalinidade constante mostrou que existe uma concentração ótima de Na para a obtenção da zeólita FAU. Na ausência de aditivos orgânicos as condições usadas foram mais amenas, como apresentado no trabalho de Huang et al. (2010) e no trabalho de Zhan et al. (2002), que realizaram o tratamento hidrotérmico a 60 °C. Zhan et al. (2002) verificam o efeito da temperatura de cristalização, da agitação e das fontes de sílica. O uso de temperatura de cristalização branda aliada a agitação da mistura reacional resulta em cristais da ordem de 20 a 100 nm.

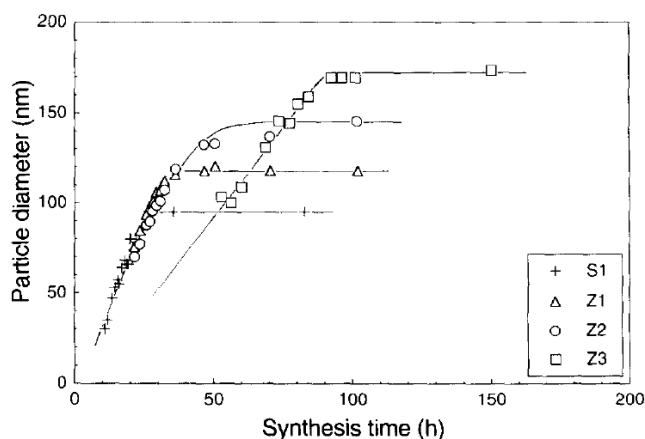
Zeólitas com alta razão Si/Al e pequenos tamanhos de cristal também têm sido relatadas na literatura. Zeólita do tipo BEA foi sintetizada sem a presença de Na por Cambor et al. (1998), os resultados mostraram que o tamanho do cristal diminuiu sensivelmente com o aumento do teor de Al. Razões Si/Al = 400 produziram cristais de 220 nm, enquanto razão Si/Al = 8 produziu cristais entre 5 – 15 nm. Esses resultados contradizem os encontrados Schoeman et al. (2001), onde os autores não observaram diferenças significativas no tamanho do cristal com o aumento da quantidade de Al na mistura reacional. Entretanto, esse aumento no teor de alumínio era acompanhado de um maior rendimento e diminuição do tempo de cristalização. A adição de TEAOH em maior quantidade tem um efeito positivo na diminuição do cristal, o contrário foi observado para o aumento do teor de Na<sub>2</sub>O na mistura reacional, onde foi favorecido o crescimento dos cristais. No caso do TEAOH, os autores defendem que o aumento do composto orgânico provoca um aumento na basicidade, favorecendo assim a formação de mais núcleos e consequentemente cristais menores. Essa explicação torna-se inadequada, pois o mesmo efeito deveria ser observado com o aumento de Na<sub>2</sub>O no meio de síntese, já que mais hidroxilas estão sendo adicionadas, ocasionando um aumento da basicidade. No caso do aumento de Na<sub>2</sub>O os autores sugerem que esse aumento, provavelmente, favorece a formação de numerosos centros de crescimento e assim formando cristais maiores (SCHOEMAN et al., 2001).

Outra zeólita rica em silício bastante estudada é a ZSM-5 (tipo MFI). As misturas reacionais usadas geralmente são soluções coloidais dos precursores contendo grandes quantidades de TPAOH. Persson et al. (1995) verificando a influência da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  na síntese da zeólita ZSM-5, observaram que o aumento da quantidade de alumínio resultou em rendimentos menores e cristais maiores sem afetar a taxa de crescimento, com exceção da amostra Z3 (Figura 2.12).

Van Grieken et al. (2000) também estudaram a síntese de nanocristais da zeólita ZSM-5, em sistemas sem a presença de sódio. Estudos preliminares mostraram que a fonte de alumínio escolhida pode influenciar no tamanho final do cristal, o uso de sulfato ou nitrato de alumínio produziu cristais de 90 nm enquanto

usando isopropóxido de alumínio foram obtidos cristais em torno de 70 nm. O aumento do teor de água provocou um significativo aumento no tamanho do cristal, chegando a um diâmetro médio de 1000 nm.

Os resultados obtidos com a variação do teor de TPAOH mostraram que o aumento do composto orgânico favoreceu



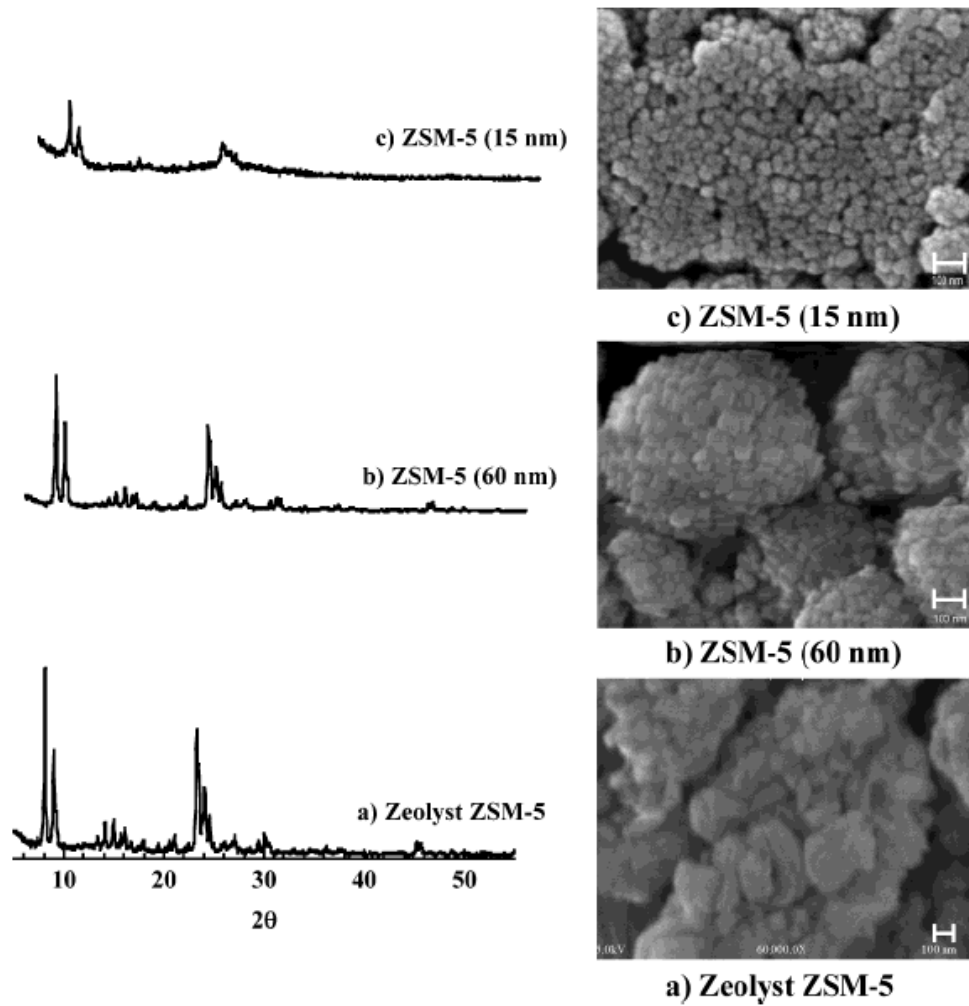
**Figura 2.12** – Aumento do tamanho médio das partículas em função do tempo para misturas de síntese com seguinte composição: 9 TPAOH : 0,1  $\text{Na}_2\text{O}$  : 25  $\text{SiO}_2$  :  $x$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 480  $\text{H}_2\text{O}$  : 100 EtOH onde, S1,  $x = 0,00$ ; Z1,  $x = 0,0625$ ; Z2,  $x = 0,1250$ ; Z3,  $x = 0,2500$  (PERSSON et al., 1995).

o aumento do tamanho do cristal, o que está em desacordo com a maioria dos trabalhos, vários deles discutidos anteriormente nessa revisão. A explicação dos autores relaciona o pH elevado com o decréscimo na incorporação das espécies de Al, e que essas exercem um importante papel no processo de nucleação. Como comentado acima para zeólita Beta, Schoeman et al. (2001) comentam que o aumento da basicidade favorece a formação de mais núcleos e consequentemente cristais menores.

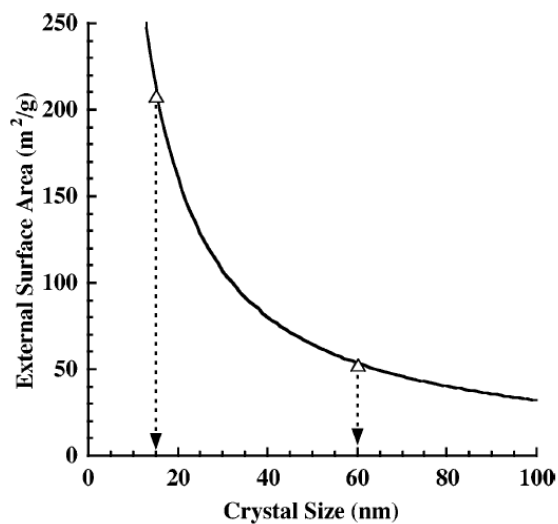
Isso mostra que os estudos ainda não são conclusivos e que as investigações sobre a síntese, mecanismos de formação e principais variáveis que influenciam no tamanho final dos cristais ainda é uma linha de pesquisa a ser explorada.

Em relação as técnicas de caracterização, a diminuição do tamanho do cristal torna a difração de Raios X menos intensa e provoca o alargamento dos picos referentes aos planos de difração, segundo a equação de Scherrer, que relaciona a largura a meia altura do pico de difração com o tamanho de domínio cristalográfico. Uma observação experimental desse fenômeno pode ser visto no trabalho de Song et al. (2004) sobre a síntese de nanocristais da zeólita ZSM-5. Na Figura 2.13 podemos observar que a medida que o cristal diminui de tamanho a difração de Raios X diminui sua intensidade. Outra importante relação existente é entre o tamanho do cristal e a área externa do material, com a diminuição do tamanho a área externa aumenta de forma bastante expressiva e esse tipo de propriedade tem gerado grandes melhoras em resultados de adsorção e catálise (Figura 2.14).

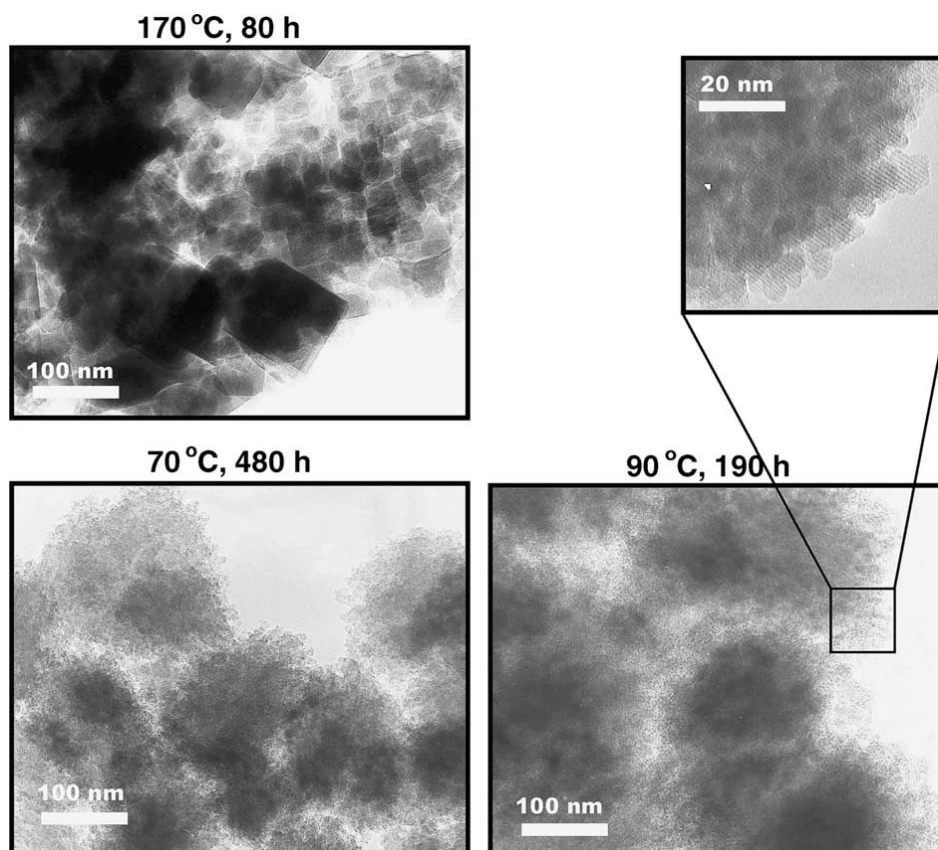
O efeito da temperatura de cristalização na síntese da ZSM-5 foi estudado por Aguado et al. (2004), e os resultados mostraram que é possível obter agregados de partículas de 10 – 20 nm para temperaturas de trabalho entre 70 e 90 °C. Os baixos rendimentos obtidos são atribuídos a baixa temperatura usada na cristalização. Temperaturas mais brandas não favorecem o crescimento do cristal, mas, por outro lado, os rendimentos são baixos e os tempos de cristalização se tornam demasiadamente longos. As micrografias de transmissão das amostras sintetizadas nesse trabalho podem ser vistas na Figura 2.15.



**Figura 2.13** – Padrão de difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura para três amostras de ZSM-5: a) amostra comercial da Zeolyst, b) 60 nm e c) 15 nm. (Escala = 100 nm) (SONG et al., 2004).



**Figura 2.14** – Correlação entre o tamanho do cristal e a área superficial externa para zeólita ZSM-5 (SONG et al., 2004).



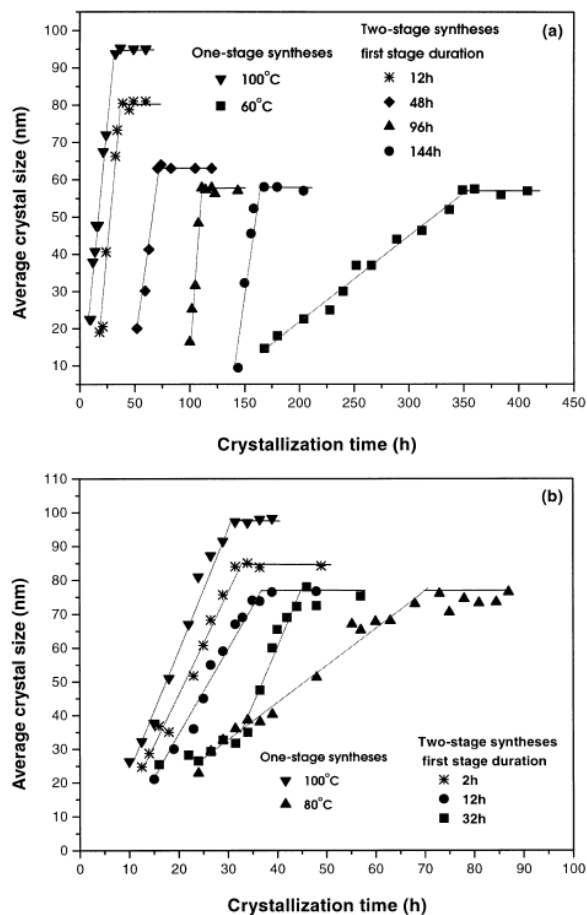
**Figura 2.15** – Micrografias das amostras sintetizadas em diferentes temperaturas (AGUADO et al., 2004).

As amostras sintetizadas a 70 °C e a 90 °C obtiveram valores de área externa, medida por fisissorção de N<sub>2</sub>, de 191 e 202 m<sup>2</sup>/g, respectivamente.

Peneiras moleculares contendo apenas silício têm sido investigadas na obtenção de nanocristais dessas estruturas. Peneiras como a Silicalita-1 (estrutura tipo MFI, análoga a ZSM-5) e Silicalita-2 (estrutura tipo MEL, análoga a ZSM-11) são as mais abordadas na literatura. A razão do interesse em estudar essas peneiras moleculares, como a silicalita-1, é devido à “simplicidade” do sistema, pois não contém cátions alcalinos e nem espécies de alumínio; e apresenta alta hidrofobicidade e estabilidade térmica.

Um dos trabalhos mais citados sobre síntese de silicalita-1 foi realizado por Persson et al. (1994), seus resultados mostraram que o tamanho do cristal é dependente da fonte de sílica usada e da alcalinidade. O uso de sílica polimerizada produziu cristais maiores do que quando foi usado ortossilicato de tetraetila na síntese, e a alcalinidade teve influência no processo de nucleação, pois o aumento desse parâmetro produz um maior número de partículas com tamanho menor.

O efeito do pH foi investigado por Tsay e Chiang (1998) e seus resultados estão de acordo com os encontrados por Persson et al. (1994). Além do efeito do pH os autores observaram que o aumento da quantidade de água leva ao aumento do tamanho dos cristais e da taxa de crescimento, saindo de cerca de 100 nm para alguns microns de tamanho. Li et al. (1999) desenvolveram um processo para a síntese da silicalita-1 em duas etapas em diferentes temperaturas. O processo consiste em submeter a mistura reacional a uma temperatura mais baixa seguido de uma rápida mudança para uma temperatura mais elevada. Segundo os autores, o objetivo desse processo foi de favorecer a formação de um maior número de núcleos na etapa inicial, onde haveria um controle do tamanho do produto final, enquanto a temperatura mais elevada controlaria a taxa de crescimento. Essa prática é semelhante aos processos de

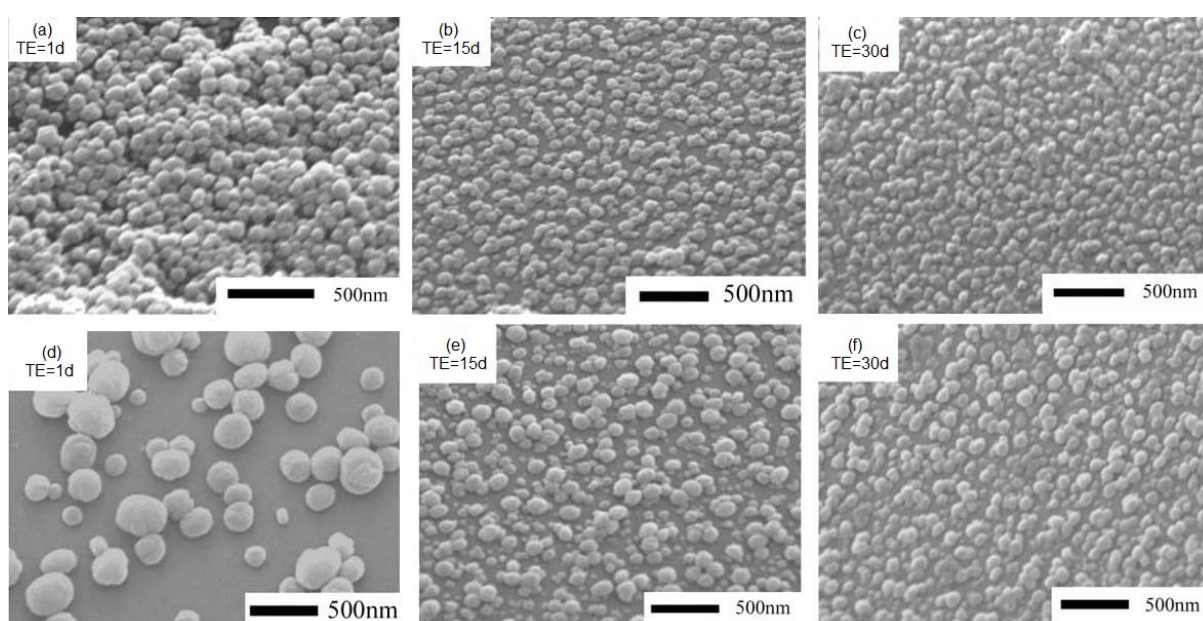


**Figura 2.16** – Comparação entre dois estágios iniciais, a 60 °C (a) e 80 °C (b) (LI et al., 1999).

envelhecimento que antecedem a etapa de cristalização, usualmente, o envelhecimento costuma ser realizado a temperatura ambiente. Na Figura 2.16 são mostrados os resultados obtidos com o processo em duas etapas de temperatura. O tamanho final é sensivelmente diminuído com o aumento da duração da primeira etapa em baixa temperatura (60 °C), mas quando a temperatura da primeira etapa (80 °C) se aproxima da temperatura de cristalização, a diminuição do tamanho final é menos pronunciada. Em outro trabalho, Li et al. (2000), verificaram a influência da fonte de sílica usando o processo em duas etapas de temperatura. Foram usados três tipos de fontes nesse trabalho: TEOS, LUDOX LS (tamanho de partícula de 11 – 13 nm) e LUDOX TM (tamanho de partícula de 22 – 24 nm). Os resultados mostraram que o uso de TEOS produziu cristais menores do que as outras duas fontes de sílica. Resultados similares foram observados por Persson et al. (1994).



Além da fonte de sílica, o envelhecimento da mistura reacional também foi investigado usando o mesmo sistema (LI et al., 2001a). Os tempos de envelhecimento variaram de 1 a 30 dias seguido de tratamento hidrotérmico a temperaturas de 60 – 100 °C. Na Figura 2.17 é possível observar o efeito do envelhecimento e da fonte de sílica no tamanho final das partículas. Segundo os autores, com o aumento do tempo de envelhecimento pode-se obter a partir de fontes de sílica mais baratas (LUDOX) tamanhos semelhantes aos obtidos usando TEOS.



**Figura 2.17** – Efeito do tempo de envelhecimento (TE) para amostras cristalizadas a 100 °C com diferentes fontes de sílica: (a) – (c) TEOS, (d) – (f) LUDOX TM (LI et al., 2001a).

Além das observações experimentais dos fatores que influenciam no tamanho do cristal, alguns trabalhos objetivaram estudar os mecanismos de formação das estruturas zeolíticas visando compreender melhor como a reação acontece. Alguns dos mecanismos propostos para a formação de algumas estruturas serão abordados no tópico a seguir.

### 2.4.3 Mecanismos de Formação de Zeólitas com Nanocristais

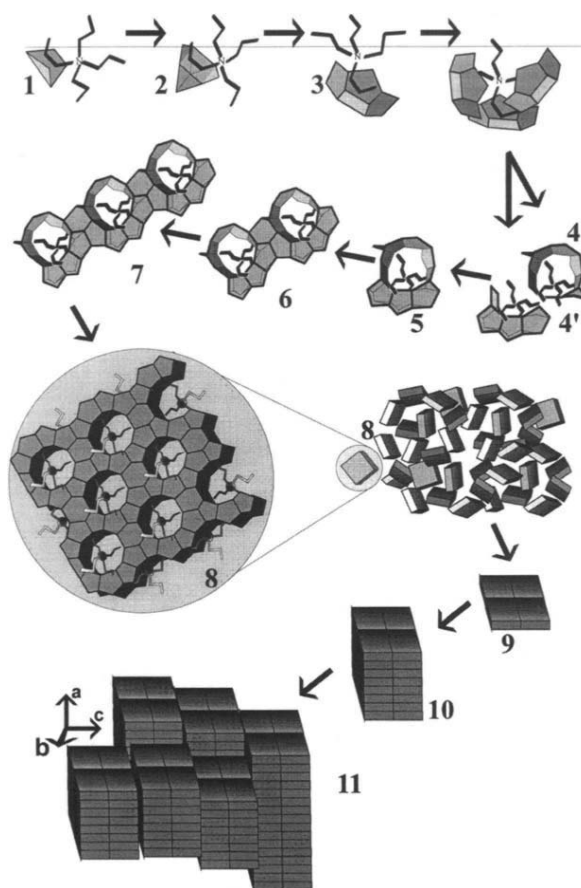
Os mecanismos de formação das zeólitas não estão totalmente elucidados, e algumas conclusões ainda geram divergências (TOSHEVA e VALTCHEV, 2005;

CUNDY E COX, 2005). Cristais obtidos a partir de soluções límpidas são formados aparentemente de forma um pouco diferente dos obtidos através de géis. A grande vantagem na síntese de nanocristais a partir de soluções coloidais e que os sistemas podem ser acompanhados por técnicas *in situ*, o que ajuda a ter um controle mais preciso dos resultados obtidos. O sistema de síntese da silicalita-1 mostrou-se bastante apropriado para os estudos sobre mecanismos de formação. A maior parte dos estudos concordam que os precursores são formados através da hidrólise do ortossilicato de tetraetila em soluções contendo TPAOH, nessa condição partículas de cerca de 3 nm são observadas. As divergências surgem sobre a forma como essas partículas se transformam em silicalita. Em princípio, Schoeman (1998) acreditava que a formação ocorreria pela agregação de espécies menores seguido de densificação, esse mecanismo se repete até a formação de um determinado tamanho (cerca de 1 nm). No entanto, ao utilizar a Teoria DLVO (Derjaguin-Landau and Verwey-Overbeek) o autor verificou que a formação da silicalita-1 pela agregação partícula por partícula não é provável, e que o crescimento é feito a partir de espécies simples (monômeros) de baixo peso molecular. Watson et al. (1997) chegaram a resultados diferentes e sugerem que o crescimento da silicalita é através da agregação de partículas menores. Em seu modelo as primeiras partículas coloidais formadas já possuem características típicas da geometria da estrutura MFI, essas estruturas primárias depois se fundem e formam cristais maiores. Os estudos mais detalhados sobre o mecanismo de formação da silicalita são descritos pelo grupo de Leuven, Bélgica (RAVISHANKAR et al., 1998; RAVISHANKAR et al., 1999; KIRSCHHOCK et al., 1999; KIRSCHHOCK et al., 1999a; KIRSCHHOCK et al., 1999b; KIRSCHHOCK et al., 2000; KIRSCHHOCK et al., 2001; KIRSCHHOCK et al., 2002).

A teoria apresentada pelo grupo propõe que após a hidrólise do precursor de sílica são formadas estruturas primárias que irão dar origem a estrutura MFI. A proposta é semelhante a das Unidades Secundárias de Construção (SBU - Secondary Building Units, termo em inglês) que ainda em dias atuais provocam discussões no meio acadêmico. O grupo de Leuven descreve seu mecanismo, esquema apresentado na Figura 2.18, da seguinte forma: o processo de policondensação do TEOS à temperatura ambiente é dominado pela formação de consecutivas espécies, (1) pentâmero bicíclico, (2) octâmero pentacíclico, (3) undecâmero tetracíclico; essas espécies são formadas na interface do TEOS e da

solução aquosa de TPAOH. Undecâmero tetracíclico pode dimerizar nas formas (4) e (4'), que podem formar uma espécie maior contendo o cátion TPA (5), ocorre então a formação de dímeros (6) e trímeros (7) que são precursores de uma estrutura que os autores chamam de “nanoslab” (8).

Essa estrutura já apresenta características da MFI, estando em acordo com o que foi proposto por Watson et al. (1997). Os “nanoslabs”, que são 12 precursores agrupados em 3 x 4, mostram tendências a se ligar formando folhas (9), e estas folhas irão agregar e formar partículas maiores mediante aquecimento (10), levando a grandes partículas (11) (KIRSCHHOCK et al., 2000). A discussão sobre esse mecanismo é um debate que está ativo e parece estar longe de chegar ao fim. Knight et al. (2002) escreveu um comentário sobre os modelos propostos pelo grupo de Leuven. Esse autor já vinha defendendo que a existência de espécies pré-formadas, tais como as Unidades Secundárias de Construção, não era a forma mais correta de explicar o mecanismo de formação das zeólitas (KNIGHT, 1990). Em 2002 o autor afirmou que os resultados obtidos por Kirschhock et al. (1999) não representam a realidade da

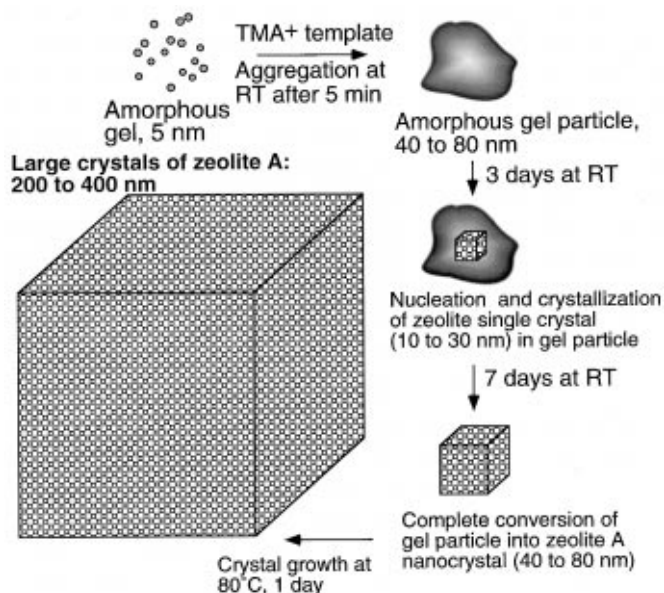


**Figura 2.18** – Mecanismo proposto pelo grupo de Leuven para a formação da silicalita-1 (KIRSCHHOCK et al., 2000).

química dos silicatos, e mostra que alguns resultados de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) apresentados no artigo foram interpretados de maneira equivocada. Entretanto, mais recentemente, um novo trabalho do grupo de Leuven foi publicado usando diversas técnicas de caracterização para provar a existência de espécies sob a forma de oligômeros. Petry et al. (2009) defendem que existem oligômeros nos precursores da silicalita e que estes não podem ser confundidos com nanopartículas de sílica condensada. Oligômeros com 8 átomos de Si e no máximo de 30 átomos são observados e essas espécies são agrupadas para formar

partículas maiores, isso reafirma o mecanismo proposto anteriormente e reacende a discussão acerca do tema.

O mecanismo de formação de nanocristais da zeólita LTA foi proposto por Mintova et al. (1999a) em estudo realizado a temperatura ambiente. Segundo os autores, após a mistura dos reagentes sem a presença do TMAOH são formadas

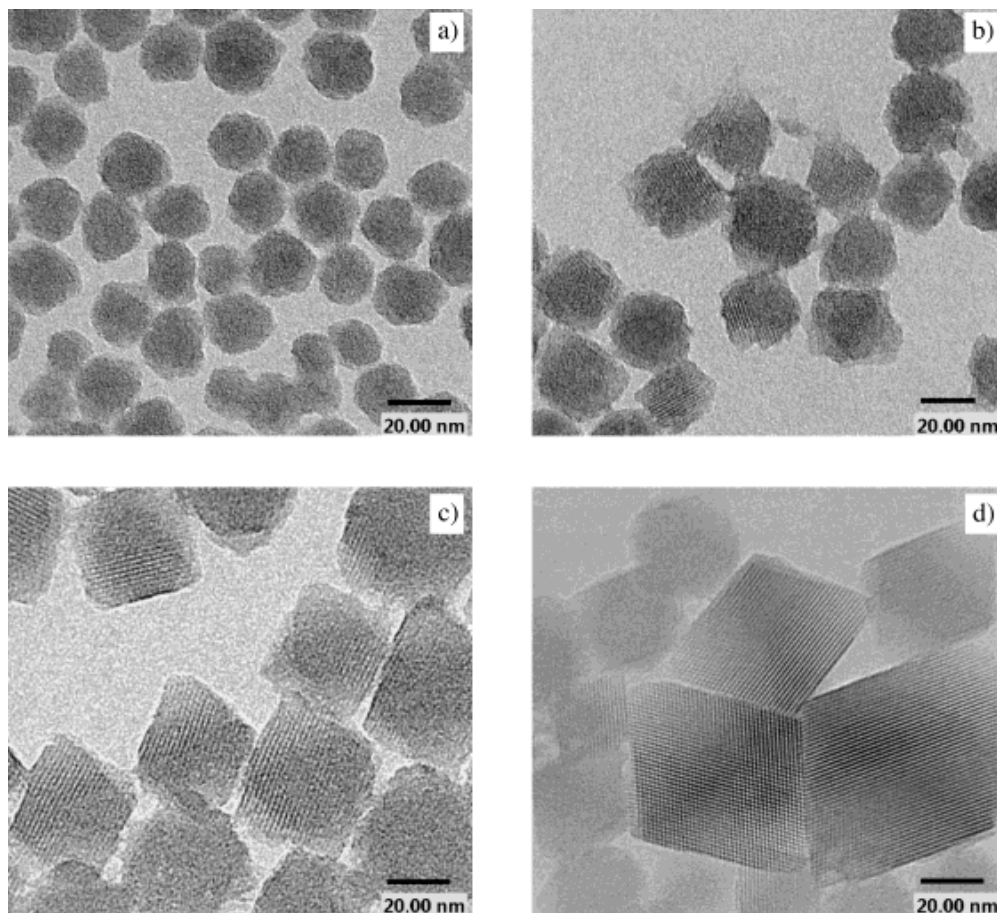


**Figura 2.19** – Proposta de mecanismo de crescimento da zeólita LTA (MINTOVA et al., 1999a).

a 80 nm. O aquecimento dessa mistura reacional a 80 °C por 1 dia provocou o crescimento do cristal a tamanhos de 200 a 400 nm. Um esquema do mecanismo proposto pode ser visto na Figura 2.19.

Mintova et al. (1999) também estudaram os mecanismos de formação da zeólita FAU utilizando Microscopia de Transmissão de Alta Resolução (HTEM). Os resultados obtidos foram semelhantes aos observados para zeólita LTA, na fase inicial um gel amorfo (25 – 35 nm) de geometria esférica onde os cristais crescem (10 – 30 nm). Depois de consumido todos os nutrientes o cristal adquire o tamanho da fase gel (25 – 35 nm) e irá crescer até tamanhos superiores a 50 nm. As micrografias de HTEM são apresentadas na Figura 2.20.

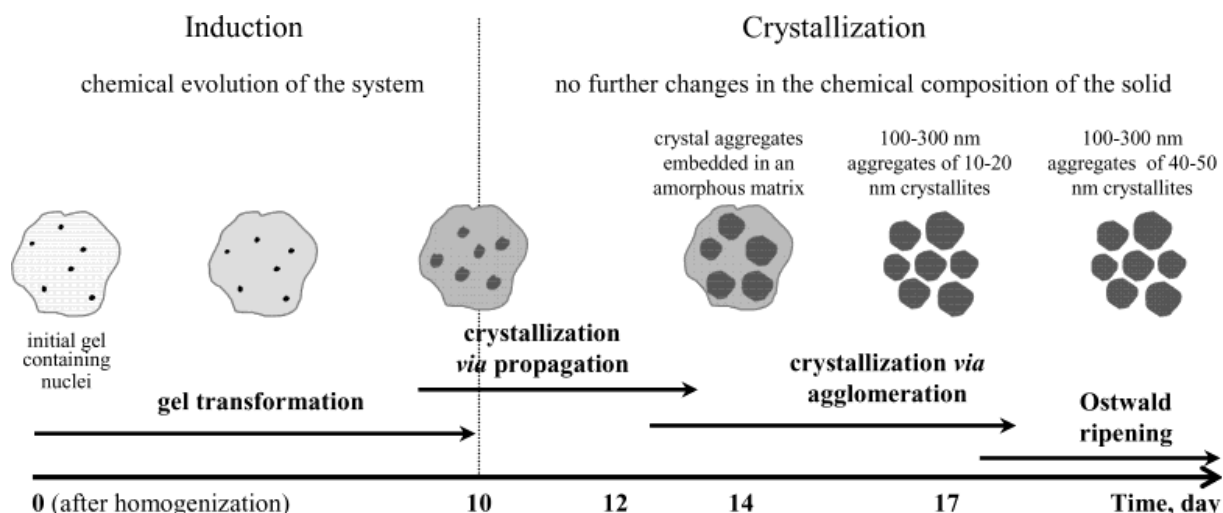
estruturas esféricas de gel amorfo de 5 – 10 nm. A adição do TMAOH provocou a agregação e crescimento para tamanhos entre 40 e 80 nm, isso devido ao aumento do pH que pode levar a reações químicas de condensação. Apenas após 3 dias foram observados os primeiros cristais no interior da fase amorfa tendo cerca de 10 – 30 nm de diâmetro, depois de 7 dias toda a fase amorfa tinha sido transformada em cristais de 40



**Figura 2.20** – Partículas em a) logo após a preparação da mistura reacional e depois de tratamento hidrotérmico a 100 °C por b) 28, c) 48 e d) 75 h (MINTOVA et al., 1999).

Nos dois modelos propostos, tanto para LTA quanto para FAU, os mecanismos sugerem a formação a partir de nucleação heterogênea e que o ganho de massa para a formação da estrutura seja feito pela incorporação de espécies simples de baixo peso molecular.

Valtchev e Bozhilov (2004) estudaram a formação da zeólita FAU a temperatura ambiente sem adição de direcionadores orgânicos. Os autores concluíram que os núcleos foram formados na etapa inicial durante a homogeneização da mistura reacional (cerca 1,5 h). Um período longo de indução foi observado, em torno de 10 dias, durante esse período não foi identificado aumento no número de núcleos. Parece que um fator crítico desencadeia a transformação de material amorfo em cristalino, isso pode estar relacionado com a natureza química do sistema que adquire uma certa organização e composição específica. Uma ilustração do mecanismo de formação proposto por Valtchev e Bozhilov (2004) pode ser visto na Figura 2.21.



**Figura 2.21** – Mecanismo de cristalização da zeólita FAU em condições ambiente (VALTCHEV e BOZHILOV, 2004).

O processo de formação pode ser dividido em 4 etapas gerais: 1) 0 – 1,5 h, formação de gel amorfo com composição variável, formação de núcleos estáveis e metaestáveis de alguns nanômetros de diâmetro; 2) 1,5 a 10 dias, evolução química, rearranjos estruturais e desenvolvimento dos núcleos da zeólita; 3) 10 – 14 dias, transformação do gel amorfo em agregados esféricos de pequenos cristais de 10 – 20 nm; 4) 14 – 38 dias, crescimento dos cristais pela dissolução dos menores e deposição das espécies sobre os maiores (Maturação de Ostwald).

#### 2.4.4 Síntese Usando Inibidores de Crescimento

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

Hosokawa e Oki (2003) revelaram que, um surfactante não iônico (polioxietileno lauril éter, C12E6) e polietileno glicol (PEG 600) foram capazes de

agir como inibidores de crescimento da síntese da zeólita A nanométrica. O inibidor foi adicionado à mistura reacional antes da cristalização. A amostra caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostrou a zeólita na forma de agregados de partículas de 30-40 nm.

Outros autores também estudaram o efeito de inibidores. Naik et al. (2002) usaram CTABr para inibir o crescimento da peneira molecular silicalita-1, obtendo cristais da ordem de 30 nm. No entanto, sob a forma de agregados que não podem ser dispersos em água.

Mais recentemente, Serrano et al. (2006) relataram o uso de um organossilano como inibidor de crescimento, organossilano tem sido bastante usado na funcionalização de zeólitas. Segundo o autor, zeólitas MFI e BEA foram sintetizadas com sucesso utilizando fenilaminopropil trimetoxissilano (PHAPTMS). A síntese é baseada na silanização das sementes zeolíticas para dificultar a agregação das partículas. Entretanto, foram obtidos agregados de 300-400 nm compostos de cristais de 10-15 nm.

Em estudos sobre zeólita, o termo “espaço confinado” foi usado pela primeira vez por Schmidt et al. (2000) para descrever um novo método de síntese de zeólitas que permite a separação de cristais com uma distribuição de tamanho controlada. O princípio de limitar o espaço é para sintetizar zeólitas nanométricas dentro de

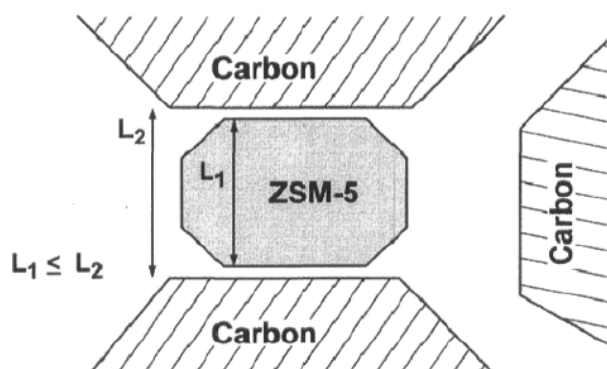


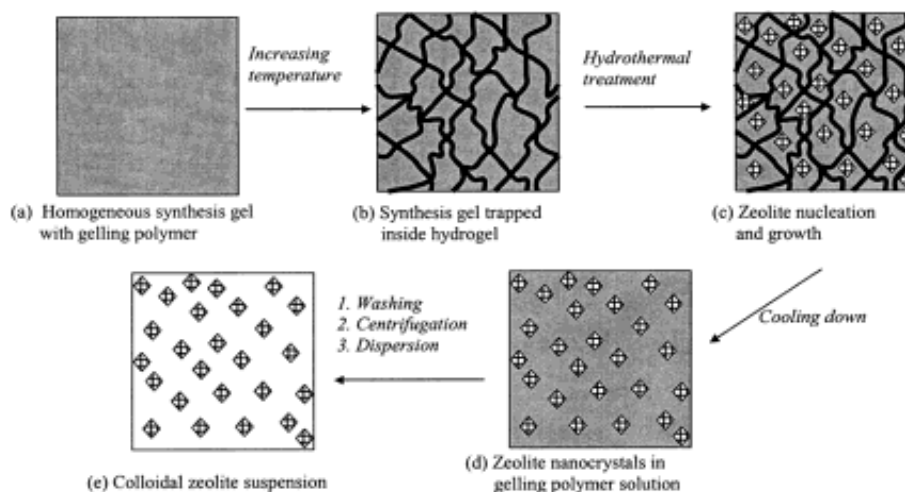
Figura 2.22 – Esquema ilustrativo de síntese em espaço confinado (SCHMIDT et al., 2000).

mesoporos de uma matriz inerte. O tamanho máximo do cristal é limitado pelo diâmetro dos mesoporos como mostrado na Figura 2.22.

A mistura reacional é introduzida nos mesoporos da matriz por impregnações sequenciais, em unidade incipiente com a solução precursora. Para a síntese da ZSM-5, o carbono foi impregnado com uma solução límpida de TPAOH, H<sub>2</sub>O, NaOH, etanol, TEOS e Isopropóxido de Alumínio. Após envelhecimento por 3 horas a mistura reacional foi submetida a tratamento hidrotérmico a 180 °C por 48 h em autoclave. O produto foi recuperado e em seguida calcinado para remoção da

matriz. Este método também foi aplicado para a síntese das zeólitas Beta, A e X, tendo sido obtido êxito para todas essas zeólitas (SCHMIDT et al., 2000).

Outro tipo de síntese em espaço confinado foi desenvolvido por Wang et al. (2003). O princípio funciona com base na termorreversibilidade de polímeros, estes quando são submetidos à variação de temperatura formam redes tridimensionais de cadeias de polímero que estão ligados entre si através de ligações físicas ou químicas. Nesse caso, quando submetido a um aumento de temperatura ocorre a formação de um gel com uma rede tridimensional que podem servir como microrreatores ou, no caso, nanorreatores para controlar o crescimento da zeólita. O procedimento usando metilcelulose é mostrado na Figura 2.23.



**Figura 2.23** – Ilustração de síntese em polímero termorreversível (WANG et al., 2003).

Por essa metodologia foram preparadas zeólitas do tipo A e X, possuindo cristais entre 20-180 nm e 10-100 nm, respectivamente. Apesar de não serem utilizados os direcionadores de estrutura para diminuição do cristal, o uso do polímero ainda traz algumas dificuldades:

(I) A gelificação do polímero é complicada e a termorreversibilidade depende fortemente da taxa de aquecimento e resfriamento;

(II) É difícil ocorrer a gelificação na presença da mistura reacional uma vez que a basicidade facilita a solubilidade da metilcelulose;

(III) as condições estudadas, 80 °C por 2-3 h, não se aplicaria a outras estruturas que necessitam de tempos e temperaturas maiores para que ocorra a cristalização (LI et al., 2001b).

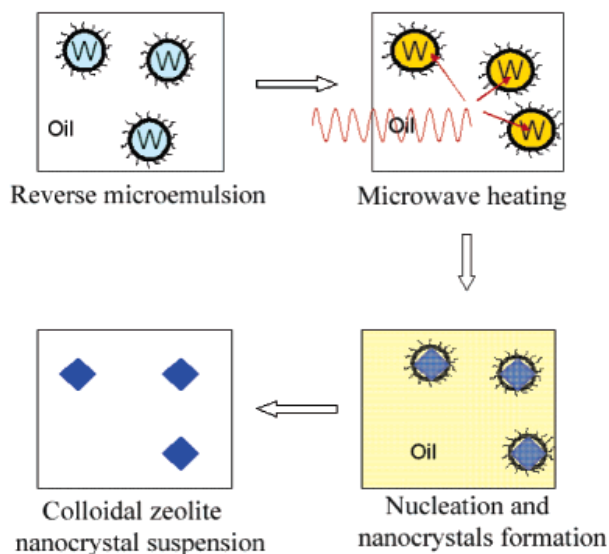


A síntese de zeólitas com cristais nanométricos utilizando microemulsões também foi estudada por alguns autores. Essas microemulsões são corriqueiramente chamadas de dispersões de água em óleo, ou vice-versa, estabilizadas por surfactantes. É importante mencionar que, o uso do termo “água em óleo” é apenas para facilitar o entendimento, pois muitas vezes não são utilizados óleos propriamente ditos como em sua definição. A principal ideia por trás dessa metodologia é o controle adequado dos parâmetros de síntese, podendo assim controlar o tamanho final obtido (LÓPEZ-QUINTELA, 2003). Essa metodologia foi bastante utilizada para a preparação de nanopartículas inorgânicas (CUSHING et al., 2004), sendo Dutta e Robins (1991) os pioneiros usando essa metodologia para síntese de zeólitas. Entretanto, a metodologia apresenta algumas desvantagens:

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

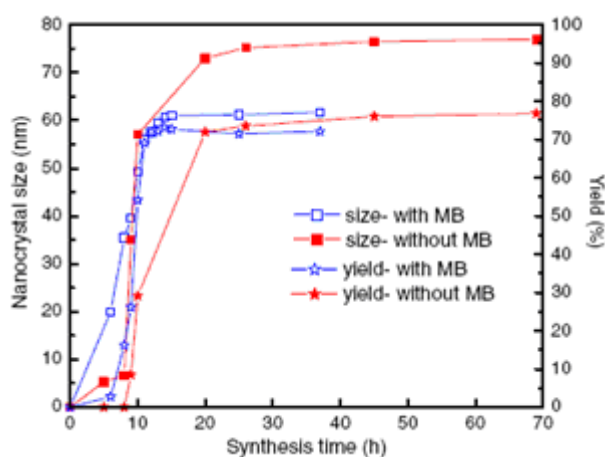
(II) A interação entre as espécies de alumínio é complicada e pode afetar a estabilidade das microemulsões. Alguns trabalhos (LEE e SHANTZ, 2004; LEE e SHANTZ, 2005; CARR e SHANTZ, 2005) sugerem que, inicialmente, a microemulsão atua como um espaço confinado, e assim, inibindo efetivamente o crescimento.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

Chen et al. (2005) obtiveram sucesso usando o sistema de microemulsão para síntese da zeólita A nanocristalina. Para superar os problemas descritos acima, o sistema contendo a mistura reacional foi cristalizado em temperaturas baixas (75 °C) durante um tempo inferior a 60 minutos. Para facilitar a cristalização, foi utilizado o aquecimento por microondas no lugar do convencional (Figura 2.24).



**Figura 2.24** – Esquema da síntese em microemulsão com tratamento de microondas (CHEN et al., 2005).

Outro inibidor de crescimento estudado foi o uso de Azul de Metileno em meio de síntese. Lew et al. (2007) estudando a síntese de nanocristais da MFI observaram que ao adicionar azul de metileno os cristais diminuíram de 80 para 60 nm de tamanho (Figura 2.25). Esse efeito inibidor do azul de metileno também foi observado por Venna e Carreon (2008) durante a síntese do SAPO-34 (Silicoaluminofosfato), os autores acreditam que o azul de metileno interagiu com os precursores inorgânicos diminuindo o tempo de indução e estabilizando os núcleos. A adsorção sobre a superfície dos núcleos parece inibir o seu crescimento até o início do tratamento hidrotérmico, onde o azul de metileno foi decomposto. Portanto, seu efeito foi no período de nucleação estabilizando uma maior quantidade de núcleos que deram origem a menores partículas.



**Figura 2.25** – Comparação de tamanho e rendimento para amostras sintetizadas com e sem Azul de Metileno (LEW et al., 2007).

É possível notar que várias rotas de síntese têm sido relatadas para a obtenção de zeólitas nanocristalinas. Entretanto, ainda precisam ser otimizadas, seja pelo uso excessivo de direcionadores orgânicos, seja pela complexidade das rotas

mostradas anteriormente ou pelo tempo de síntese. Poucos são os trabalhos na literatura que utilizam fontes baratas e usuais de silício e alumínio em suas sínteses, como por exemplo, sílica pirolizada e aluminato de sódio. Diante disso, um estudo mais detalhado sobre as variáveis que têm forte influência no tamanho do cristal pode ser realizado, e assim, com um sistema simples e de menor custo sintetizar zeólitas com cristais nanométricos.

Dentre os parâmetros de síntese, foram estudados nesse trabalho o efeito da quantidade de água na mistura reacional, o tempo de tratamento hidrotérmico, o envelhecimento e a influência da alcalinidade da mistura reacional. Verificando assim como a alteração dessas variáveis modifica o tamanho dos cristais do produto zeolítico.

## CAPÍTULO III

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 SÍNTESE DA ZEÓLITA FAUJASITA

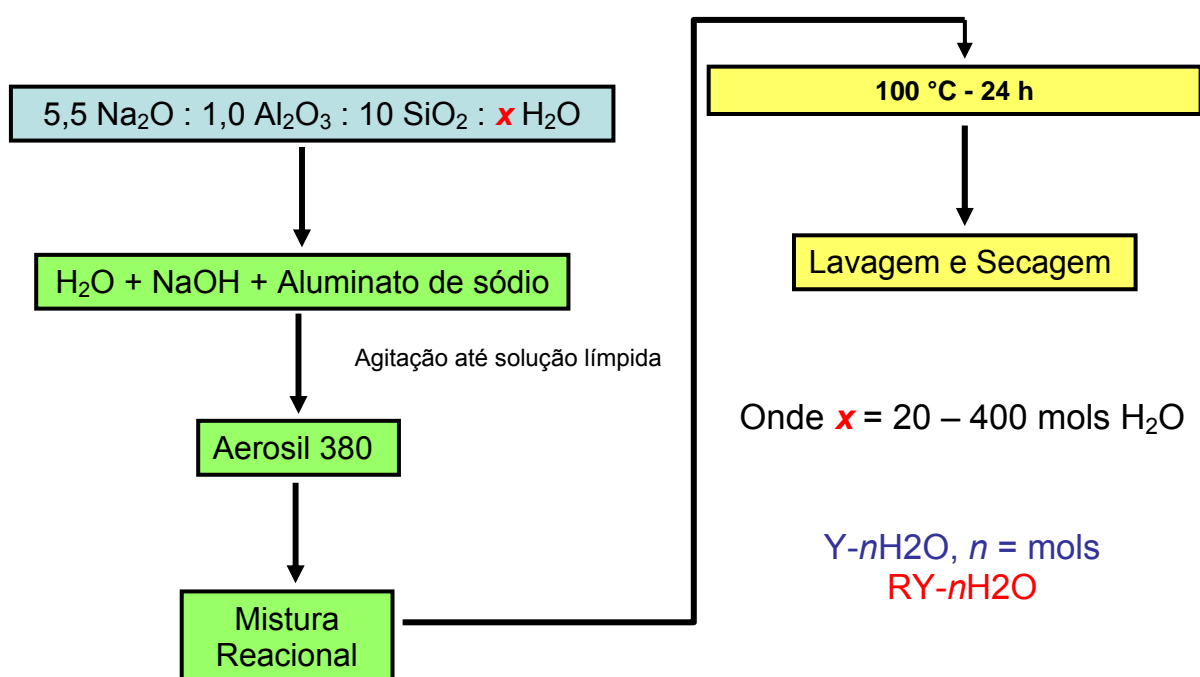
Foi usada uma composição molar típica para síntese da zeólita faujasita, similar a encontrada no *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, contendo a seguinte proporção 5,5 Na<sub>2</sub>O : 1,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 10 SiO<sub>2</sub> : 180 H<sub>2</sub>O. Uma planilha de síntese utilizada para os cálculos está apresentada no Apêndice A desse trabalho. Os reagentes usados na síntese foram Aerosil 380 (Degussa) como fonte de sílica, Aluminato de Sódio (Riedel de Haen – 54% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 41% Na<sub>2</sub>O : 5% H<sub>2</sub>O) como fonte de alumina, Hidróxido de Sódio (Quimis) como agente mineralizante e água desionizada obtida no próprio laboratório. Depois de pesadas as quantidades em massa segundo a estequiometria acima, os reagentes foram misturados sempre seguindo a mesma ordem e os procedimentos descritos a seguir:

- 1) Hidróxido de Sódio foi adicionado a quantidade adequada de água desionizada e em seguida levada a um agitador magnético;
- 2) Depois da completa dissolução do Hidróxido de Sódio foi adicionado o Aluminato de Sódio, sendo deixado sob agitação até a formação de uma solução límpida;
- 3) A essa solução límpida foi adicionada a fonte de sílica (Aerosil) aos poucos, sob agitação manual até que a mistura reacional se tornasse homogênea.
- 4) Essa mistura reacional foi transferida para uma autoclave contendo um copo de teflon revestido de aço inox, fechada e deixada em estufa a 100 °C por 24 h.
- 5) Decorrido o tempo adequado, a autoclave foi resfriada e aberta, onde o sólido obtido foi submetido a diversas lavagens com água desionizada, em ciclos de centrifugação até pH ≤ 8.
- 6) Depois da lavagem o sólido foi seco em estufa a 60 °C por uma noite, acondicionado adequadamente e caracterizado.

### 3.1.1 Variação do Teor de Água na Mistura Reacional

Foi verificada a influência do teor de água no tamanho do cristal variando a composição padrão, descrita no item anterior, em intervalos de 20 mols de água. As demais proporções foram mantidas fixas e variou-se o teor de água de 20 a 400 mols, obtendo-se a série de amostras denominadas  $Y-nH_2O$ , onde  $n$  é o número de mols de água presentes na mistura reacional. Assim, a amostra contendo 120 mols de água na mistura reacional foi denominada  $Y-120H_2O$ . Depois de preparadas, as misturas reacionais foram colocadas em autoclaves e deixadas em estufa por 24 h a 100 °C. As réplicas dessa série de amostras foram denominadas  $RY-nH_2O$ .

Foram sintetizadas amostras submetidas a 8 h de tratamento hidrotérmico a 100 °C com diferentes teores de água, entre 200 e 400 mols na mistura reacional. Essas amostras foram denominadas  $Y-nH_2O-8h$ . Foi preparada uma mistura reacional contendo 80 e 380 mols de água, essas misturas foram divididas em partes iguais e submetidas a tratamento hidrotérmico por 24, 32, 40, 48 e 24, 48, 72 e 96 h a 100 °C, respectivamente. Essas amostras foram denominadas  $Y-nH_2O-mh$ , onde  $n$  é número de mols de água e  $m$  é o número de horas do tratamento hidrotérmico. Um fluxograma desse procedimento pode ser visto na Figura 3.1.



**Figura 3.1** – Fluxograma do procedimento experimental da síntese da zeólita com variação do teor de água.

### 3.1.2 Curva de Cristalização

Para a determinação do tempo ótimo de cristalização foi preparada uma mistura reacional com a seguinte composição molar:  $5,5 \text{ Na}_2\text{O} : 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 10 \text{ SiO}_2 : 180 \text{ H}_2\text{O}$ . Essa mistura foi dividida em partes iguais e transferida para diferentes autoclaves, onde foram colocadas em estufa a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . No decorrer do tempo uma autoclave foi retirada nos instantes 0, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12 h de tratamento hidrotérmico. Essa série de amostras foi denominada Y-180H2O-mh, onde  $m$  é o número de horas de tratamento hidrotérmico, assim, a amostra com 5 h de tratamento foi denominada Y-180H2O-5h. Um fluxograma desse procedimento pode ser visto na Figura 3.2.

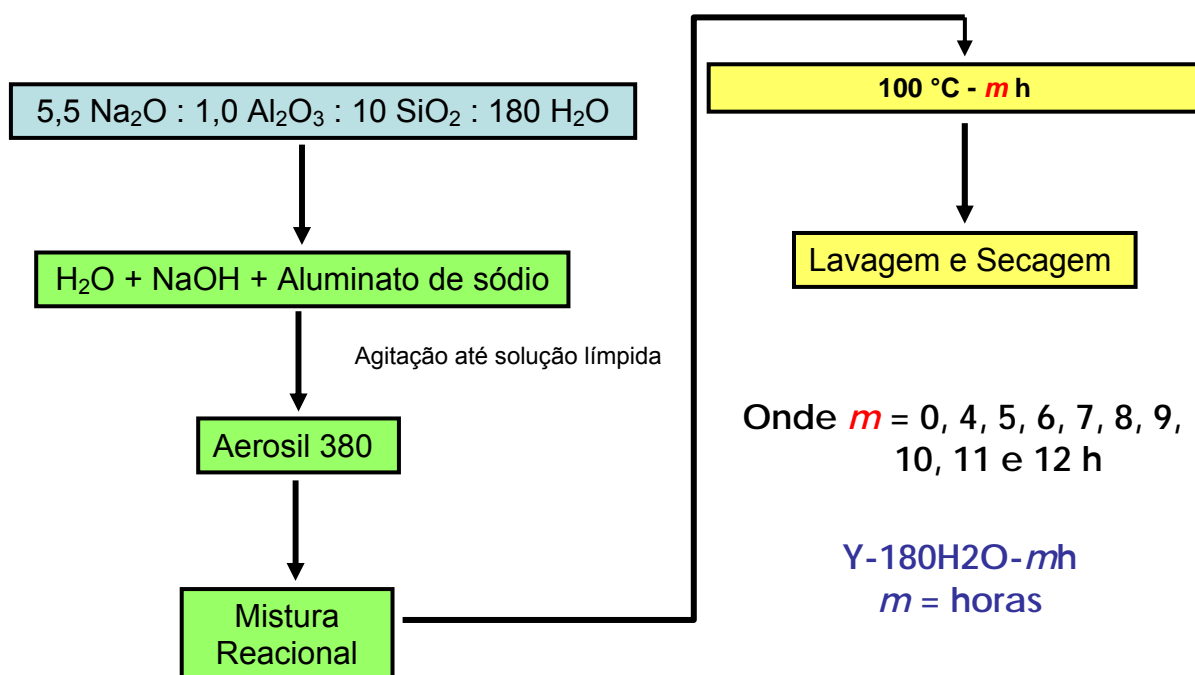
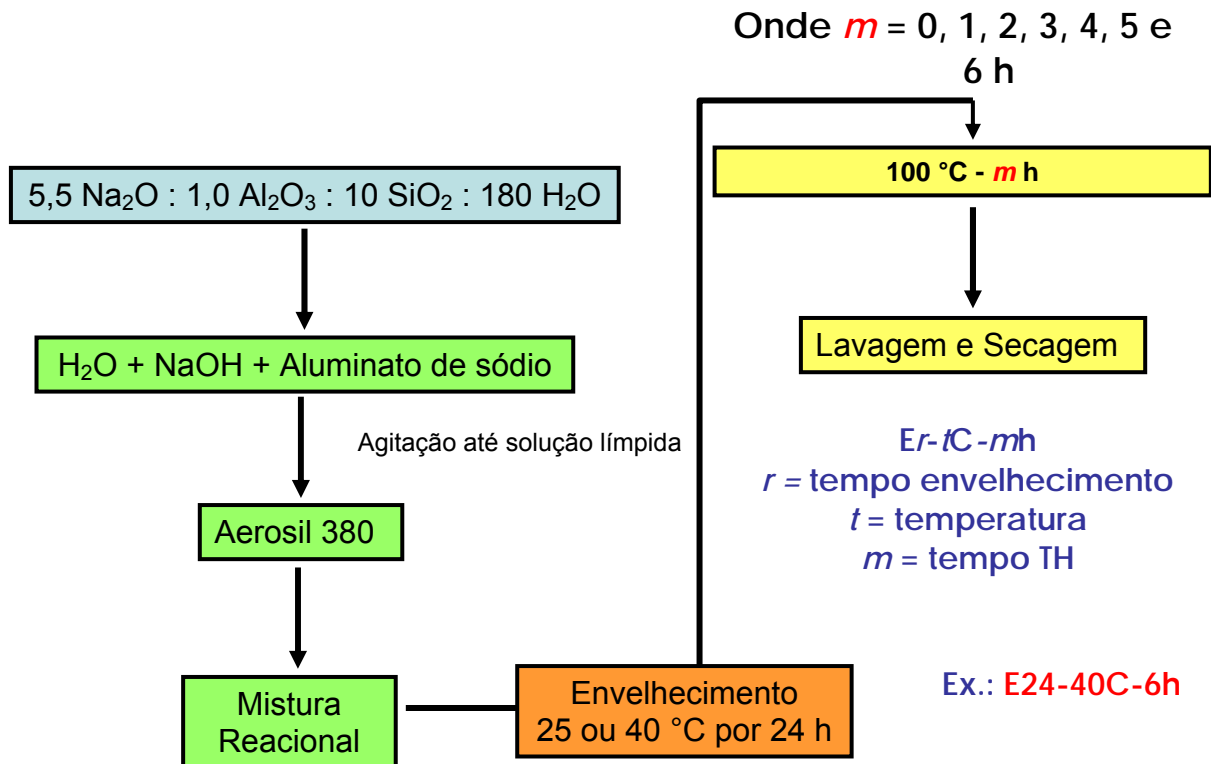


Figura 3.2 – Fluxograma do procedimento experimental da curva de cristalização.

O estudo do efeito do envelhecimento na cristalização da zeólita faujasita foi realizado utilizando a mesma composição molar descrita no parágrafo anterior. Depois de preparada a mistura reacional, antes de ser levada para o tratamento hidrotérmico, esta ficou em banho termostático por 24 h. Foram estudadas duas temperaturas de envelhecimento, a  $25$  e  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Decorrido o envelhecimento as amostras foram transferidas para as autoclaves e deixadas em estufa a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , sendo retiradas nos instantes 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6 h de tratamento hidrotérmico. Essa série de amostras foi denominada Er-tC-mh, onde  $r$  é o tempo de

envelhecimento,  $t$  é a temperatura de envelhecimento e  $m$  é tempo de tratamento hidrotérmico. A amostra E24-40C-6h, por exemplo, foi submetida a 24 h de envelhecimento numa temperatura de 40 °C e seguido de tratamento hidrotérmico por 6 h a 100 °C. Um fluxograma desse procedimento pode ser visto na Figura 3.3.



**Figura 3.3** – Fluxograma do procedimento experimental da curva de cristalização com envelhecimento.

### 3.1.3 Efeito do Tempo de Envelhecimento

Foram estudados tempos de 24, 48, 72 e 120 h de envelhecimento a 25 °C, seguido de tratamento hidrotérmico a 100 °C por 6 ou 8 h. Outra série de amostras foram envelhecidas por 24, 48, 72 e 96 h a 25 °C e submetidas a tratamento hidrotérmico por 3 h a 100 °C. A composição molar de ambas as misturas reacionais foi: 5,5 Na<sub>2</sub>O : 1,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 10 SiO<sub>2</sub> : 180 H<sub>2</sub>O. Para a preparação e obtenção dos sólidos foram seguidos os procedimentos descritos no item 3.1. As amostras foram denominadas  $Er-tC-mh$ , onde  $r$  é o tempo de envelhecimento,  $t$  é a temperatura de envelhecimento e  $m$  é tempo de tratamento hidrotérmico. Assim, a amostra E72-

25C-8h foi sintetizada com 72 h de envelhecimento a 25 °C e submetida a tratamento hidrotérmico por 8 h a 100 °C.

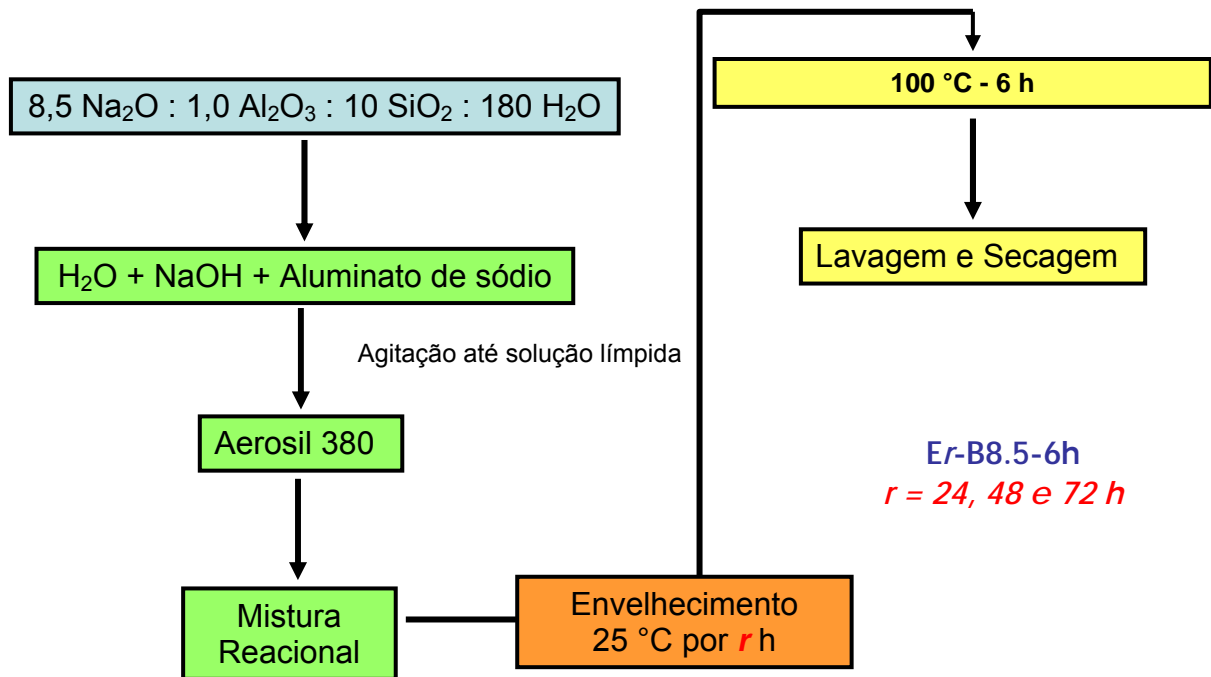
### 3.1.4 Influência da Alcalinidade

O efeito da alcalinidade na síntese da zeólita faujasita foi estudado variando o teor molar de Na<sub>2</sub>O na mistura reacional. Foi utilizada a seguinte composição molar:  $x \text{ Na}_2\text{O} : 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 10 \text{ SiO}_2 : 180 \text{ H}_2\text{O}$ , onde  $x = 5,5, 6,5, 7,5$  e  $8,5$ . As misturas reacionais foram preparadas conforme item 3.1 e submetidas a tratamento hidrotérmico a 100 °C por 6 h. Essas amostras foram denominadas Y-Bs, onde  $s$  é o teor molar de Na<sub>2</sub>O na mistura reacional.

Uma curva de cristalização foi realizada com a seguinte composição molar:  $8,5 \text{ Na}_2\text{O} : 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 10 \text{ SiO}_2 : 180 \text{ H}_2\text{O}$ . Depois de preparada a mistura reacional, esta foi dividida em partes iguais e transferida para autoclaves que permaneceram em estufa a 100 °C por diferentes tempos: 2, 4, 6, 8, 10 e 12 h. As amostras foram denominadas Y-B8.5- $m$ h, onde  $m$  é número de horas de tratamento hidrotérmico. Com essa mesma composição outra série de amostras foi sintetizada sendo submetida a envelhecimento a 25 °C por 24, 48 e 72 h, seguido de tratamento hidrotérmico por 6 h a 100 °C. Essa série de amostras foram denominadas Er-B8.5-6h, onde  $r$  é o tempo de horas de envelhecimento a 25 °C. Um fluxograma desse procedimento pode ser visto na Figura 3.4.

Uma tabela com o resumo das variáveis estudadas em cada uma das amostras sintetizadas está apresentada no Apêndice B deste trabalho.





**Figura 3.4** – Fluxograma do procedimento experimental da síntese com envelhecimento da mistura reacional com maior alcalinidade.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 3.2.1 Difração de Raios X

Os difratogramas de Raios X foram obtidos pelo método do pó em um difratômetro Rigaku (Multiflex) com tubo de Cu e filtro de Ni operando com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0,1542$  nm). A velocidade do goniômetro utilizada foi de  $2^\circ 2\theta.\text{min}^{-1}$ , com variação do ângulo na faixa de 5 a 35 ( $2\theta$ ). Para o cálculo do diâmetro médio de domínio cristalográfico para um plano hkl foi utilizada a equação de Scherrer:

$$D_{hkl} = (K.\lambda)/(\beta.\cos\theta) \quad \text{Eq. (3.1)}$$

Onde:

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

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

$\theta$  = Ângulo de Bragg do plano de difração ( $hkl = 331 - 2\theta \approx 15^\circ$ ,  $533 - 2\theta \approx 23^\circ$  e  $642 - 2\theta \approx 27^\circ$ ).

$\beta = [(L_{OBS})^2 - (L_{PAD})^2]^{0.5}$  (parâmetro empírico) onde:

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

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

O  $D_{hkl}$  médio foi calculado usando os resultados para cada plano de difração, esse valor médio foi obtido através da média aritmética entre os valores calculados para cada plano hkl.

### 3.2.2 Cristalinidade Relativa (%)

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

$$CR (\%) = (I_{OBS}/I_{PAD}) \times 100 \quad \text{Eq. (3.2)}$$

Onde:

$I_{OBS}$  = Intensidade do pico de difração da amostra ( $hkl = 533 - 2\theta \approx 23^\circ$ ).

$I_{PAD}$  = Intensidade do pico de difração da amostra com maior intensidade ( $hkl = 533 - 2\theta \approx 23^\circ$ ).

### 3.2.3 Fisissorção de Nitrogênio

A fisissorção de nitrogênio foi utilizada para a determinação do volume de microporos e área externa das amostras sintetizadas. As medidas foram realizadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (-196 °C) em um equipamento da Micromeritics ASAP 2020. A amostra foi acondicionada no porta-amostra e tratada sob vácuo à temperatura de 200 °C por 2 h, para eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos. O volume de microporos e a área externa foram determinados utilizando o método t-plot. O percentual de volume de microporos relativo foi calculado através da equação 3.3.

$$V_{micro} (\%) = (V_{micro_{Amostra}}/V_{micro_{Padrão}}) \times 100 \quad \text{Eq. (3.3)}$$

Onde:

$V_{\text{micro}}$  (%) é o volume de microporos relativo.

$V_{\text{micro}_{\text{Amostra}}}$  é o volume de microporos observado para a amostra.

$V_{\text{micro}_{\text{Padrão}}}$  é o volume de microporos de uma amostra padrão. Foi utilizada como padrão uma amostra sintetizada nesse trabalho, Y-160 H<sub>2</sub>O.

A determinação do diâmetro de partícula foi realizada utilizando a equação abaixo (SONG et al., 2005a):

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

Onde:

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

$S_{\text{EXT}}$  é a área externa em m<sup>2</sup>/g obtida por fisissorção de nitrogênio.

### 3.2.4 Rendimento

O rendimento do sólido obtido foi calculado de duas formas:

- ✓ Base Úmida: Considerando a massa total da mistura e quanto foi recuperado em sólido após a síntese.

$$\text{Rendimento} = [( \text{Massa de sólido obtido} / \text{Massa total da mistura reacional} ) \times 100]$$

- ✓ Base Seca: Considerando a massa de todos os reagentes exceto água.

$$\text{Rendimento} = [( \text{Massa de sólido obtido} / \text{Massa total da mistura reacional} - \text{massa de água usada na mistura reacional} ) \times 100].$$

### 3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com a finalidade de verificar a morfologia e distribuição de tamanho de partícula. Para a preparação das

amostras foram utilizados cerca de 20 mg da zeólita, dispersos em acetona e submetidos ao ultrassom durante 30 min. Em seguida foram colocadas algumas gotas do sobrenadante sobre um porta-amostra de alumínio até se observar a deposição do sólido, esperou-se a completa evaporação do solvente para que as amostras fossem entregues para a metalização. A análise foi realizada em um microscópio eletrônico Phillips XL 30 FEG, o equipamento foi operado em 25 kV.

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

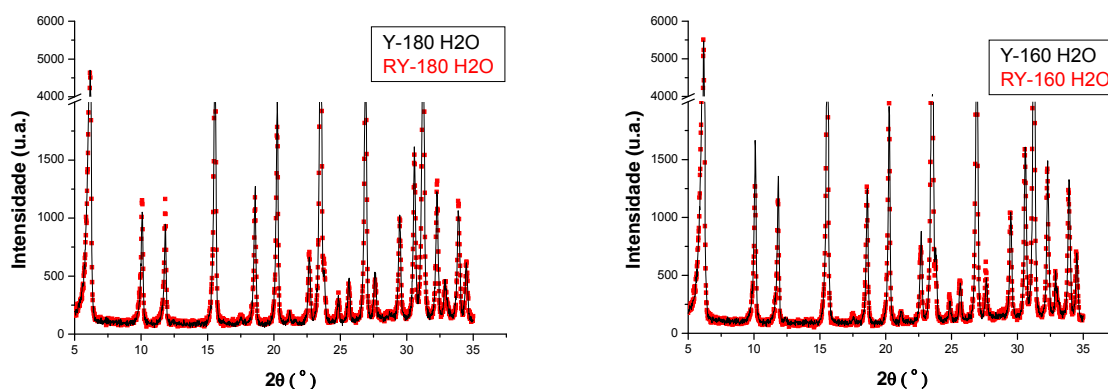
As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas em microscópio eletrônico da marca Phillips CM-120. A preparação das amostras foi realizada submetendo o pó disperso em metanol para desaglomeração em banho ultrassônico por um tempo superior a 60 minutos. O sobrenadante foi gotejado em grades de cobre recobertas com filme de carbono amorfo, apropriadas para análise em microscópio eletrônico de transmissão.

## CAPÍTULO IV

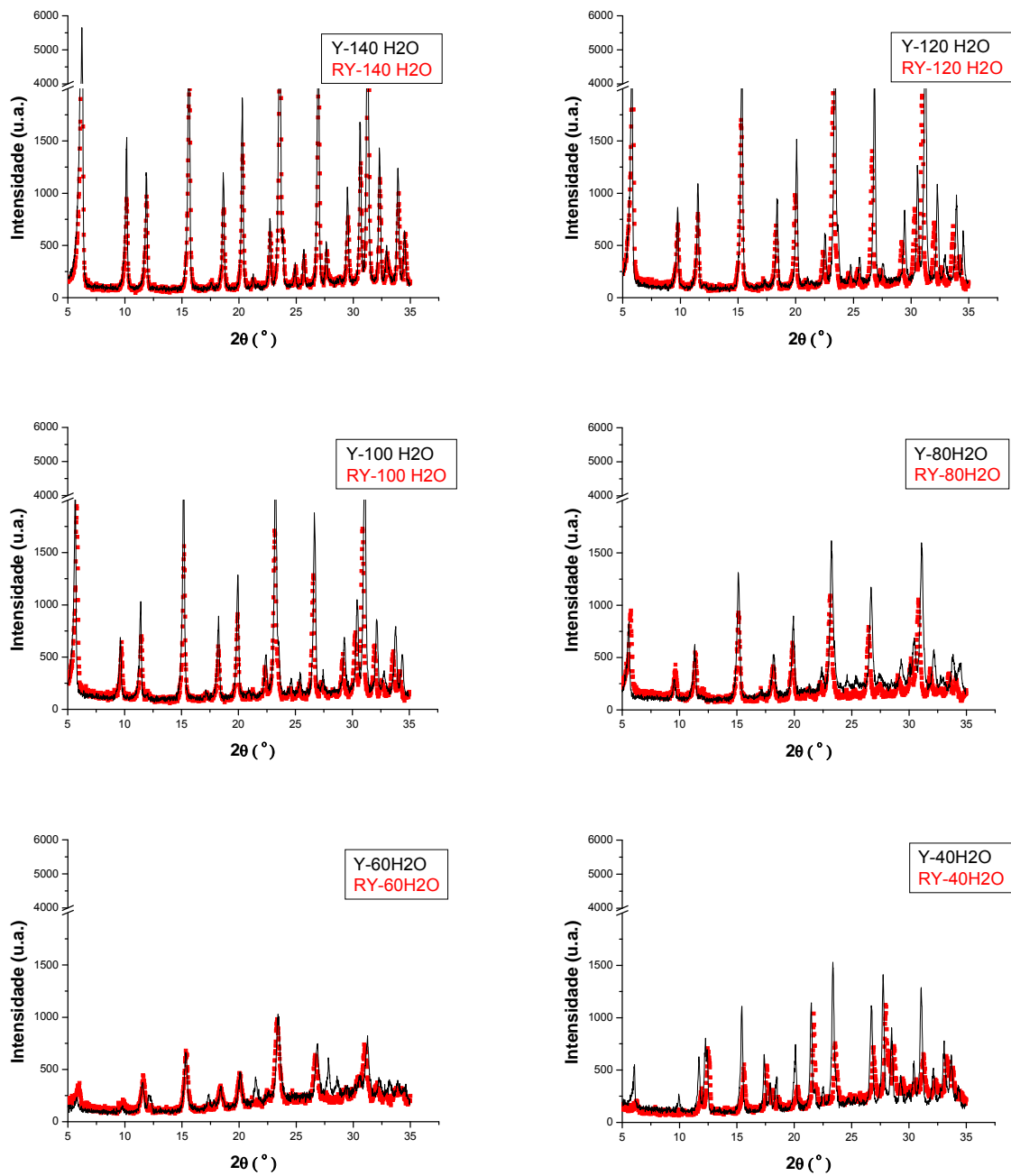
### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1 VARIAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA

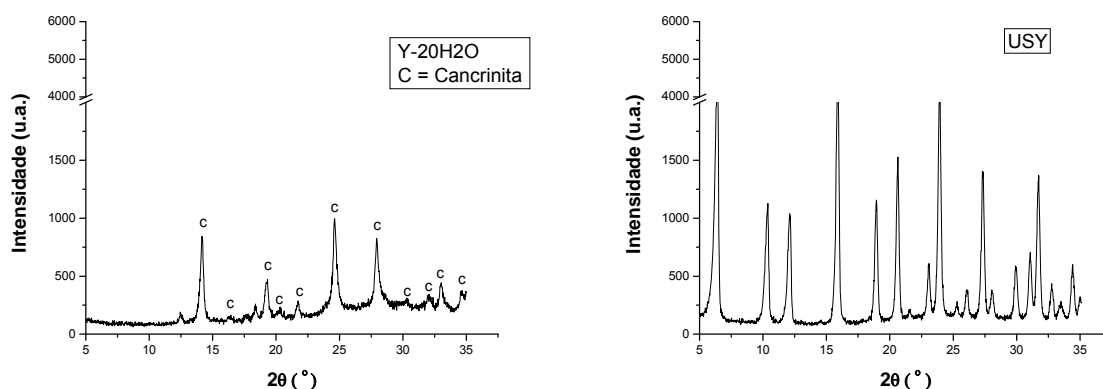
O efeito da quantidade de água está diretamente relacionado com a concentração da mistura reacional e a saturação do meio. Em meios supersaturados uma grande população de pequenos cristais é formada simultaneamente, enquanto abaixo da supersaturação são formados grandes cristais em número menor. A supersaturação acelera a velocidade de precipitação além dos processos de nucleação homogênea que dominam a maior parte do processo, formando uma maior quantidade de núcleos que irão formar cristais menores. Assim, diferentes quantidades de água na mistura reacional foram investigadas, e os difratogramas de Raios X são apresentados na Figura 4.1.



**Figura 4.1** – Difratogramas de Raios X das amostras com diferentes teores de água entre 180 e 20 mols na mistura reacional, com suas respectivas réplicas e uma amostra USY.



**Figura 4.1** – Difratoformas de Raios X das amostras com diferentes teores de água entre 180 e 20 mols na mistura reacional, com suas respectivas réplicas e uma amostra USY (continuação).



**Figura 4.1** – Difratogramas de Raios X das amostras com diferentes teores de água entre 180 e 20 mols na mistura reacional, com suas respectivas réplicas e uma amostra USY (continuação).

A partir da amostra com a composição padrão, que contém 180 mols de água, foram realizadas variações no teor de água da mistura reacional. Entre 180 e 80 mols de água é possível observar que os picos de difração são pertencentes a fase faujasita, sem a presença de impurezas, segundo comparação com a amostra USY e com o padrão da IZA para zeólita faujasita (IZA, 2010). As amostras entre 180 e 100 mols de água apresentaram intensidades dos picos de difração superiores a amostra USY, mostrando que o material é bem organizado. Para teores menores de água ocorre o aparecimento de picos que não são da fase faujasita. Na amostra Y-20H<sub>2</sub>O nota-se a completa transformação de fase onde grande parte dos picos podem ser identificados como referentes a estrutura cancrinita (CAN).

Foram realizadas réplicas para verificar a confiança dos resultados e a reprodutibilidade do método. Os difratogramas em vermelho representam as réplicas para cada teor de água, não foi realizada réplica para a amostra Y-20H<sub>2</sub>O, pois esta não apresentava picos de difração referentes a fase faujasita. Pode-se observar que os padrões de difração coincidem, com pequenas diferenças de intensidade, mostrando que o método utilizado é reprodutível.

Com a diminuição do teor de água os picos de difração tornam-se menos intensos, mostrando que menores teores de água afetam a cristalinidade do material. Como abordado na revisão, zeólitas que possuem cristais nanométricos apresentam difração menos intensa com picos mais largos. Para confirmar se a perda de intensidade foi referente a diminuição do tamanho do cristal ou pela presença de precursores não cristalizados, foram realizadas medidas de fisissorção

de nitrogênio para quantificar área externa e volume de microporos. As isotermas de fisissorção para essa série de amostras são apresentadas na Figura 4.2.

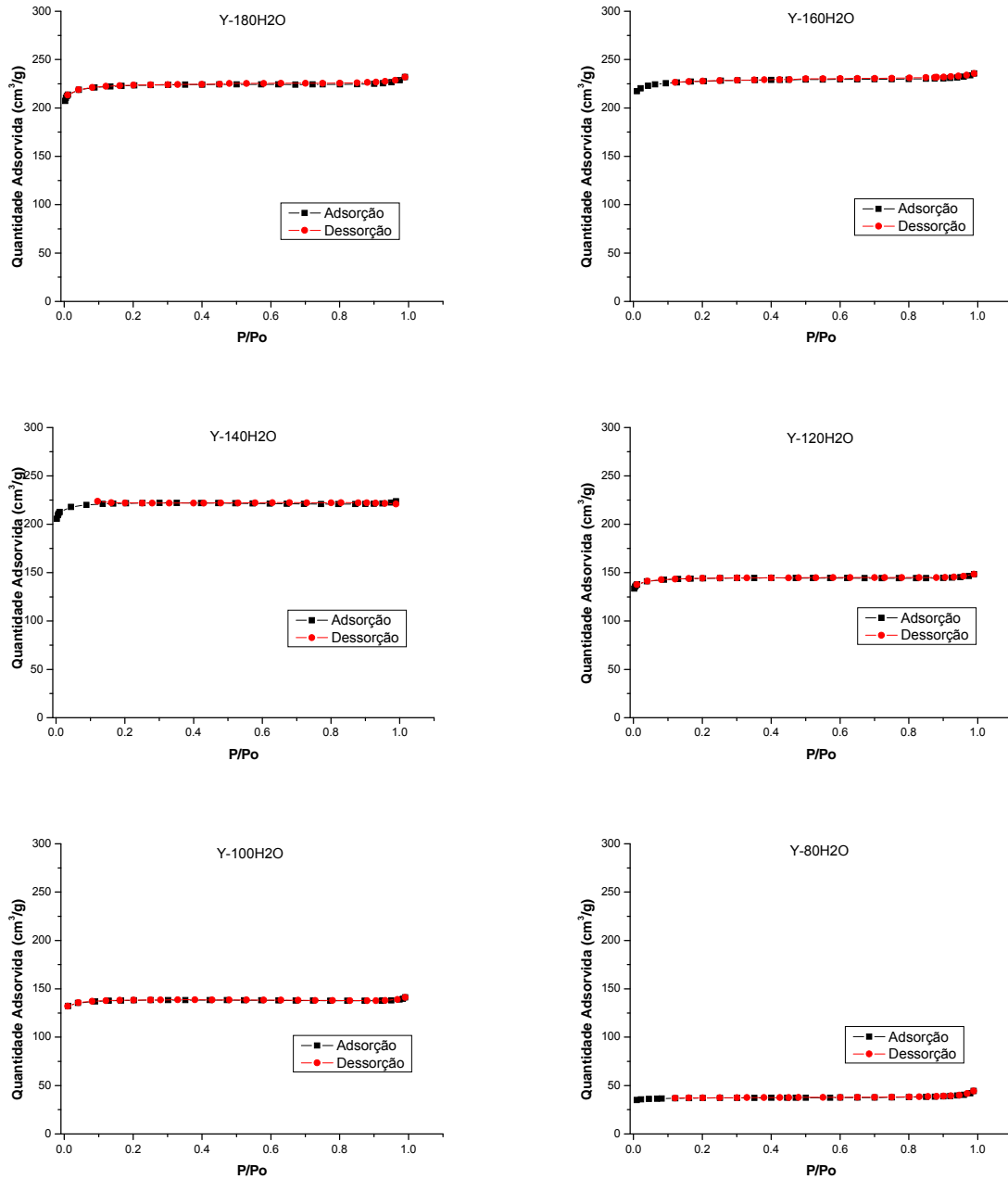
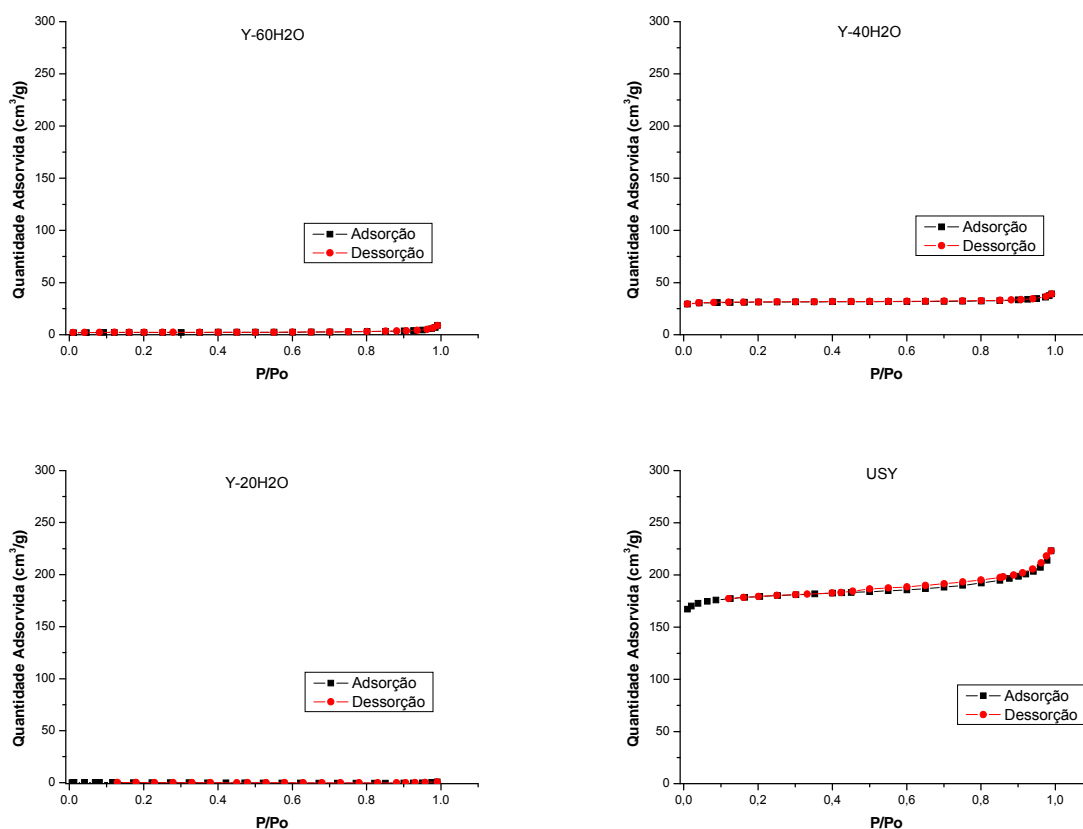


Figura 4.2 – Isotermas de fisissorção de nitrogênio para amostras com diferentes teores de água entre 180 a 20 moles e amostra USY.





**Figura 4.2** – Isotermas de fisissorção de nitrogênio para amostras com diferentes teores de água entre 180 a 20 mols e amostra USY (continuação).

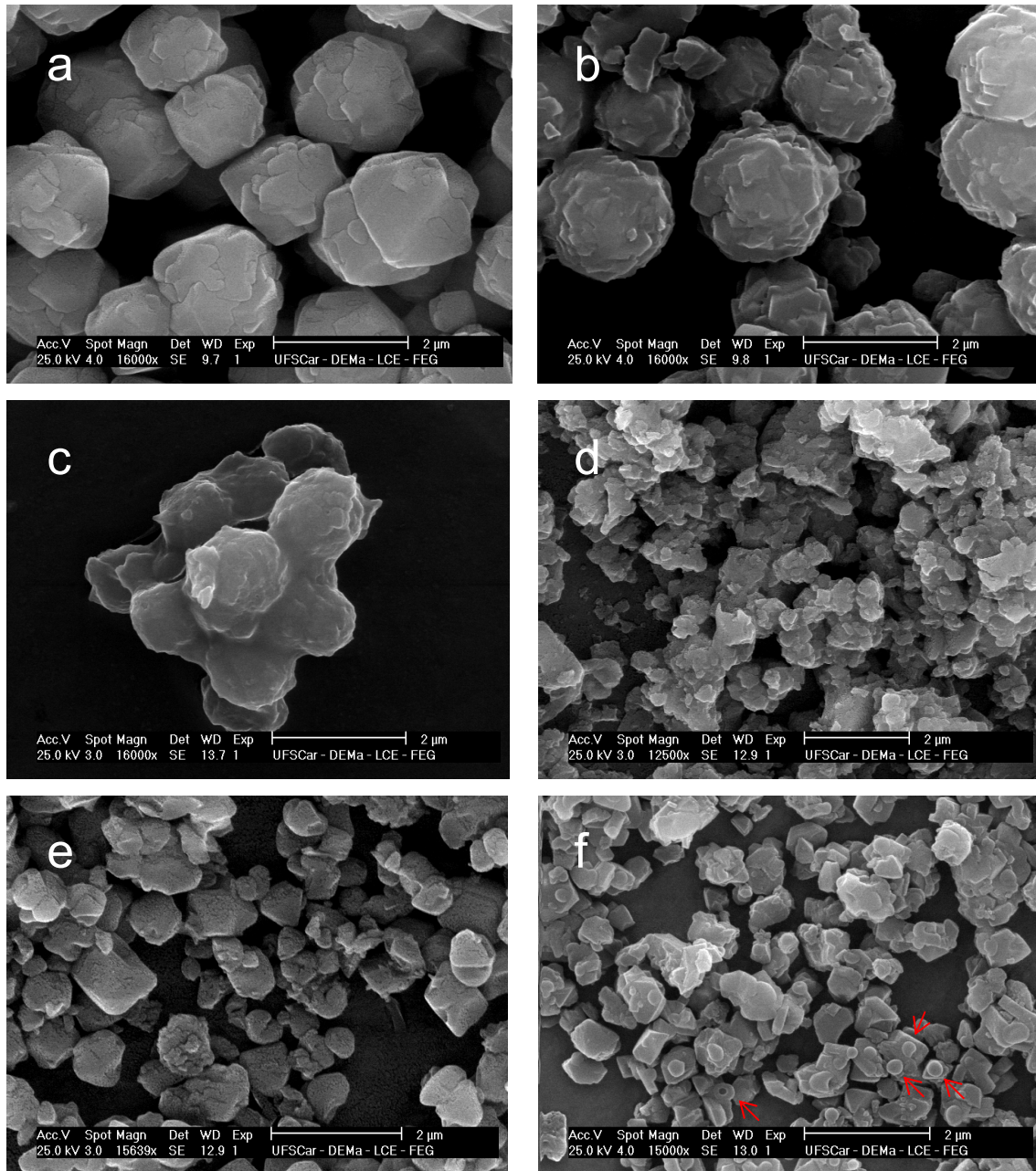
As isotermas apresentadas na Figura 4.2 são do tipo I, típica de materiais microporosos como as zeólitas. A diminuição do teor de água na mistura reacional diminui a capacidade de adsorção das amostras, esse resultado aliado aos valores de volume de microporos apresentados na Tabela 4.1, mostram que a perda de intensidade no difratograma de raios X (Figura 4.1), provavelmente, está relacionada a presença de material ainda não cristalizado.

**Tabela 4.1** – Valores de área externa e volume de microporos para amostras contendo entre 180 e 20 mols de água na mistura reacional.

| <b>Amostra</b>        | <b>Área Externa<br/>(m<sup>2</sup>/g)</b> | <b>Volume de Microporos<br/>(cm<sup>3</sup>/g)</b> | <b>Vmicro (%)</b> |
|-----------------------|---|--|-------------------|
| Y-180H <sub>2</sub> O | 34,45                                     | 0,3301   | 98,3              |
| Y-160H <sub>2</sub> O | 36,84                                     | 0,3358   | 100,0             |
| Y-140H <sub>2</sub> O | 26,91                                     | 0,3310   | 98,5              |
| Y-120H <sub>2</sub> O | 21,07                                     | 0,2135   | 63,5              |
| Y-100H <sub>2</sub> O | 18,53                                     | 0,2054   | 61,2              |
| Y-80H <sub>2</sub> O  | 8,07                                      | 0,0538   | 16,0              |
| Y-60H <sub>2</sub> O  | 1,55                                      | 0,0028   | 0,8               |
| Y-40H <sub>2</sub> O  | 7,85                                      | 0,0449   | 13,4              |
| Y-20H <sub>2</sub> O  | 0   | 0  | 0                 |
| USY                   | 57,91                                     | 0,2518   | 75,0              |

Nota-se que abaixo de 120 mols de água na mistura reacional ocorre uma diminuição no valor do volume de microporos, mostrando que a diminuição da intensidade é referente a material com baixa cristalinidade presente nas amostras. Ao lado disso, os valores de área externa apresentados diminuem com a diminuição do teor de água, reafirmando a idéia de material não cristalizado. Como mostrado por Song et al. (2004) na Figura 2.13, a medida que o tamanho do cristal é diminuído a área externa aumenta, portanto a diminuição da intensidade não parece ser referente a diminuição do tamanho do cristal.

Para algumas amostras dessa série foi realizada Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para verificar a morfologia e tamanho de partícula. As micrografias podem ser vistas na Figura 4.3.



**Figura 4.3** – MEV das amostras Y-160H<sub>2</sub>O (a), Y-100H<sub>2</sub>O (b), Y-80H<sub>2</sub>O (c), Y-60H<sub>2</sub>O (d), Y-40H<sub>2</sub>O (e), USY (f).

As amostras (a), (b) e (c) apresentaram homogeneidade na forma e contornos arredondados, sugerindo que sejam grandes aglomerados de partículas menores. Para as amostras (d), (e) e (f) não se consegue observar morfologia definida, mesmo para amostra USY podem ser observadas partículas esféricas que provavelmente sejam de material não cristalizado. A amostra (a) apresentou diâmetro de partícula da ordem de 1,8 μm e a amostra (b) de 1,9 μm. Uma observação importante foi a aparente rugosidade da superfície que foi obtida quando passamos de 160 para 100 mols de água, isso fortalece a idéia de grandes aglomerados de partículas menores.

O efeito da diluição foi avaliado para maiores quantidades de água, entre 180 e 400 mols na mistura reacional. Os difratogramas de Raios X são mostrados na Figura 4.4.

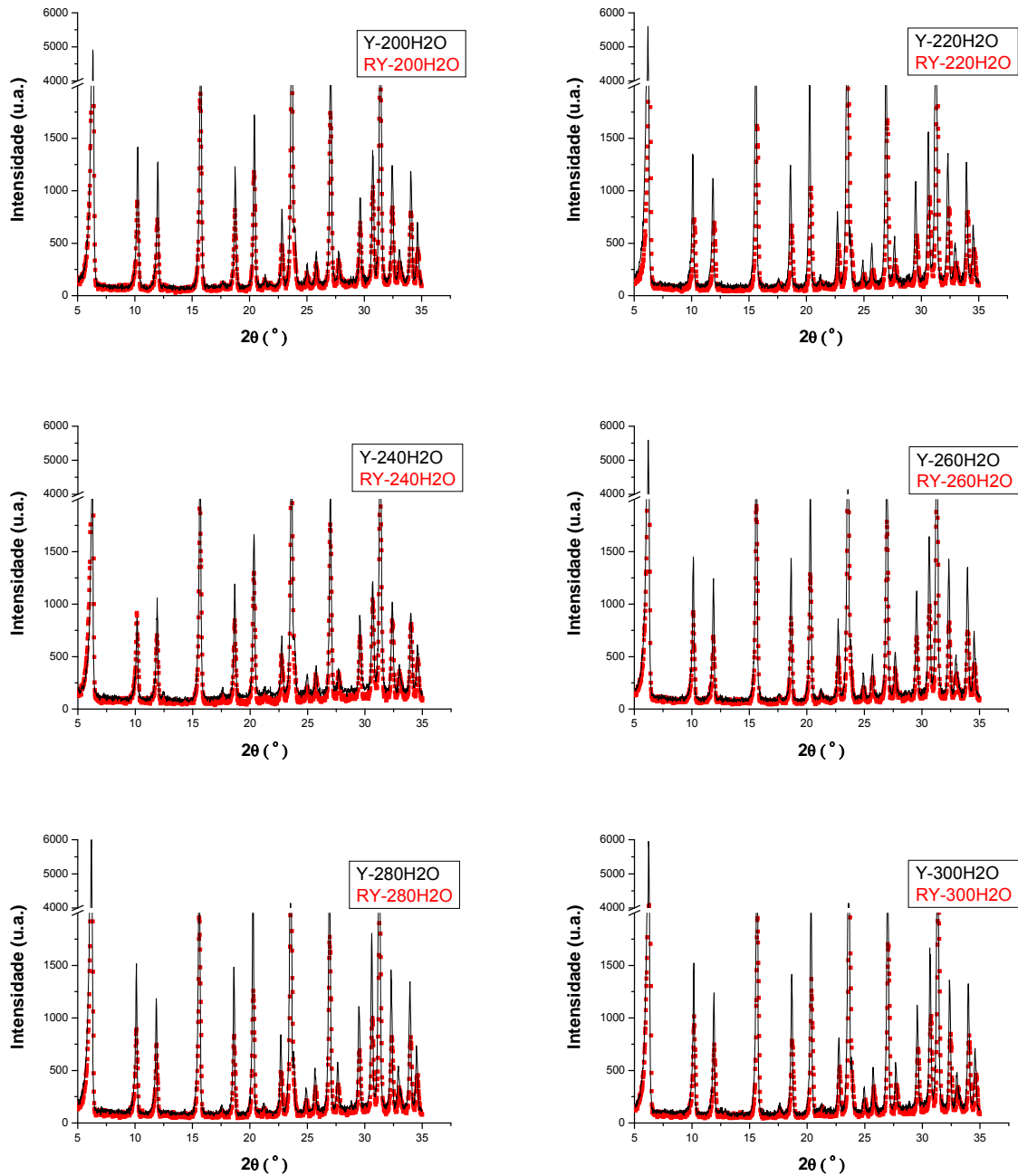
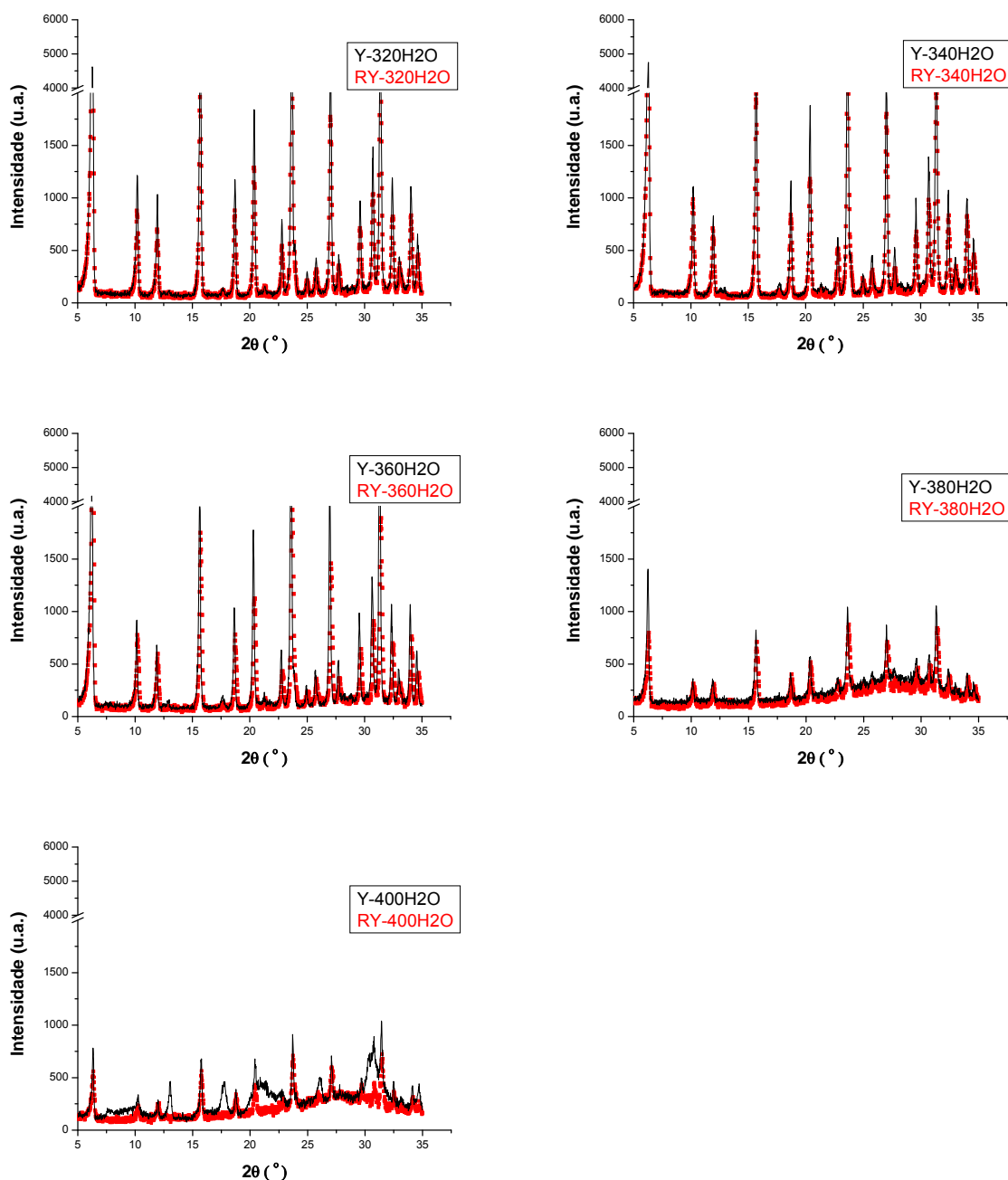


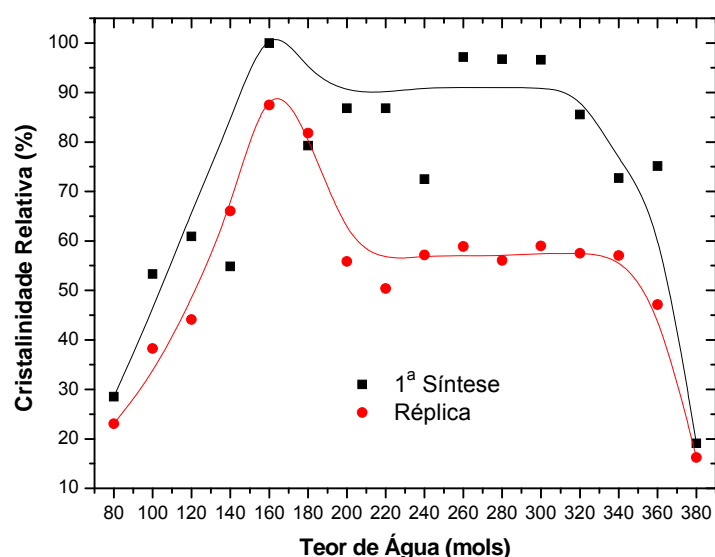
Figura 4.4 – Difratogramas de Raios X para as amostras com teor de água entre 200 e 400 mols.



**Figura 4.4** – Difractogramas de Raios X para as amostras com teor de água entre 200 e 400 mols (continuação).

Todas as amostras apresentam difratograma típico da zeólita faujasita. As intensidades não sofreram grandes variações até 360 mols de água, onde ocorreu uma queda considerável na cristalinidade. As réplicas apresentadas em vermelho mostram que a reprodutibilidade foi satisfatória com diferenças apenas nos valores de intensidade dos picos de difração. Um gráfico de cristalinidade em função do teor de água é mostrado na Figura 4.5. Os valores de cristalinidade relativa foram calculados a partir da Equação 3.2 usando a amostra Y-160H<sub>2</sub>O como padrão, pois

foi a que apresentou maior intensidade do pico em  $2\theta \approx 23^\circ$ , referente ao plano 533. Caso fosse utilizada a amostra USY como padrão teríamos amostras com mais de 100% de cristalinidade. É possível observar que o perfil dos pontos mostrou a mesma tendência apesar das diferenças em cristalinidade, provavelmente relacionadas a preparação e homogeneização da mistura reacional. Com o aumento do teor de água observou-se um aumento na cristalinidade, que chegou a um máximo na amostra Y-160H<sub>2</sub>O, entre 200 e 340 mols os valores permanecem praticamente constantes e caem bruscamente após 360 mols de água.



**Figura 4.5** – Cristalinidade Relativa em função do teor de água na mistura reacional.

Para a série de amostra que contém entre 200 e 400 mols de água foram realizadas medidas de fisissorção de nitrogênio para verificar o efeito da água nas propriedades texturais dos diferentes materiais e assim verificar se a perda de cristalinidade é referente a precursores não cristalizados ou a diminuição do tamanho do cristal. As isotermas de fisissorção estão apresentadas na Figura 4.6.

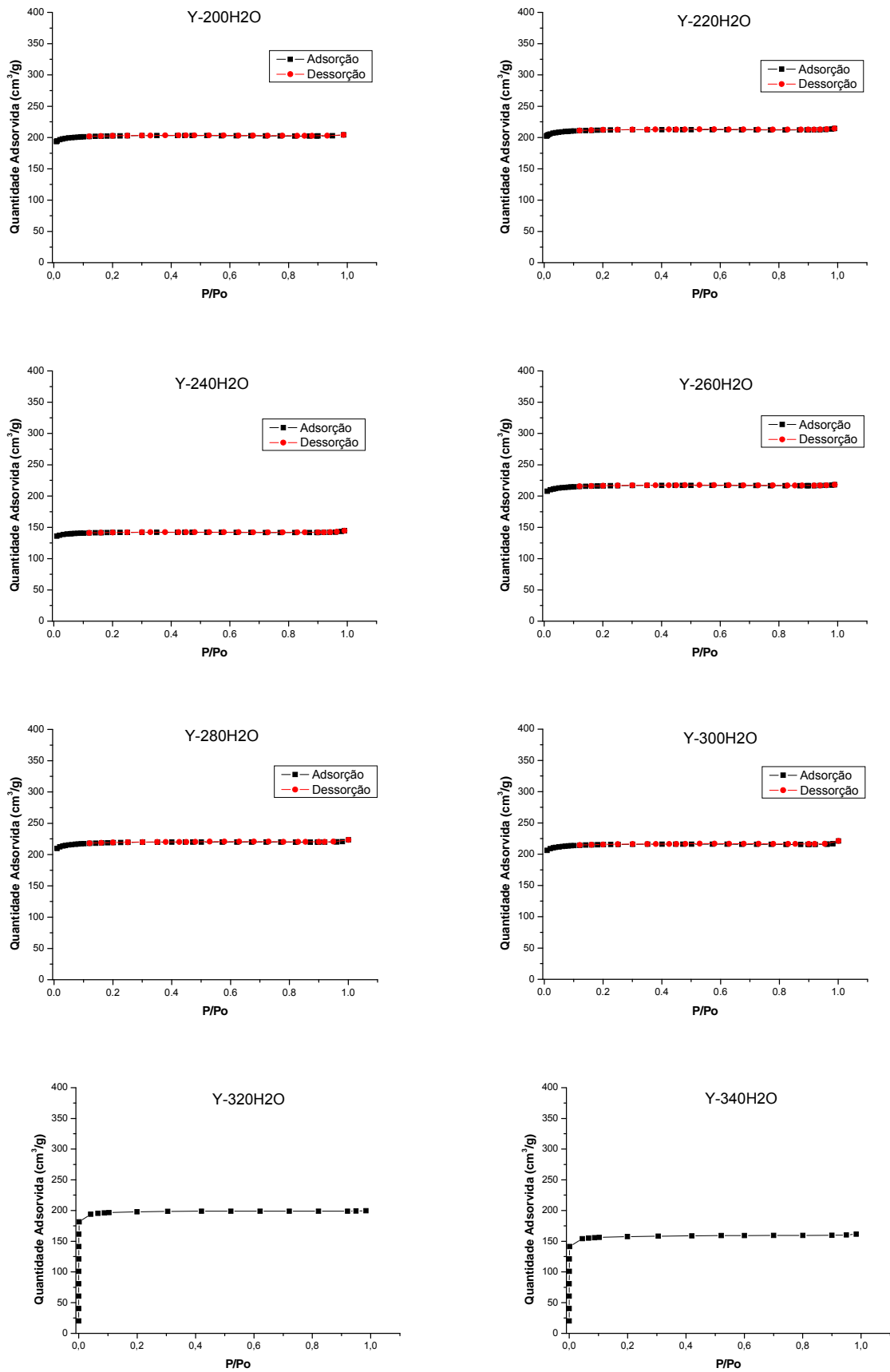
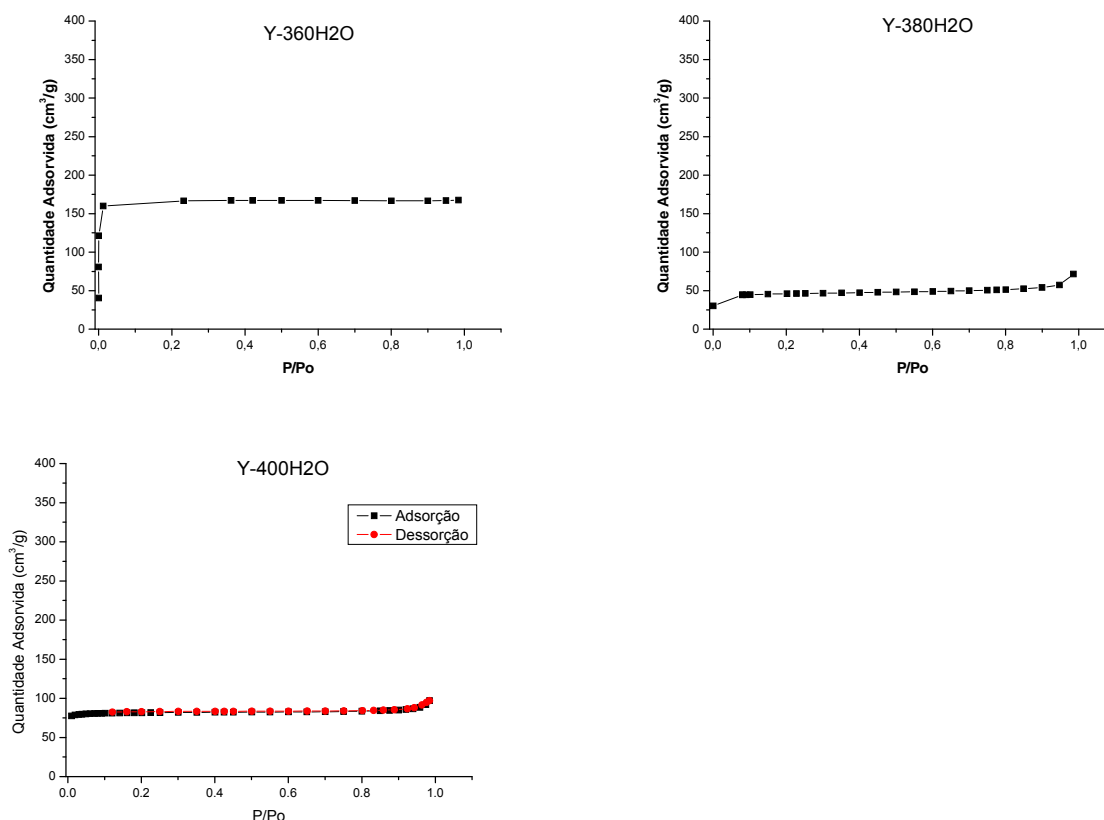


Figura 4.6 – Isothermas de fisissorção para amostras contendo entre 200 e 400 mols de água.



**Figura 4.6** – Isotermas de fisissorção para amostras contendo entre 200 e 400 mols de água (continuação).

As isotermas apresentam perfil do tipo I, característica de materiais microporosos. Entre 200 e 320 mols de água as isotermas apresentam capacidades de adsorção semelhantes, exceto a amostra Y-240H2O que apresentou capacidade de adsorção inferior. Esse resultado está em acordo com a difração de Raios X, volume de microporos e área externa, onde essa amostra também apresentou uma perda na cristalinidade. Os resultados de volume de microporos e área externa estão apresentados na Tabela 4.2.

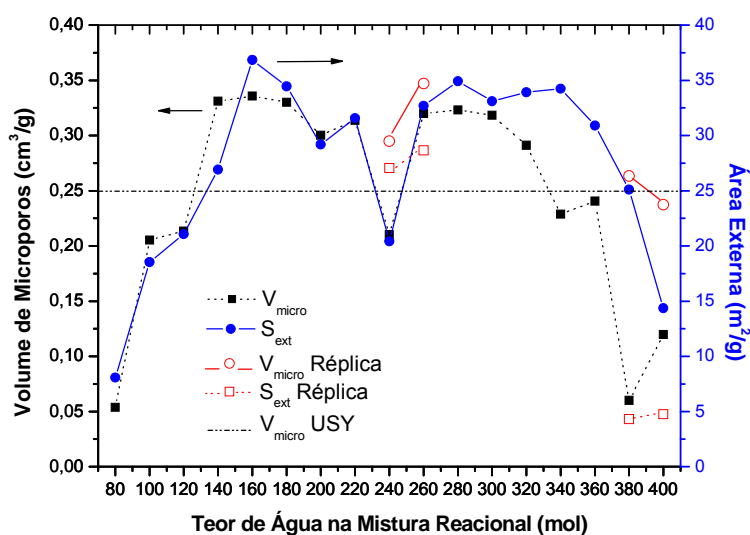
Pelos resultados das réplicas a síntese se mostra bastante reprodutível e foi possível observar que para amostra Y-240H2O ocorreu algum problema experimental durante a síntese da primeira amostra, pois os valores de volume de microporos e área externa obtidos para a sua réplica parecem estar mais condizentes com a tendência das demais amostras. Esse resultado pode ser visto no gráfico dos valores de área externa e volume de microporos, de toda a série de amostras, em função do teor de água (Figura 4.7).



**Tabela 4.2** – Resultados de volume de microporos e área externa para as amostras contendo entre 200 e 400 mols de água na mistura reacional.

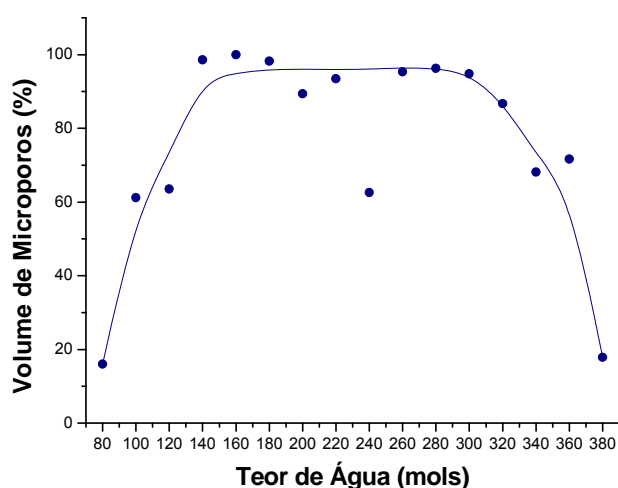
| Amostra  | Área Externa (m <sup>2</sup> /g) | Volume de Microporos (cm <sup>3</sup> /g) | Vmicro (%) |
|----------|----------------------------------|---|------------|
| Y-200H2O | 29,18                            | 0,3003                                    | 89,4       |
| Y-220H2O | 31,58                            | 0,3138                                    | 93,4       |
| Y-240H2O | 20,42 (29,48)*                   | 0,2101 (0,2705)*                          | 62,5       |
| Y-260H2O | 32,69 (34,70)*                   | 0,3200 (0,2864)*                          | 95,2       |
| Y-280H2O | 34,91                            | 0,3233                                    | 96,3       |
| Y-300H2O | 33,11                            | 0,3183                                    | 94,8       |
| Y-320H2O | 33,92                            | 0,2912                                    | 86,7       |
| Y-340H2O | 34,23                            | 0,2288                                    | 68,1       |
| Y-360H2O | 30,89                            | 0,2407                                    | 71,6       |
| Y-380H2O | 25,09 (26,32)*                   | 0,0600 (0,0432)*                          | 17,9       |
| Y-400H2O | 14,35 (23,73)*                   | 0,1198 (0,0476)*                          | 35,7       |

\* Os valores entre parênteses são referentes a réplica dessas amostras.



**Figura 4.7** – Volume de microporos e área externa em função do teor de água, em vermelho são os valores obtidos para as réplicas das respectivas amostras.

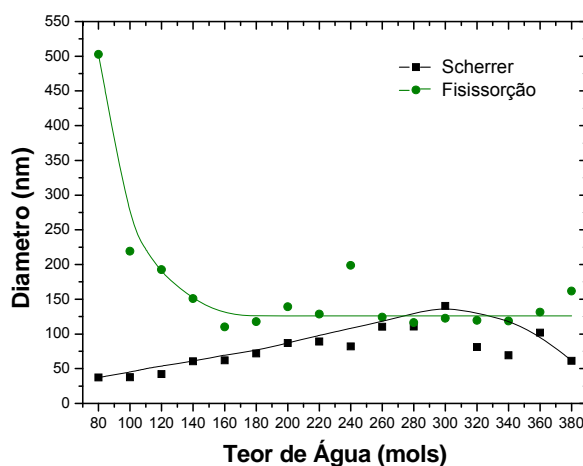
Os valores de volume de microporos foram utilizados na Equação 3.3 para a obtenção do % de porosidade relativo. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.8.



**Figura 4.8** – Percentual de microporos para diferentes teores de água na mistura reacional.

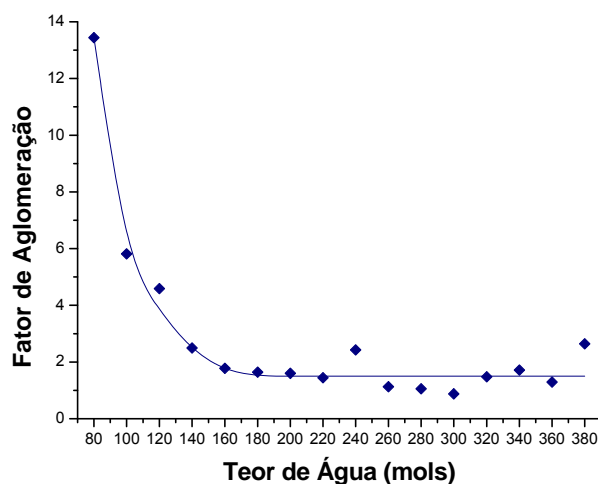
O resultado foi semelhante ao obtido na Figura 4.5, o maior percentual foi obtido para a amostra Y-160H<sub>2</sub>O, a partir de 300 mols ocorre um decréscimo gradativo até 380 mols de água. Assim, o volume de microporos relativo pode ser utilizado como uma medida de cristalinidade dos materiais sintetizados.

A partir das difrações de Raios X, foi usada a equação de Scherrer (Eq. 3.1) para a determinação de tamanho de cristalito das amostras sintetizadas com diferentes teores de água. Essa medida foi realizada com o intuito de se obter um parâmetro a mais para discernir dentre as amostras, quais seriam as mais promissoras. Utilizou-se ainda a equação 3.4 (Item 3.2.3) para a determinação de tamanho de partícula, os resultados estão apresentados na Figura 4.9.



**Figura 4.9** – Diâmetro de partícula (fisissorção) e de domínio cristalográfico (Scherrer) para diferentes teores de água.

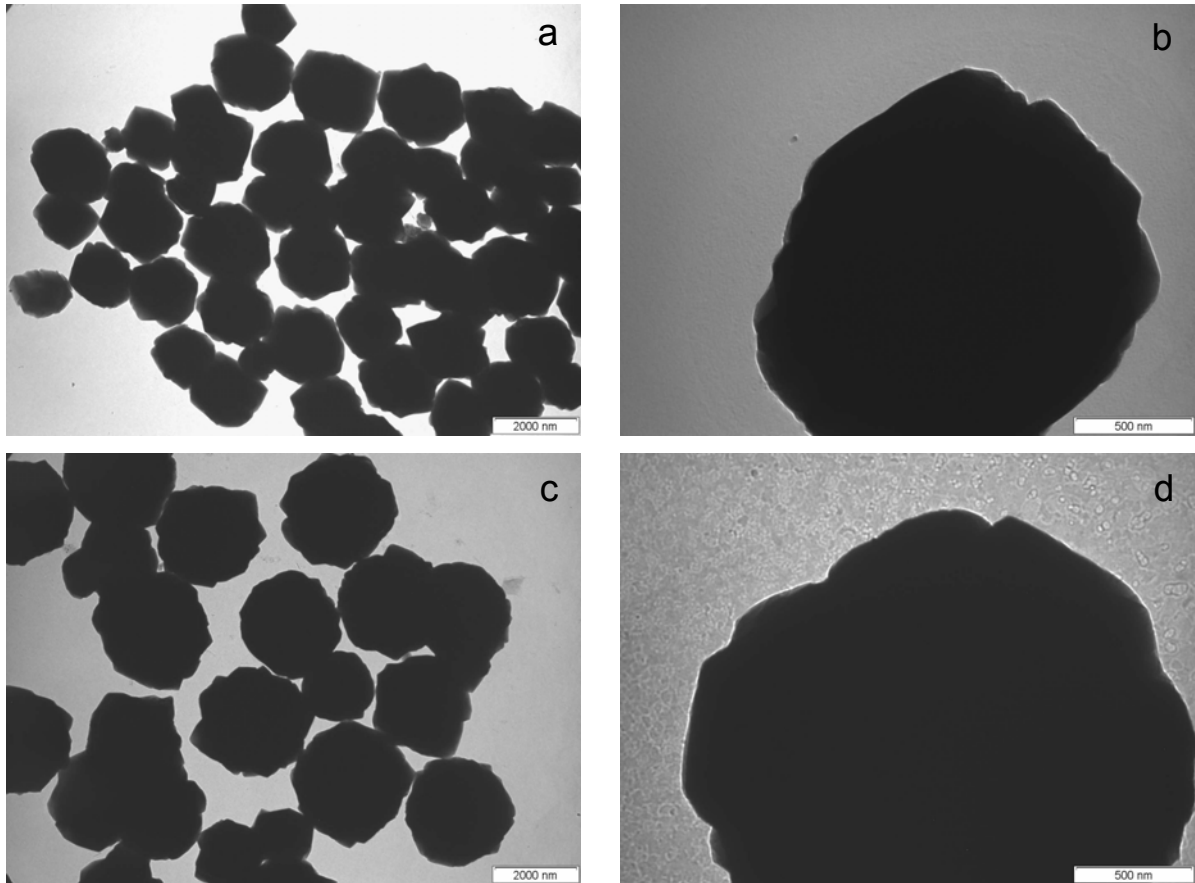
O aumento da quantidade de água entre 80 e 300 mols resultou em um gradativo aumento nos valores obtidos pela equação de Scherrer. O resultado inverso foi observado para os valores obtidos pela fisissorção, entre 80 e 160 mols o diâmetro diminuiu com o aumento do teor de água e permaneceu praticamente constante para quantidades maiores de água, exceto para 240 mols. Após 300 mols os resultados obtidos com a equação de Scherrer mostraram uma diminuição no diâmetro chegando a valores em torno de 60 nm. O quociente entre os valores do diâmetro estimado pela fisissorção e pela equação de Scherrer obteve-se o fator de aglomeração (Figura 4.10). Esse fator pode dar indícios sobre as características do material sintetizado; um fator com valor em torno de 1 (um) sugere que o tamanho estimado pela equação de Scherrer (cristalito) é igual ao obtido pela fisissorção (partícula) e assim, menos aglomerado. Para as duas formas de cálculo, o diâmetro para a maior parte das amostras ficou abaixo de 150 nm, mas, foram observados por microscopia eletrônica de varredura grandes partículas com formas esféricas da ordem de 2  $\mu\text{m}$ . Diante disso, foi realizada microscopia eletrônica de transmissão (MET) para verificar a presença de partículas menores nesses grandes aglomerados, as micrografias podem ser vistas na Figura 4.11.



**Figura 4.10** – Fator de aglomeração para diferentes teores de água.

Apesar de as amostras terem permanecido por 60 minutos em banho ultrassônico antes de serem depositadas no porta amostra, observou-se que a coesão entre as partículas do aglomerado mostrou-se bastante efetiva. O aglomerado parece apresentar elevada espessura, fato esse que dificultou a

passagem dos elétrons pelas amostras, impossibilitando que pudessem ser observadas partes menores que compõem a partícula.



**Figura 4.11** – MET das amostras Y-160H<sub>2</sub>O (a-b) e Y-140H<sub>2</sub>O (c-d) em diferentes ampliações.

Os rendimentos de toda a série de amostras com variação do teor de água são apresentados a seguir (Figura 4.12). O aumento da quantidade de água provocou a diminuição do rendimento em base úmida, de certa forma isso era esperado, visto que a quantidade de sólido adicionado inicialmente diminuiu em detrimento do aumento do teor de água. Quando não é considerada água no cálculo (Base Seca), os rendimentos permanecem praticamente constantes, com a maior parte dos valores entre 35 e 40 %.

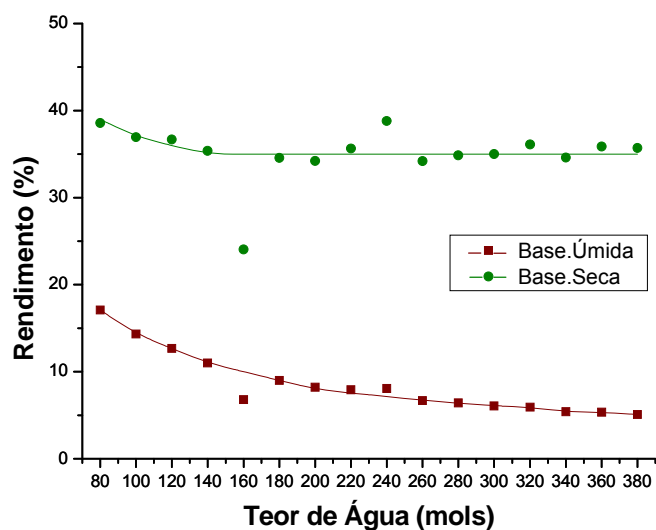


Figura 4.12 – Rendimento para diferentes teores de água na mistura reacional.

A verificação da influência de um tempo menor de cristalização foi realizada para amostras contendo entre 200 e 400 mols de água, o intuito desse estudo é de não submeter às amostras a tempos longos e desnecessários de cristalização que possam favorecer o crescimento dos cristais. Os difratogramas de Raios X são apresentados na Figura 4.13.

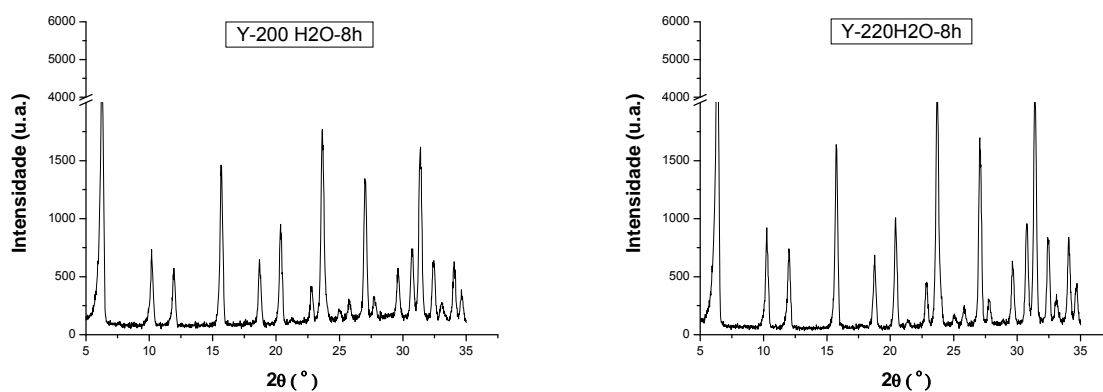
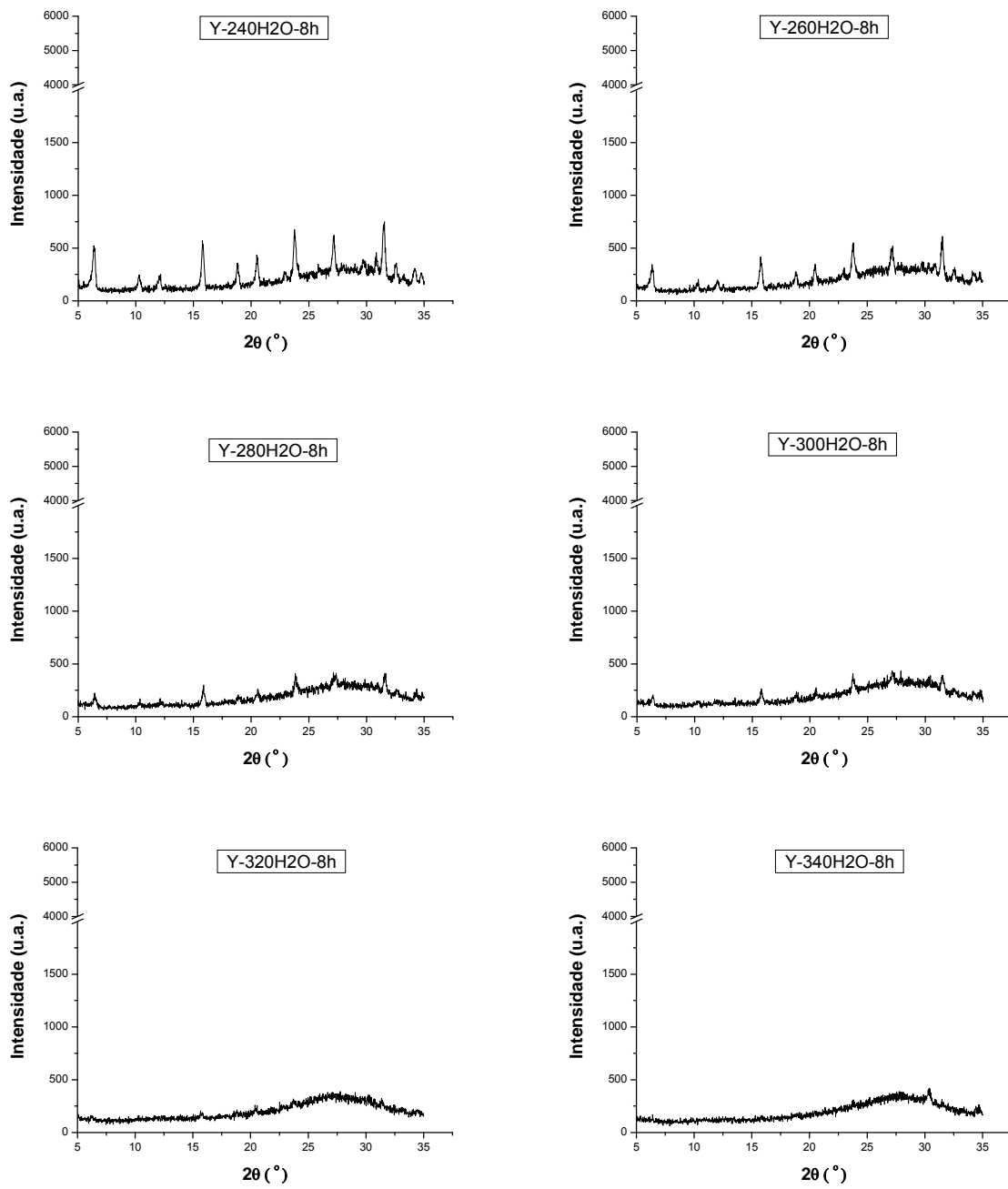
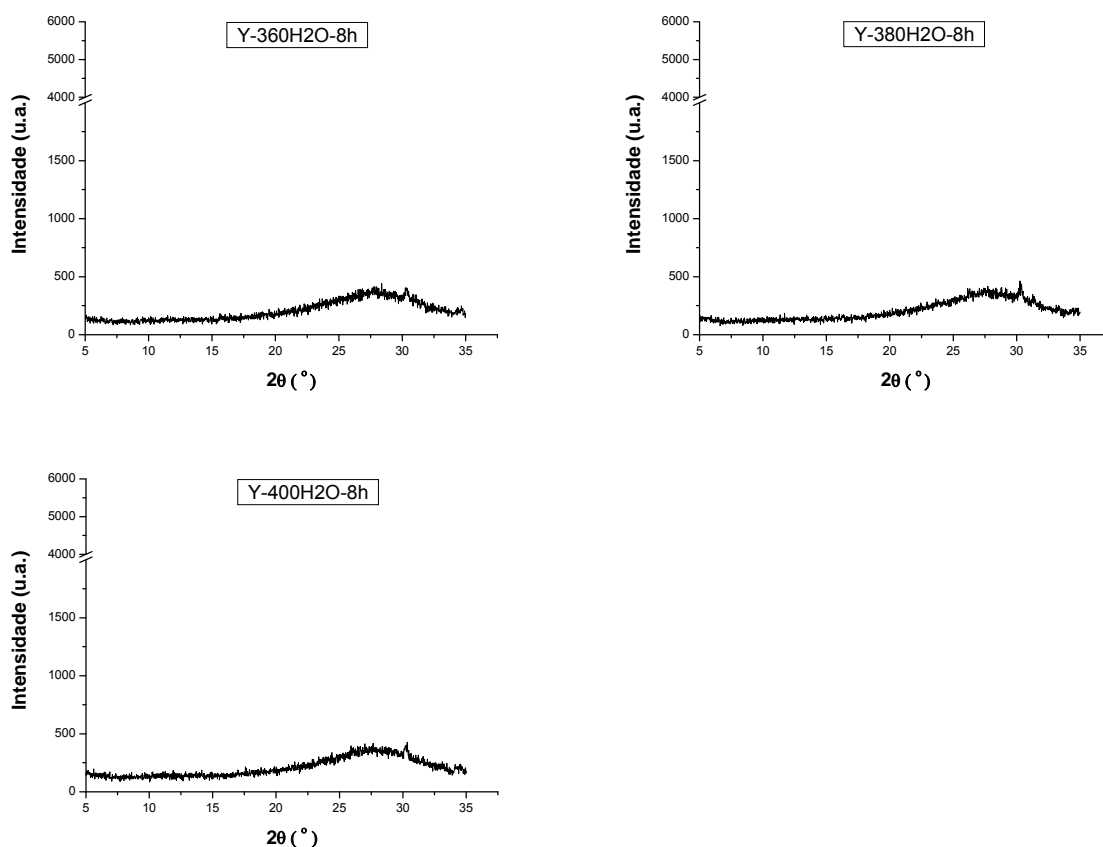


Figura 4.13 – Difratogramas para diferentes teores de água submetidos a tratamento hidrotérmico por 8h.



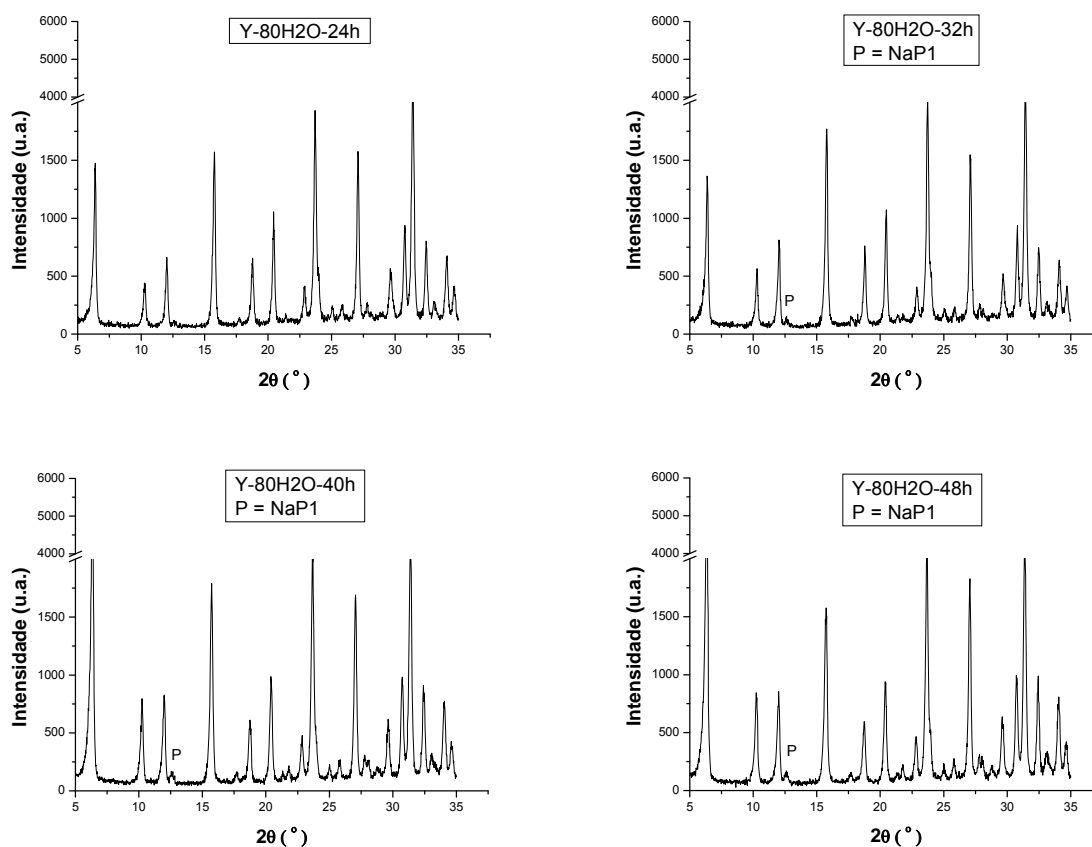
**Figura 4.13** – Difratomogramas para diferentes teores de água submetidos a tratamento hidrotérmico por 8h (continuação).



**Figura 4.13** – Difractogramas para diferentes teores de água submetidos a tratamento hidrotérmico por 8h (continuação).

Pode-se observar que, após 220 mols ocorreu uma perda considerável de intensidade para as amostras com maior teor de água. Acima de 300 mols não são mais observados picos de difração, indicando que o material apresenta baixa cristalinidade. Em 24 h de tratamento hidrotérmico a perda de cristalinidade se iniciou em 340 mols de água e nesse experimento a perda ocorreu a partir de 240 mols, isso indica que o teor de água afetou a cristalização do material.

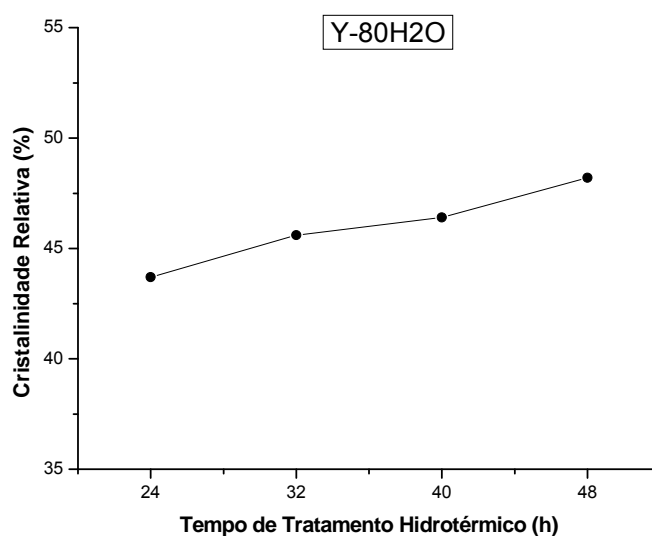
Para as amostras Y-80H2O e Y-380H2O foi realizada uma variação no tempo de tratamento hidrotérmico de forma mais sistemática. Essas duas amostras foram escolhidas por terem apresentado resultados semelhantes de cristalinidade (Figura 4.1 e 4.4) e diâmetro de cristalito calculado pela equação de Scherrer. Os difractogramas da amostra Y-80H2O podem ser vistos na Figura 4.14.



**Figura 4.14** – Difratogramas das amostras com 80 mols de água na mistura reacional em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.

O aumento do tempo de tratamento hidrotérmico proporcionou maior cristalinidade ao material, visto que os picos de difração tornaram-se mais intensos. Um gráfico de cristalinidade relativa para os diferentes tempos de tratamento hidrotérmico é apresentado a seguir (Figura 4.15).





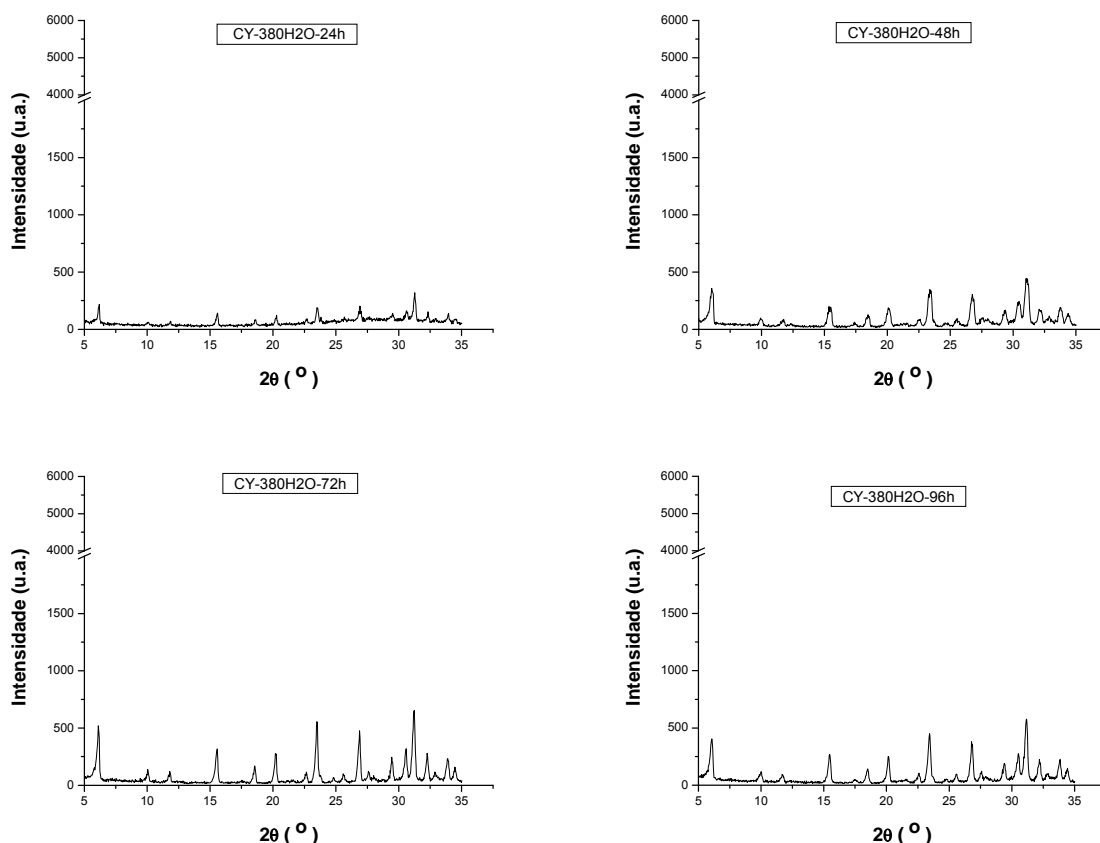
**Figura 4.15** – Cristalinidade Relativa em função do tempo de tratamento hidrotérmico.

Como mostrado na Figura 4.15, maiores tempos de tratamento proporcionaram maior cristalinidade ao material, indicando que a menor quantidade de água dificultou a cristalização da zeólita. Ao lado disso, um maior tempo de tratamento hidrotérmico proporcionou o início da transformação da fase FAU para GIS (zeólita NaP1). Assim, longos tempos de cristalização não são interessantes nessas condições de síntese.

Para amostra Y-380H<sub>2</sub>O, os picos de difração aumentaram de intensidade para maiores tempos de cristalização. Até 72 h observa-se o crescimento gradativo, em 96 h não são observadas mudanças significativas, mostrando a estabilização da cristalização do material. Os difratogramas para diferentes tempos de tratamento hidrotérmico são mostrados na Figura 4.16.

De uma maneira geral, todos os resultados apresentados mostram que a quantidade de água na mistura reacional influencia na cinética de cristalização. O aumento do teor de água acima de 340 mols resultou em um decréscimo na cristalinidade, os resultados de fisissorção mostraram baixos valores de volume de microporos e área externa, sugerindo a presença de material ainda não cristalizado. O aumento do tempo de tratamento hidrotérmico para amostra Y-380H<sub>2</sub>O intensificou os picos de difração, mostrando um aumento na cristalinidade do material. O resultado de fisissorção de nitrogênio para amostra Y-380H<sub>2</sub>O-72h foi 33 m<sup>2</sup>/g de área externa e 0,28 cm<sup>3</sup>/g de volume de microporos, esses resultados são comparáveis a amostra Y-180H<sub>2</sub>O, confirmando que a diluição do sistema aumentou

o tempo de indução necessário para o início da cristalização e que não houve aumento nos valores de área externa como é observado em nanocristais. Na Tabela 4.3 podem ser vistos os valores de área externa, volume de microporos, microporosidade e cristalinidade relativa para amostras com diferentes teores de água na mistura reacional.



**Figura 4.16** – Difratogramas das amostras com 380 mols de água na mistura reacional em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.

Esses resultados estão de acordo com os relatados por Uguina et al. (1995) e Ding e Zheng (2007). Na mistura diluída tem-se menor saturação, e assim uma menor quantidade de núcleos pode ser formada aumentando o tempo de cristalização. Esse efeito é explicado pela limitação do transporte de espécies para a superfície dos núcleos que posteriormente formarão o cristal. Sabendo que os processos de nucleação e crescimento se desenvolvem a partir da adição de espécies de baixo peso molecular (CUNDY e COX, 2005), as dificuldades de transporte da fase líquida para a fase sólida impostas pela diluição afetam a cinética de formação da zeólita.

**Tabela 4.3** – Resultados de área externa, volume de microporos, percentual de volume de microporos e cristalinidade relativa para as amostras da série de variação do teor de água.

| Amostra  | Área Externa (m <sup>2</sup> /g) | VOLUME de Microporos (cm <sup>3</sup> /g) | Vmicro (%) | Cristalinidade Relativa (%) |
|----------|----------------------------------|---|------------|-----------------------------|
| Y-80H2O  | 8,07                             | 0,0538                                    | 16,01      | 28,5                        |
| Y-100H2O | 18,53                            | 0,2054                                    | 61,17      | 53,3                        |
| Y-120H2O | 21,07                            | 0,2135                                    | 63,56      | 60,9                        |
| Y-140H2O | 26,91                            | 0,3310                                    | 98,55      | 54,8                        |
| Y-160H2O | 36,84                            | 0,3358                                    | 100,00     | 100,0                       |
| Y-180H2O | 34,45                            | 0,3301                                    | 98,28      | 79,2                        |
| Y-200H2O | 29,18                            | 0,3003                                    | 89,42      | 86,8                        |
| Y-220H2O | 31,58                            | 0,3138                                    | 93,44      | 86,8                        |
| Y-240H2O | 20,42 (29,48)*                   | 0,2101 (0,2705)*                          | 62,56      | 72,5                        |
| Y-260H2O | 32,69 (34,70)*                   | 0,3200 (0,2864)*                          | 95,25      | 97,2                        |
| Y-280H2O | 34,91                            | 0,3233                                    | 96,28      | 96,7                        |
| Y-300H2O | 33,11                            | 0,3183                                    | 94,79      | 96,6                        |
| Y-320H2O | 33,92                            | 0,2912                                    | 86,71      | 85,5                        |
| Y-340H2O | 34,23                            | 0,2288                                    | 68,13      | 72,7                        |
| Y-360H2O | 30,89                            | 0,2407                                    | 71,66      | 75,1                        |
| Y-380H2O | 25,09 (26,32)*                   | 0,0600 (0,0432)*                          | 17,87      | 19,1                        |

\* Os valores entre parênteses são referentes a réplica dessas amostras.

Em quantidades menores de água são observadas diminuições na cristalinidade do material, como visto para amostra Y-80H2O. Os resultados de fisissorção indicaram que o material possui baixa porosidade e área externa diminuta, mostrando que existem precursores ainda não transformados em produto zeolítico. O aumento do tempo de tratamento hidrotérmico para amostra Y-80H2O proporcionou maior cristalinidade ao produto, sendo necessário o resultado de fisissorção para verificar se houve aumento na área externa e no volume de microporos. Segundo os resultados obtidos por Brar et al. (2001), misturas reacionais com menor teor de água produziram cristais com menor tamanho. O autor relatou que a menor quantidade de água aumentou a supersaturação que favoreceu o aumento das taxas de nucleação, assim uma maior quantidade de núcleos formou cristais com tamanho menor.

O efeito esperado com a diluição da mistura reacional era a separação dos núcleos, evitando assim a agregação, que poderia resultar no intercrescimento dos cristais ou coalescência dos núcleos primários em núcleos maiores, que levariam a formação de grandes cristais. Entretanto, como após a preparação da mistura reacional, esta era levada a cristalização em temperatura elevada, o efeito térmico favorece fortemente a formação dos cristais sendo a estabilização dos núcleos prejudicada. Assim, a diluição acaba agindo negativamente no transporte das espécies antes da completa formação do núcleo estável e viável a cristalização. Como não houve tempo necessário para que a nucleação ocorresse efetivamente, a maior quantidade de água dificultou a formação do material, sendo preciso um tempo maior para a completa cristalização.

De uma forma indireta a diminuição da quantidade de água afetou a alcalinidade da mistura reacional, pois a razão  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  não foi mantida constante durante a variação do teor de água. Para a mistura reacional da amostra Y-20H<sub>2</sub>O as quantidade de água e hidróxido de sódio produzem uma solução com concentração em torno de 25 mol/L. Ocanto et al. (2008) usando soluções concentradas de NaOH (até 16 mol/L) e zeólita X como fonte de sílica e alumina obteve zeólitas do tipo sodalita e cancrinita. A elevada concentração de NaOH obtida de forma indireta pela diminuição do teor de água pode ser responsável pela formação da fase cancrinita identificada na amostra Y-20H<sub>2</sub>O.

## 4.2 CURVA DE CRISTALIZAÇÃO

Foi realizada uma curva de cristalização para a determinação do tempo ótimo de cristalização da mistura reacional contendo 180 mols de água e assim poder interromper a reação sem favorecer o crescimento dos cristais. Os difratogramas de Raios X são apresentados na Figura 4.17.

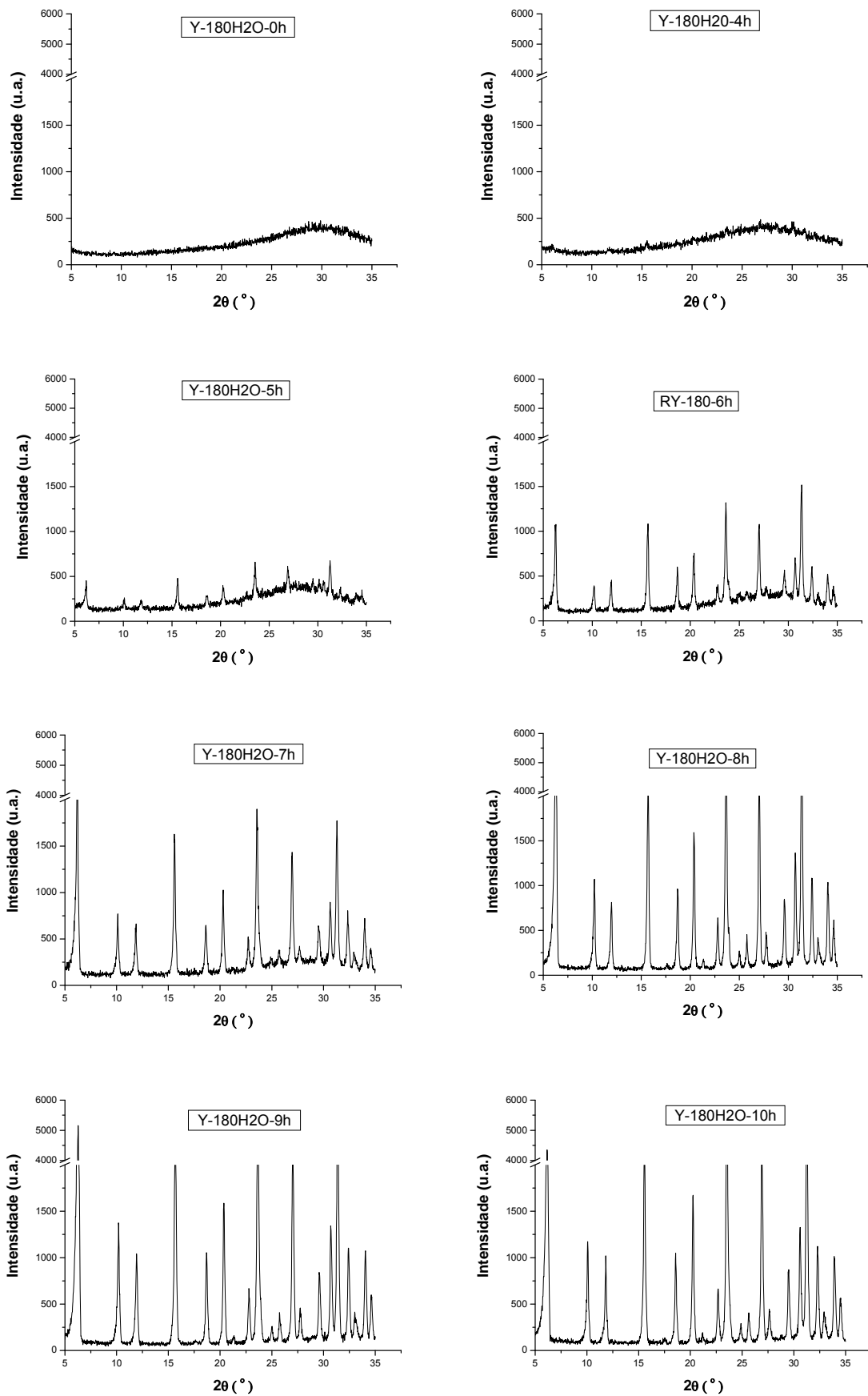
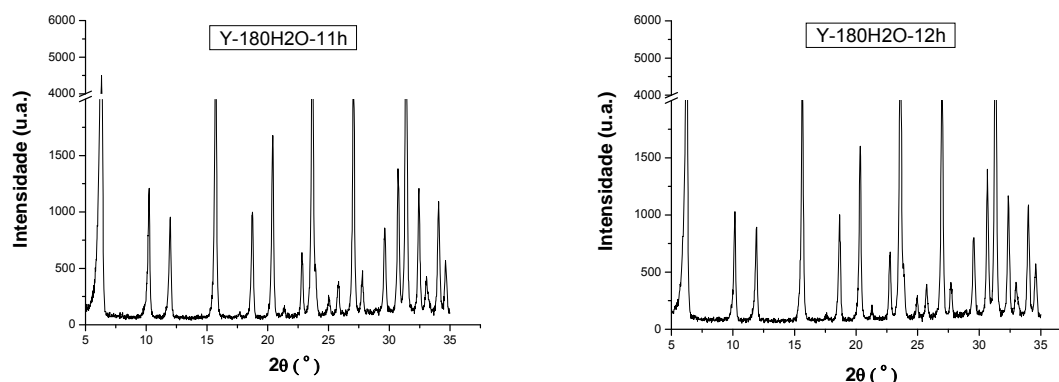
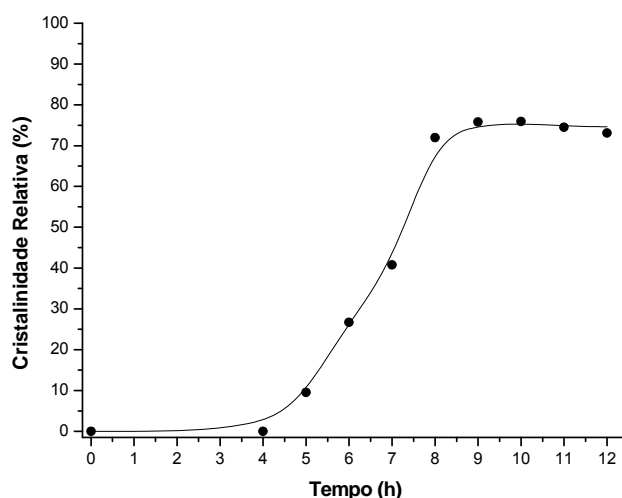


Figura 4.17 – Difratoogramas de Raios X da curva de cristalização da amostra Y-180H<sub>2</sub>O.



**Figura 4.17** – Difratogramas de Raios X da curva de cristalização da amostra Y-180H<sub>2</sub>O (continuação).

O aumento do tempo de tratamento hidrotérmico favoreceu a cristalização do material, observado pela intensificação dos picos de difração. O gráfico de cristalinidade relativa em função do tempo pode ser visto na Figura 4.18.

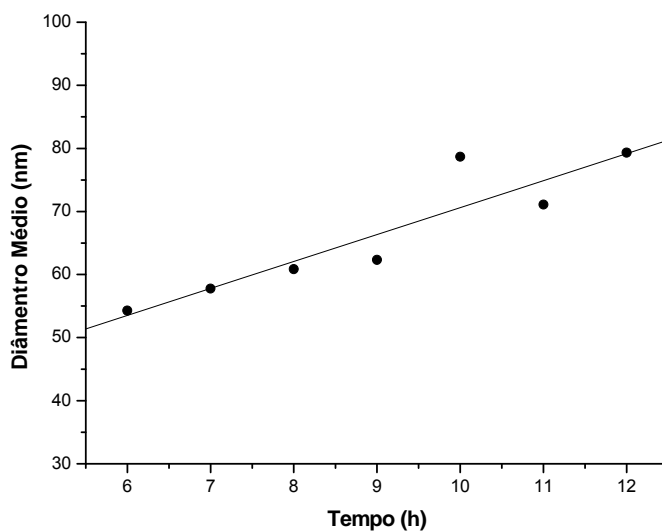


**Figura 4.18** – Curva de cristalização obtida a partir dos resultados de difração da Figura 4.17.

Foi obtida uma típica curva de cristalização, na forma de “S”, bem característica da cristalização de zeólitas. Depois de um período de indução a cristalização foi iniciada e a cristalinidade do material cresceu rapidamente, sendo alcançado o equilíbrio com 8 h de cristalização a 100 °C. É conveniente trabalhar em tempos de tratamento hidrotérmico abaixo desse valor para que sejam mais visíveis as influências dos outros parâmetros e também para não favorecer o crescimento

dos cristais. Com esse resultado podemos diminuir em 3 vezes o tempo que vinha sendo gasto para a síntese da zeólita FAU.

Um gráfico de diâmetro médio calculado pela equação de Scherrer em função do tempo foi obtido e está apresentado na Figura 4.19.

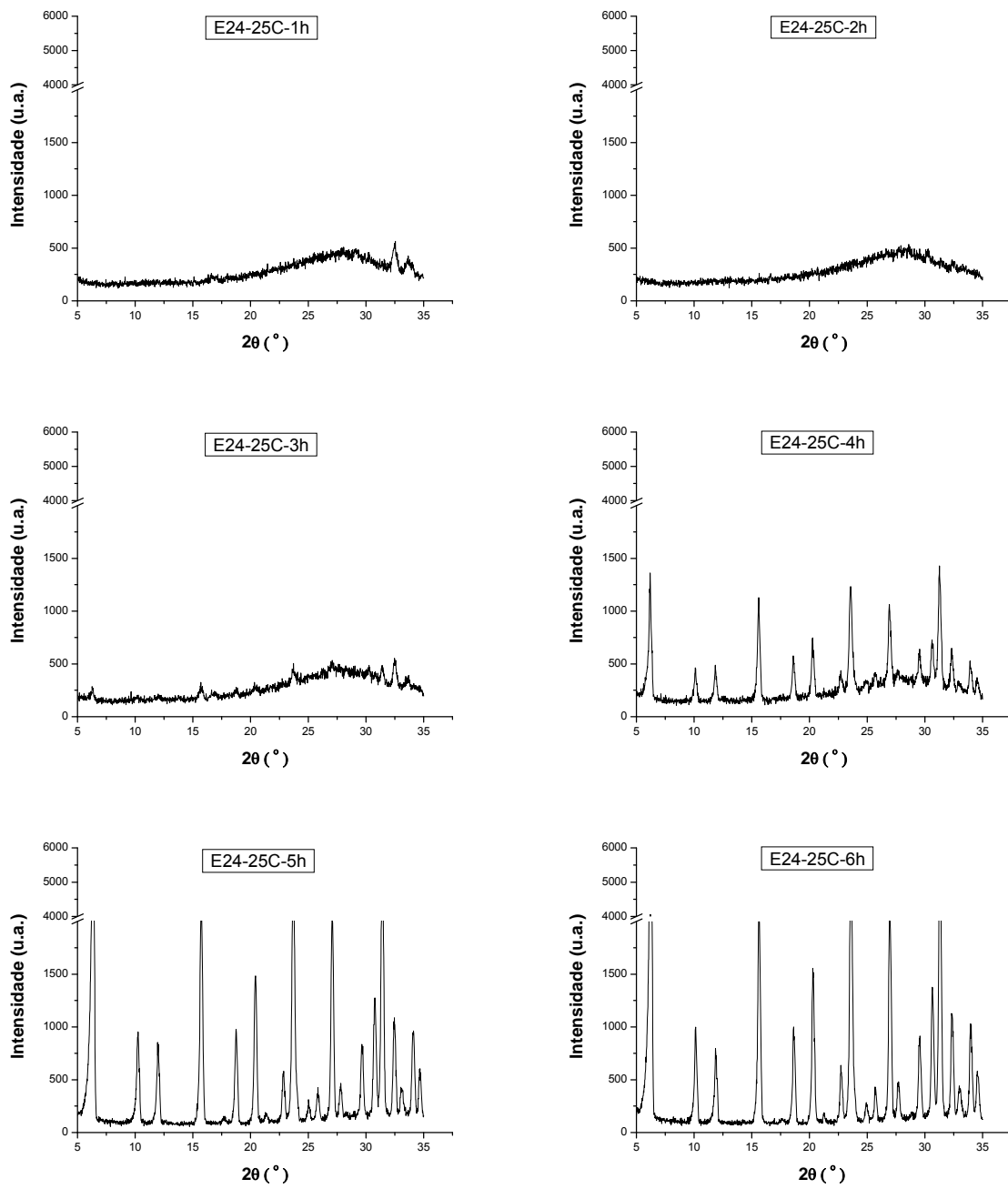


**Figura 4.19** – Diâmetro médio em função do tempo de cristalização (Equação de Scherrer).

O crescimento em função do tempo apresentou um comportamento linear, estando em acordo com os trabalhos de Zhdanov et al. (1990). É possível observar que o tamanho do cristalito medido pela equação de Scherrer aumentou com o tempo, o que mostrou que não são interessantes longos tempos de cristalização para a síntese de nanocristais.

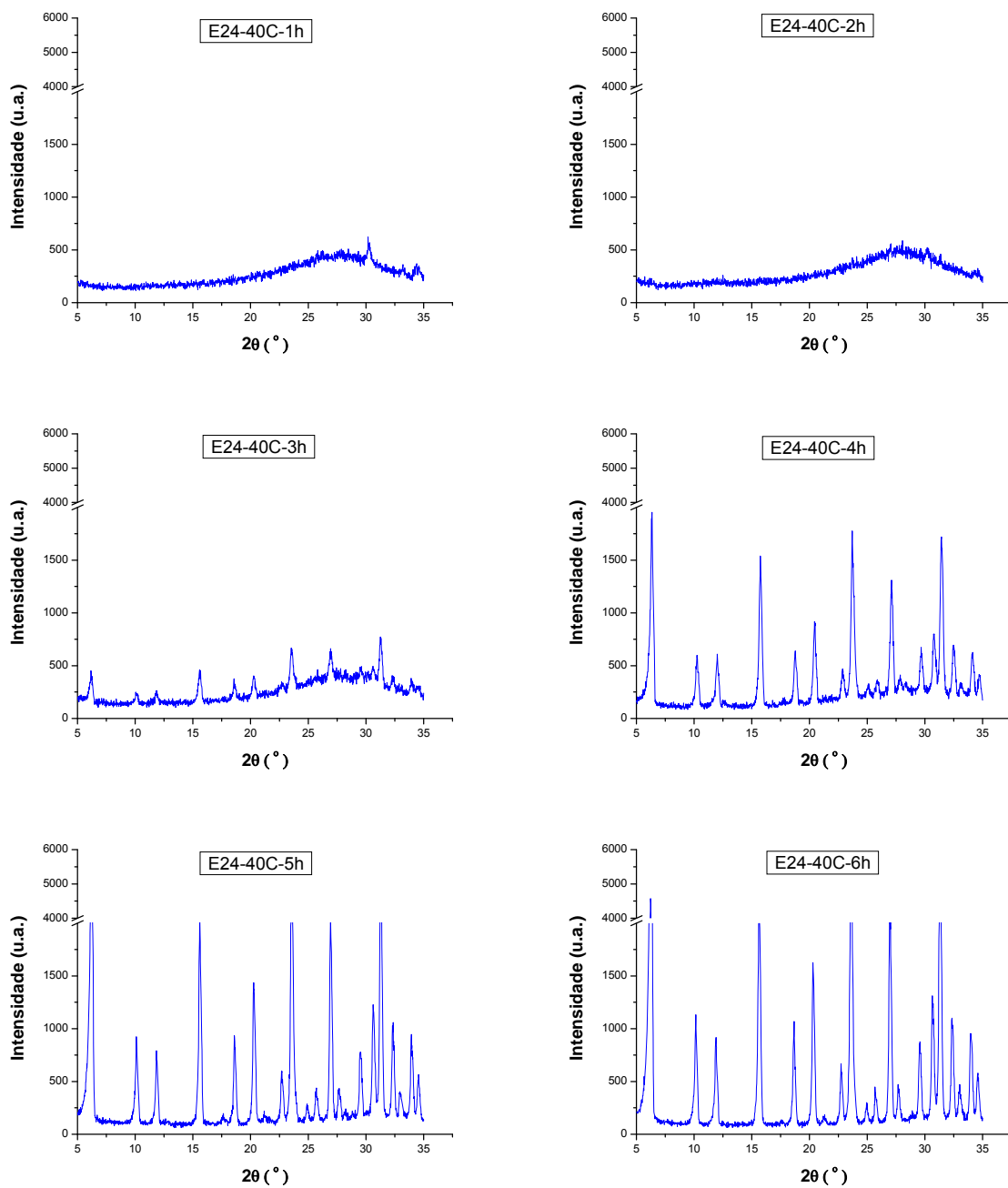
O envelhecimento da mistura reacional é um importante fator para a síntese de zeólitas. Duas temperaturas de envelhecimento foram investigadas, 25 e 40 °C. As amostras foram deixadas em banho termostático por 24 h e em seguida submetidas a tratamento hidrotérmico por diferentes tempos. Os difratogramas de Raios X são apresentados na Figura 4.20.

Assim como para amostra sem envelhecimento o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico favoreceu a cristalização do material. Uma visão mais detalhada do resultado pode ser observada nas curvas de cristalização obtidas a partir dos resultados de difração de Raios X (Figura 4.22).

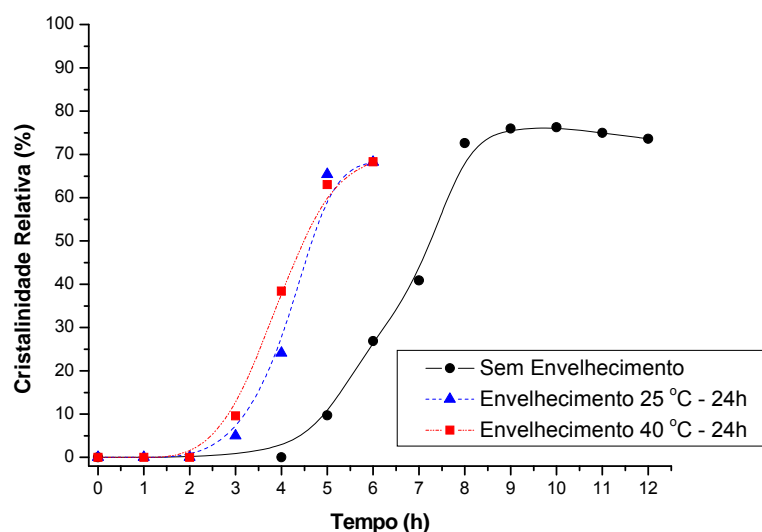


**Figura 4.20** – Difratoogramas de Raios X para as amostras sintetizadas com envelhecimento a 25 °C por 24 h.





**Figura 4.21** – Difratoogramas de Raios X para as amostras sintetizadas com envelhecimento a 40 °C por 24 h.



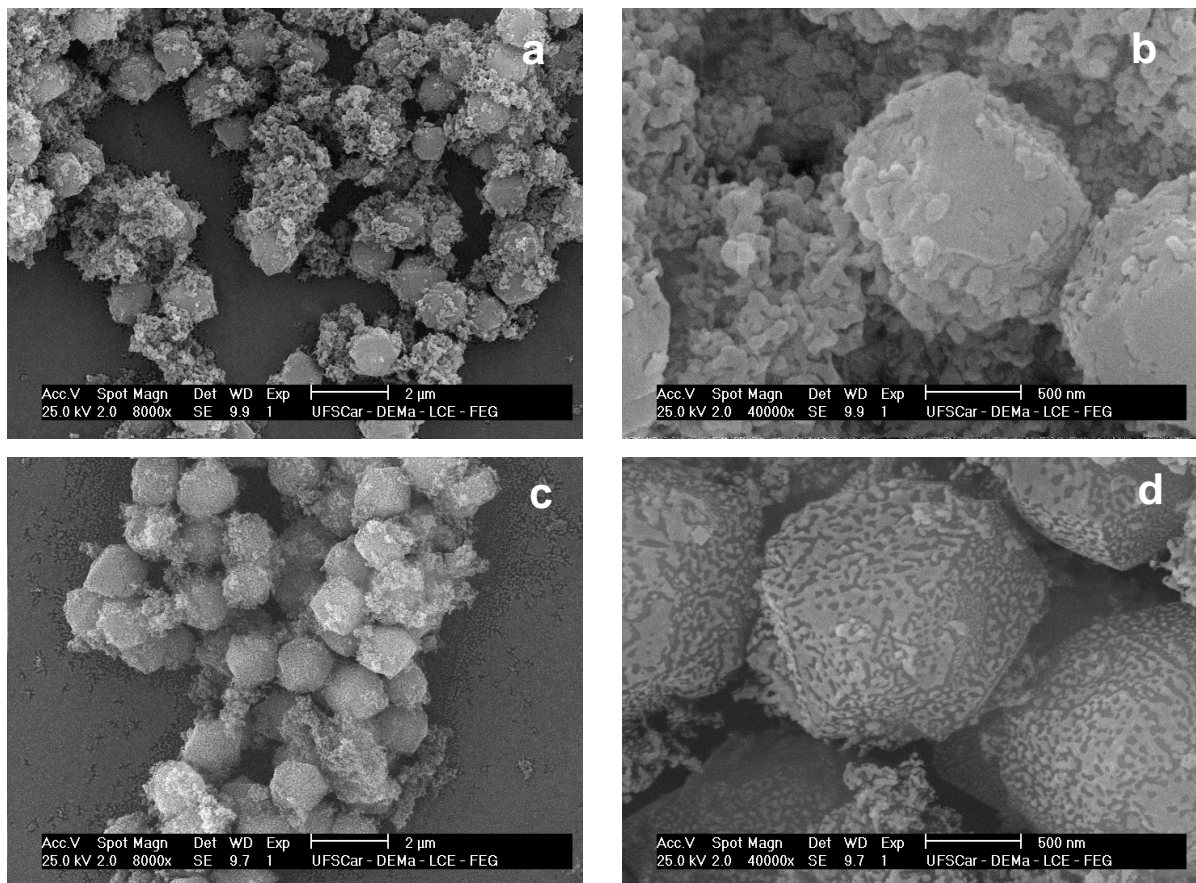
**Figura 4.22** – Comparação entre as curvas de cristalização das amostras com e sem envelhecimento.

O envelhecimento favoreceu a diminuição do tempo de indução para o início da cristalização e foi possível observar o deslocamento das duas curvas para a esquerda (tempos menores). Em 4 horas de tratamento hidrotérmico, a amostra sem envelhecimento não apresentou cristalinidade enquanto as amostras envelhecidas a 25 e 40 °C possuem 25 e 40 % de cristalinidade, respectivamente. Numa visão geral não são observadas grandes diferenças entre as amostras envelhecidas a 25 e 40 °C, as curvas obtidas estão próximas com alguns pontos sobrepostos. A diferença de cristalinidade entre as amostras envelhecidas no tempo 4 h pode ser explicada pela maior temperatura utilizada na etapa de envelhecimento, isso pode ter contribuído para o aumento da ordem local que favoreceu a cristalização na etapa posterior. Essa teoria foi confirmada pelos resultados de fisissorção de nitrogênio apresentados abaixo na Tabela 4.4, onde é feita uma comparação com a amostra Y-180H2O-6h.

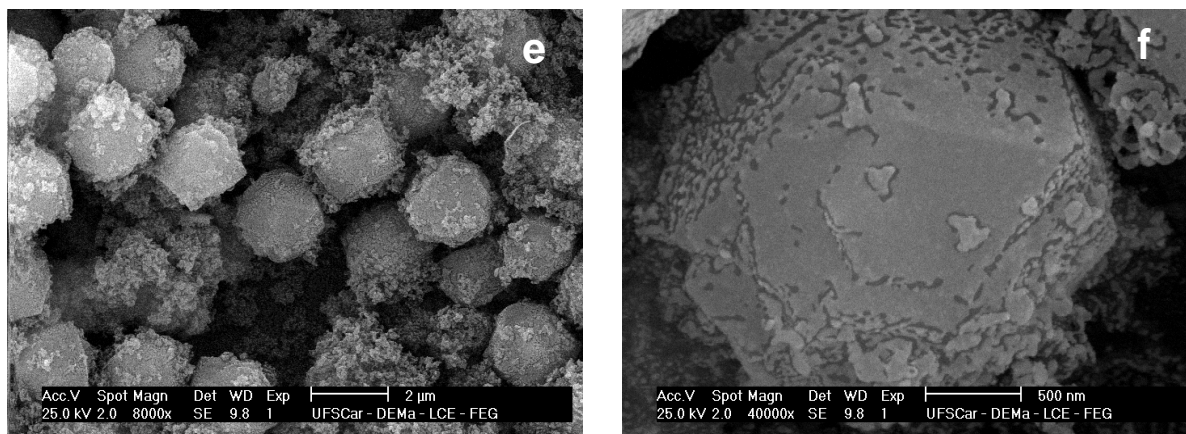
**Tabela 4.4** – Resultados de volume de microporos e área externa para as amostras envelhecidas em diferentes temperaturas.

| Amostra     | Área Externa (m <sup>2</sup> /g) | Volume de Microporos (cm <sup>3</sup> /g) |
|-------------|----------------------------------|---|
| E24-25C-4h  | 27,27                            | 0,1047                                    |
| E24-40C-4h  | 26,48                            | 0,1562                                    |
| Y-180H2O-6h | 16,80                            | 0,0637                                    |

A inclusão de uma etapa de envelhecimento na síntese mostra-se importante para aumento de área externa e volume de microporos, como pode ser observado nos resultados da Tabela 4.4. Os valores de área externa são semelhantes para as duas amostras envelhecidas, entretanto, o valor de volume de microporos para a amostra envelhecida a 40 °C é superior ao da amostra envelhecida a 25 °C, sugerindo que a maior temperatura favoreceu a melhor organização do material, aumentando assim sua porosidade. Três amostras com cristalinidades semelhantes (Y-180H2O-6h, E24-25C-4h, E24-40C-4h) foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura para verificação de morfologia e tamanho de partícula, as micrografias são apresentadas na Figura 4.23.



**Figura 4.23** – MEV das amostras E24-25C-4h (a-b), E24-40C-4h (c-d) e Y-180H2O-6h (e-f).

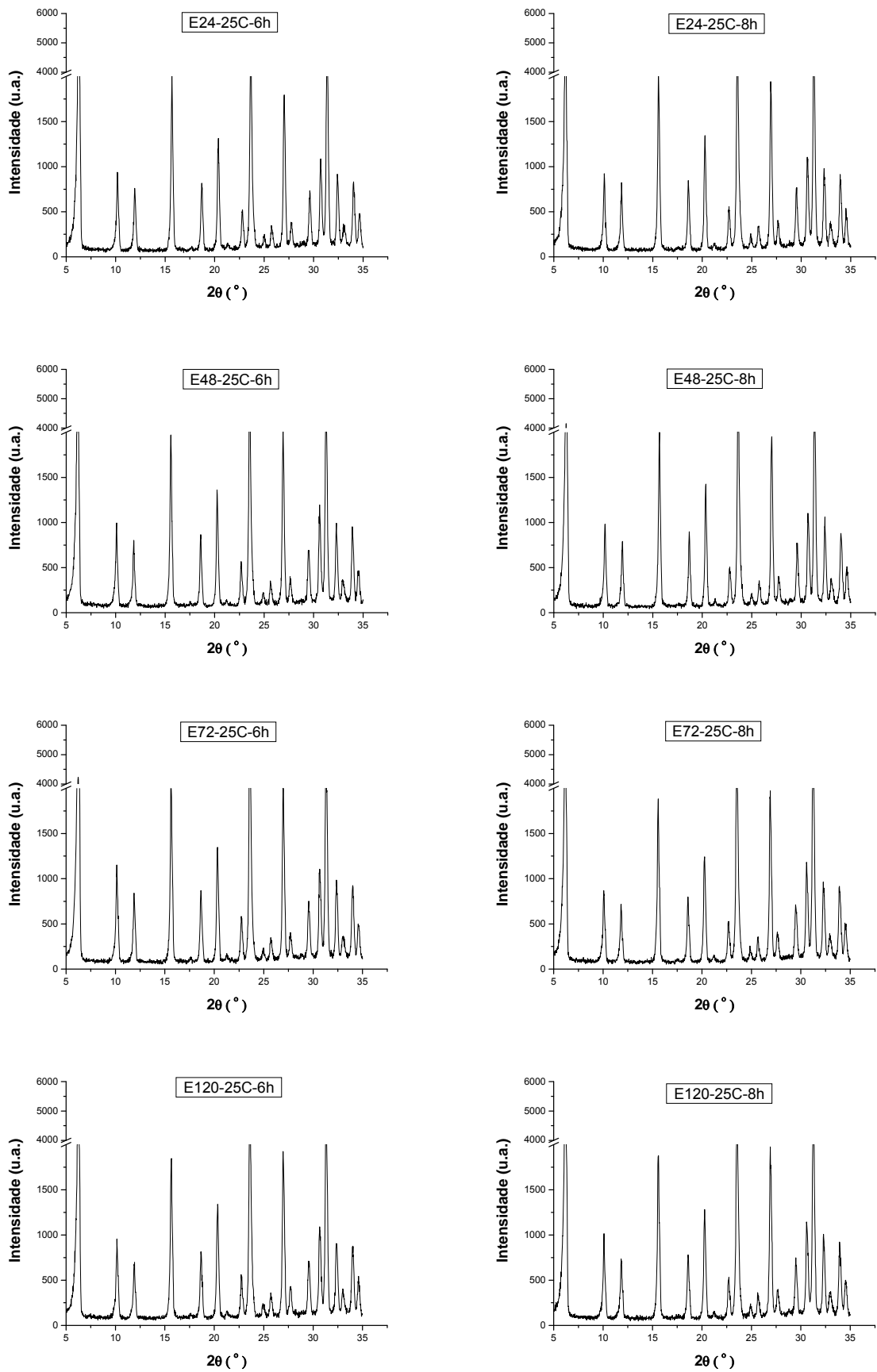


**Figura 4.23** – MEV das amostras E24-25C-4h (a-b), E24-40C-4h (c-d) e Y-180H2O-6h (e-f) (continuação).

Pode-se observar que as amostras envelhecidas possuem morfologia esférica semelhante a amostra não envelhecida, mostrando que o envelhecimento não afetou a morfologia do material. Entretanto, o tamanho das partículas das amostras envelhecidas são 0,7-1,0 µm menores que a amostra não envelhecida. A diminuição do tamanho de partícula observado em amostras submetidas ao envelhecimento tem sido relatado na literatura (DI RENZO, 1998; ALFARO et al., 2007; CIZMEK et al., 1997), esse efeito é observado devido a maior formação de núcleos durante essa etapa que darão origem a um maior número de cristais de menor tamanho (CUNDY e COX, 2005). Assim, o envelhecimento mostrou-se como uma importante etapa na síntese para a diminuição do tamanho de partícula.

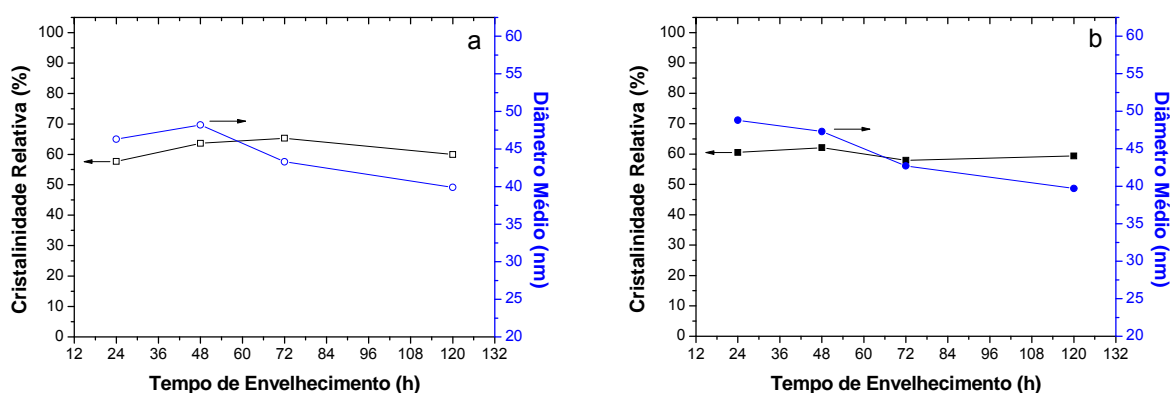
### 4.3 EFEITO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO

Diante dos resultados obtidos no item 4.2, foi avaliado o efeito do tempo de envelhecimento na síntese da zeólita faujasita. Os difratogramas das amostras envelhecidas por 24, 48, 72 e 120 h e submetidas a tratamento hidrotérmico por 6 ou 8 h a 100 °C são apresentados na Figura 4.24.



**Figura 4.24** – Difratogramas as amostras submetidas a diferentes tempos de envelhecimento a 25 °C seguido de tratamento hidrotérmico por 6 ou 8 h a 100 °C.

Todos os difratogramas apresentaram picos referentes a fase faujasita, sem a presença de impurezas. O aumento do tempo de envelhecimento não provocou alterações significativas na intensidade dos picos de difração, isso pode ser devido as amostras já estarem próximas ao equilíbrio de cristalização. Em 8 h de tratamento hidrotérmico ocorreu a estabilização da cristalinidade, como mostrado na Figura 4.21, por isso não se conseguiu observar alterações nos difratogramas. Um gráfico de cristalinidade e diâmetro médio em função do tempo de envelhecimento pode ser visto na Figura 4.25.



**Figura 4.25** – Cristalinidade e diâmetro médio em função do tempo de envelhecimento para as amostras submetidas a 6 h (a) e 8 h (b) de tratamento hidrotérmico.

Os valores de cristalinidade sofreram pequenas variações enquanto o diâmetro médio diminui com o aumento do tempo de envelhecimento. Trabalhar em tempos de cristalização próximos ao equilíbrio de cristalinidade torna complicada a visualização dos efeitos do envelhecimento sobre os materiais obtidos. Assim, foram realizadas sínteses com diferentes tempos de envelhecimento seguido de tratamento hidrotérmico por 3h a 100 °C. Duas temperaturas de envelhecimento (25 e 40 °C) foram investigadas em função do tempo, os difratogramas dessa série de amostras são apresentados na Figura 4.26.

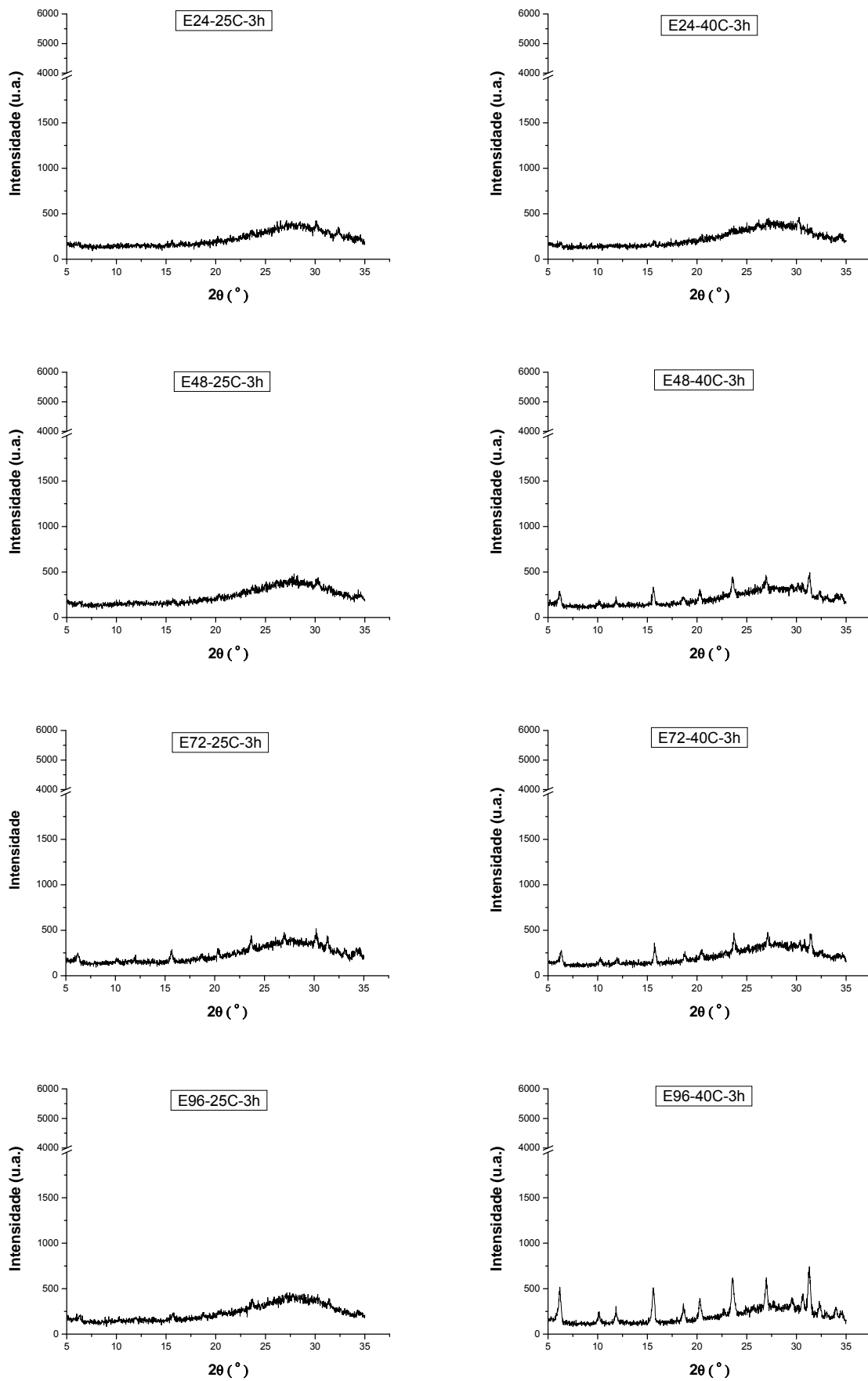


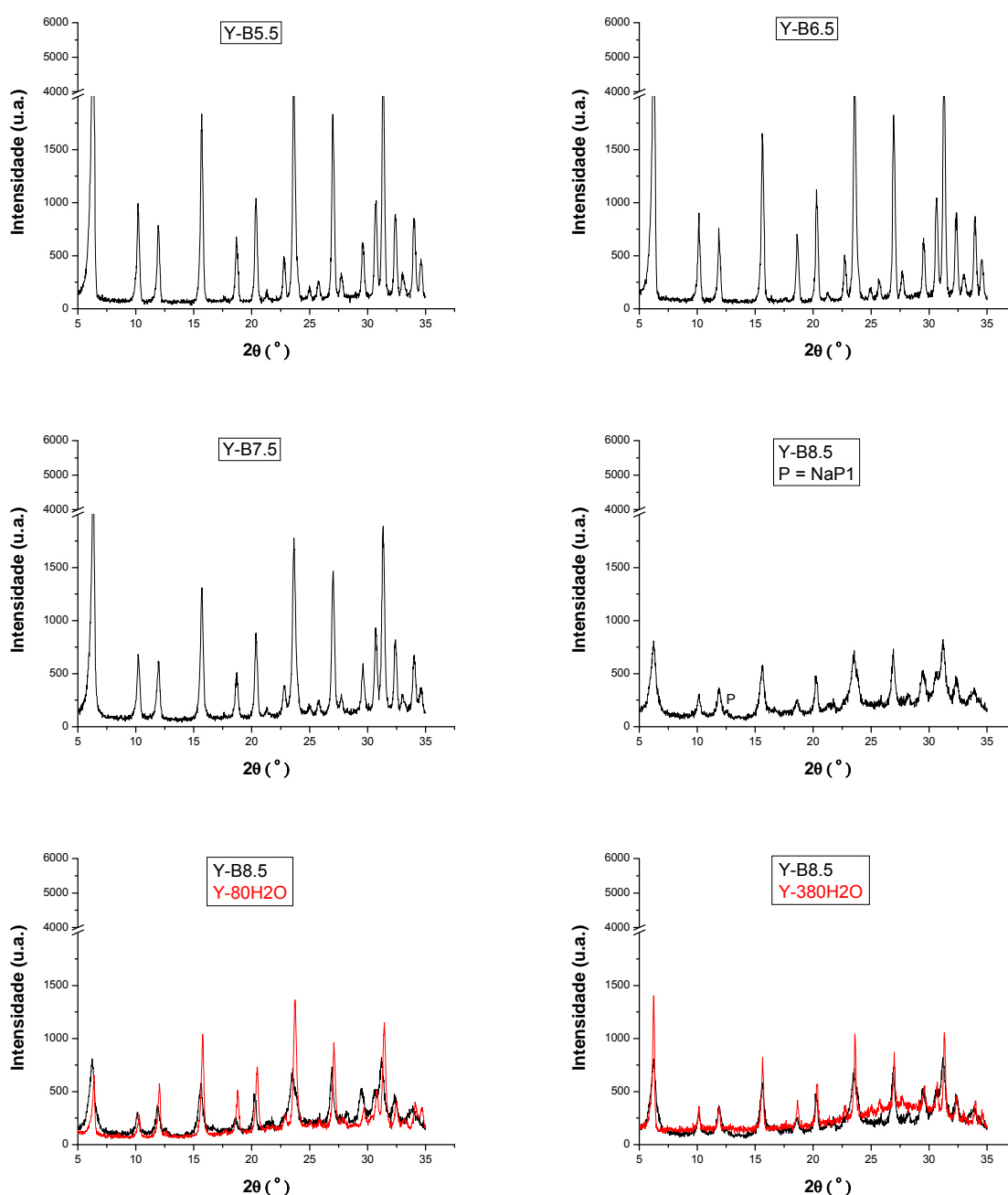
Figura 4.26 – Difratomogramas das amostras envelhecidas a 25 e 40 °C por diferentes tempos.

Entre 24 e 48 h para as amostras envelhecidas a 25 e 40 °C não foram observados produtos cristalinos, a partir de 72 h é possível identificar picos de difração com baixa intensidade, mostrando que foi iniciada a cristalização da zeólita. Em 96 h de envelhecimento a 40 °C os picos de difração são intensificados; para a amostra envelhecida a 25 °C o mesmo comportamento não foi observado. Como mostrado nos resultados anteriores, amostras envelhecidas a 40 °C parecem ter maior organização e essa “ordem” facilita a cristalização, entretanto, as micrografias não têm mostrado grandes diferenças de tamanho entre amostras envelhecidas a 25 e a 40 °C (Figura 4.23). O tempo de 3 h de tratamento hidrotérmico parece curto para a cristalização do material, assim não podemos identificar precisamente os efeitos do tempo de envelhecimento. O ideal será a realização de tratamentos hidrotérmicos em tempos superiores a 3 h e inferiores a 6 h, mesmo assim, a melhor caracterização dessas amostras podem nos dar indícios sobre a evolução da ordem e a nucleação durante a etapa de envelhecimento.

#### 4.4 INFLUÊNCIA DA ALCALINIDADE

O efeito da alcalinidade foi verificado modificando a quantidade de mols de  $\text{Na}_2\text{O}$  na mistura reacional. Essa modificação foi realizada pela adição de hidróxido de sódio em quantidades estequiométricas para que se tenha 5,5; 6,5; 7,5 e 8,5 mols de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Os difratogramas de Raios X dessas amostras são apresentados na Figura 4.27.



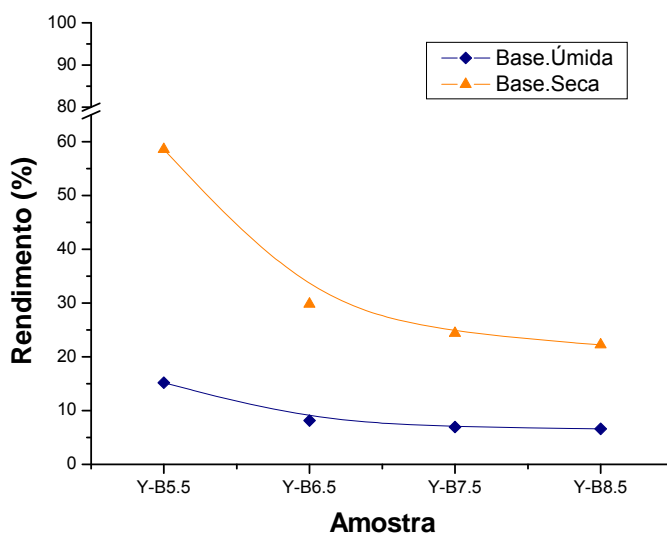


**Figura 4.27** – Difratomogramas das amostras com diferentes teores de Na<sub>2</sub>O e comparação com as amostras Y-80H<sub>2</sub>O e Y-380H<sub>2</sub>O.

Os picos de difração perdem intensidade à medida que a quantidade de Na<sub>2</sub>O aumenta na mistura reacional. O difratograma da amostra Y-B8.5 foi comparado com os das amostras Y-80H<sub>2</sub>O e Y-380H<sub>2</sub>O e pode ser visto que além da baixa intensidade, a largura dos picos é maior para a amostra com maior alcalinidade. Alguns trabalhos têm relatado a influência da alcalinidade da mistura reacional no tamanho do cristal (MOSTOWICZ E BERAK, 1985; FEGAN e LOWE, 1986; YANG et al., 1997; ZAIKU et al., 2001; HAMIDI et al., 2003). As explicações são centradas na

maior dissolução dos precursores e no deslocamento do equilíbrio despolimerização – polimerização, esse deslocamento pode afetar a cinética de crescimento e também o rendimento em sólido, visto que os silicatos são mais solúveis e tendem a permanecer na fase líquida.

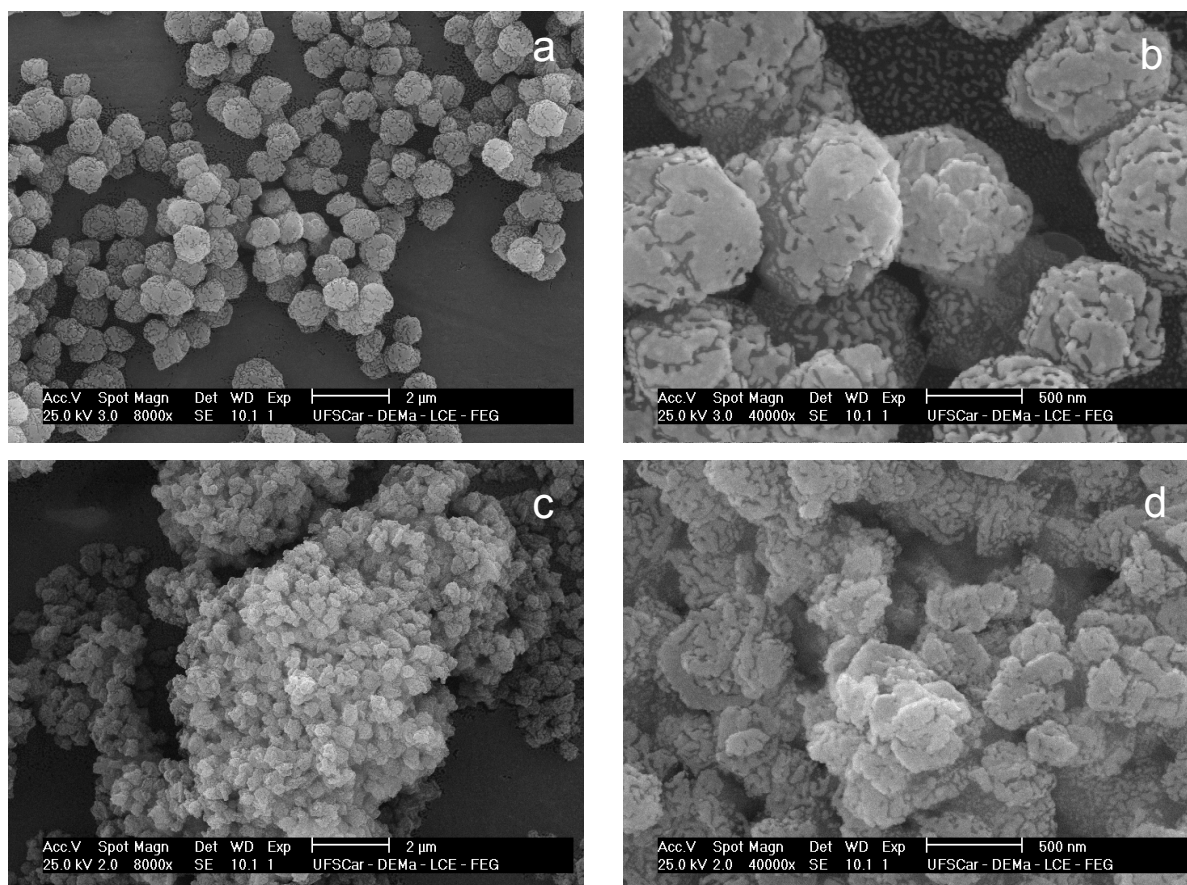
Os rendimentos das amostras Y-B5.5, 6.5, 7.5 e 8.5 estão apresentados na Figura 4.28.



**Figura 4.28** – Rendimento em base úmida e seca para amostras com diferentes teores de  $\text{Na}_2\text{O}$  na mistura reacional.

A maior quantidade de  $\text{Na}_2\text{O}$  aumentou a solubilidade e assim, uma diminuição do rendimento foi observada. Uma queda mais acentuada foi obtida para o cálculo em base seca, em base úmida após 6.5 mols de  $\text{Na}_2\text{O}$  o rendimento estabilizou em torno de 7 %.

As micrografias das amostras Y-B7.5 e Y-B8.5 são apresentadas a seguir (Figura 4.29). É possível observar que a alcalinidade teve um efeito positivo na diminuição do tamanho das partículas. A amostra Y-B7.5 tem tamanho médio de partícula em torno de 870 nm e a amostra Y-B8.5 possui partículas aparentemente homogêneas, mas quando a maior magnificação foi realizada a heterogeneidade tornou-se mais perceptível, ainda assim com partículas bem menores que as observadas na amostra com 7,5 mols de  $\text{Na}_2\text{O}$ .



**Figura 4.29** – MEV das amostras Y-B7.5 (a-b) e Y-B8.5 (c-d).

Os resultados de fisissorção de nitrogênio mostraram um aumento na área externa para amostra Y-B7.5 ( $44,2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e volume de microporos ( $0,2480 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) comparado ao da amostra USY. A amostra Y-B8.5 teve área externa de  $27,7 \text{ m}^2/\text{g}$  e volume de microporos de  $0,0630 \text{ cm}^3/\text{g}$ , esse resultado pode ser explicado pela maior solubilidade das espécies presentes na mistura reacional, assim o deslocamento do equilíbrio para a dissolução pode estar afetando a cinética de cristalização pela dificuldade de transporte da fase líquida para a fase sólida. Com isso, para um mesmo tempo de tratamento hidrotérmico temos um sólido menos estruturado e com menor volume de microporos.

Diante disso, foram realizadas sínteses com a composição  $8,5 \text{ Na}_2\text{O} : 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 10 \text{ SiO}_2 : 180 \text{ H}_2\text{O}$  em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico, os difratogramas podem ser vistos na Figura 4.30.

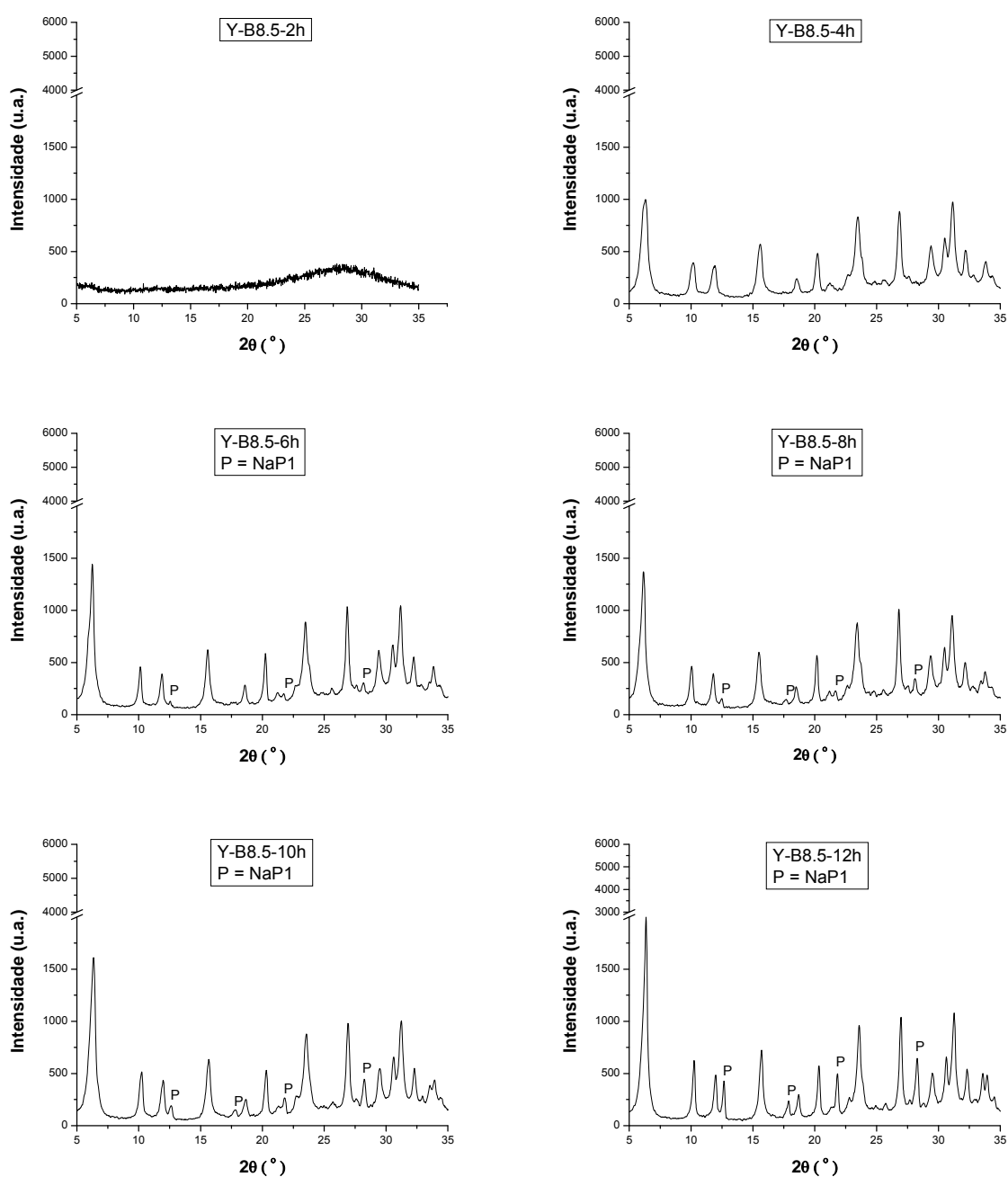
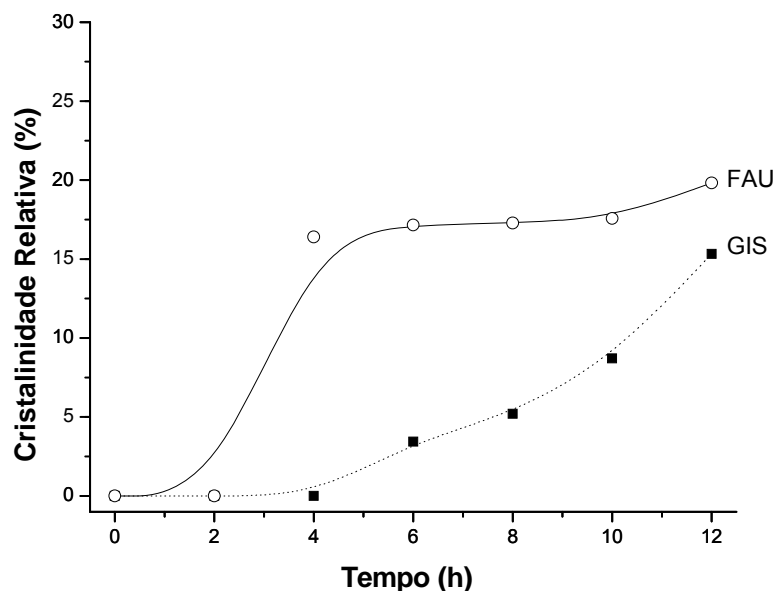


Figura 4.30 – Difratoogramas da amostra Y-B8.5 em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.

Os difratogramas mostraram que a cristalização da estrutura se iniciou entre 2 e 4 h de tratamento hidrotérmico, tempos maiores tornam os picos de difração mais intensos, mas em 6 h foi possível observar o início de uma contaminação. Essa contaminação já havia sido observada na amostra Y-B8.5 (mesmo tempo de 6 h de tratamento hidrotérmico). O aumento do tempo favorece a cristalização da zeólita NaP1 (tipo GIS) que é uma fase concorrente da faujasita (ROBSON, 2001), formada

em tempos de cristalização prolongados (YANG et al., 1997). Um gráfico de cristalinidade em função do tempo pode ser visto na Figura 4.31.

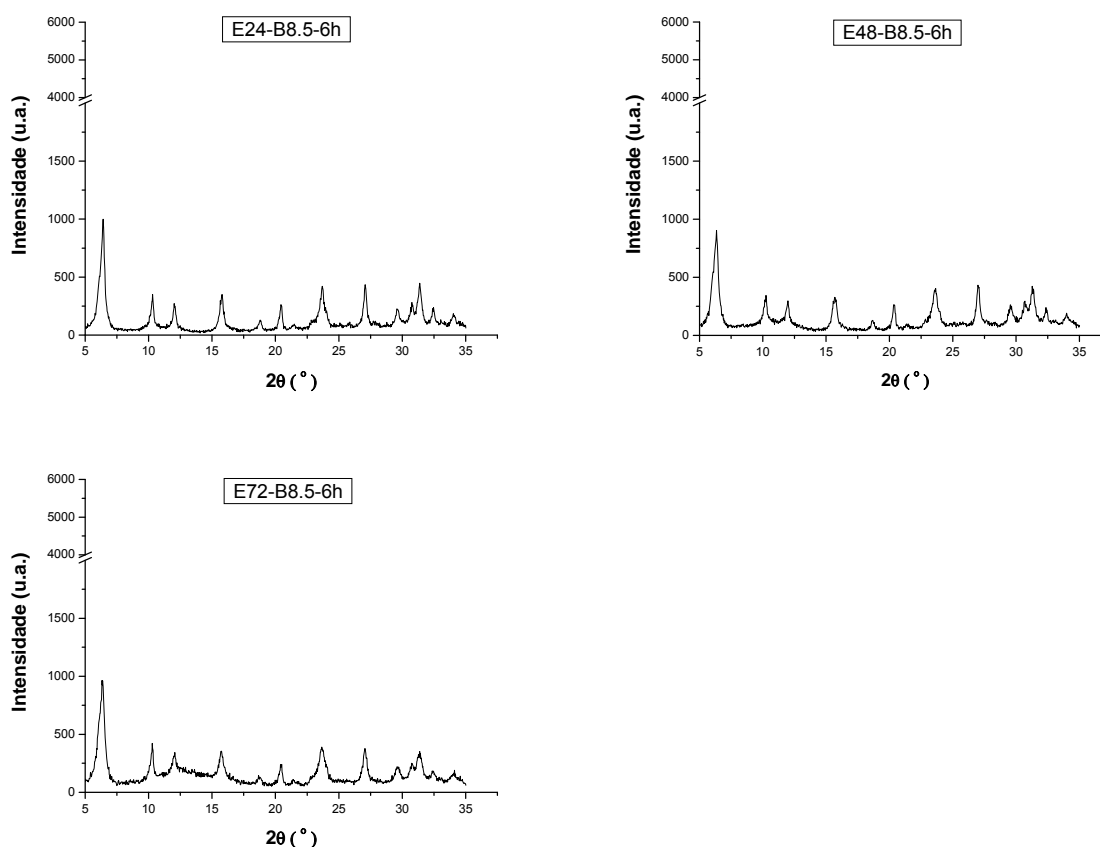


**Figura 4.31** – Curva de cristalização da amostra Y-B8.5

A cristalinidade da zeólita GIS aumentou com o tempo, enquanto a zeólita FAU permanece praticamente constante a partir de 4 h, sugerindo que a zeólita GIS esteja sendo formada a partir de precursores amorfos e não pela transformação da fase FAU. Os perfis das curvas indicam que em longos tempos de síntese a zeólita GIS será predominante do produto final. Foram realizadas medidas de fisissorção de nitrogênio para as amostras Y-B8.5-10h e Y-B8.5-12h, os resultados de área externa são de 81,1 e 73,9 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. O volume de microporos é comparável ao da amostra USY, 0,2374 e 0,2242 cm<sup>3</sup>/g, para a amostra com 10 e 12 h de tratamento hidrotérmico, respectivamente. Isso reafirma a teoria de que com 6 h de tratamento, em alta alcalinidade, havia pouco material estruturado pela alta taxa de dissolução do meio, assim, em tempos maiores foi obtida a estrutura porosa da zeólita com cerca de 40 % de aumento na área externa, em comparação com a amostra USY.

Uma das principais utilizações do envelhecimento da mistura reacional foi para reprodutibilidade dos resultados e para o controle da fase desejada. Breck, na síntese original da zeólita Y realizava uma etapa de envelhecimento para o controle

da pureza do produto e assim incentivar a formação de zeólita Y e evitar impurezas como zeólita P (GIS) e zeólita “S” (GME) (CUNDY e COX, 2005). Ao lado disso, a diminuição do tamanho da partícula observada nos resultados apresentados no item 4.2 foi um fator importante, assim, foram realizadas sínteses com amostras submetidas a diferentes tempos de envelhecimento contendo 8.5 mols de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Os difratogramas de Raios X são apresentados na Figura 4.32.



**Figura 4.32** – Difratogramas da amostra Y-B8.5 submetida a diferentes tempos de envelhecimento.

Não são observadas diferenças consideráveis entre os difratogramas, todos apresentam difração típica da zeólita FAU sem a identificação de impurezas. Os resultados de fisissorção de nitrogênio das 3 amostras estão apresentados na Tabela 4.5.

**Tabela 4.5** – Resultados de área externa e volume de microporos para amostra Y-B8.5 submetida a diferentes tempos de envelhecimento a 25 °C.

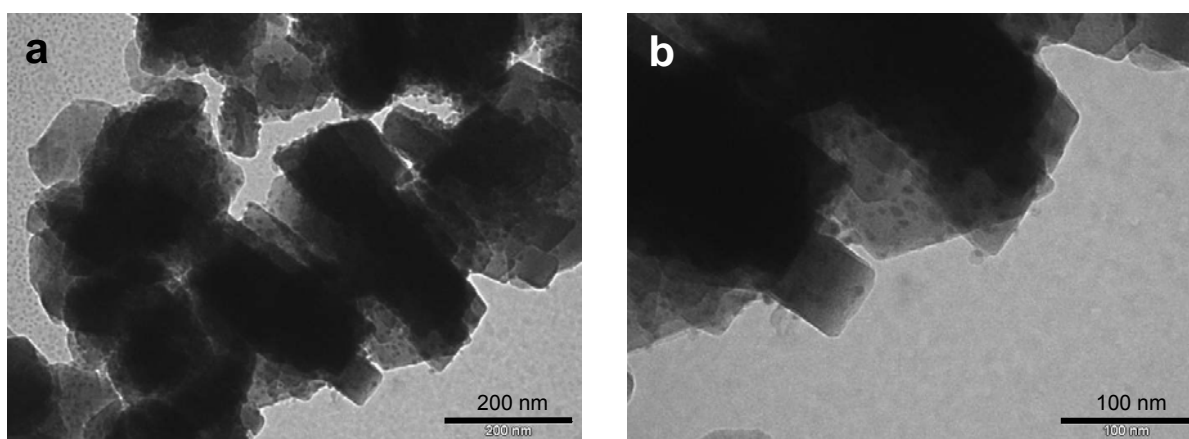
| Amostra     | Área Externa (m <sup>2</sup> /g) | VOLUME de Microporos (cm <sup>3</sup> /g) | Vmicro Y-160H2O (%) <sup>a</sup> | Vmicro USY (%) <sup>b</sup> |
|-------------|----------------------------------|---|----------------------------------|-----------------------------|
| Y-B8.5      | 27,71                            | 0,0630                                    | 18,8                             | 25,0                        |
| E24-B8.5-6h | 86,78                            | 0,2688                                    | 80,1                             | 106,8                       |
| E48-B8.5-6h | 106,91                           | 0,3071                                    | 91,4                             | 121,0                       |
| E72-B8.5-6h | 108,82                           | 0,1939                                    | 57,7                             | 77,0                        |

<sup>a</sup>Valor obtido usando a amostra Y-160H2O como padrão

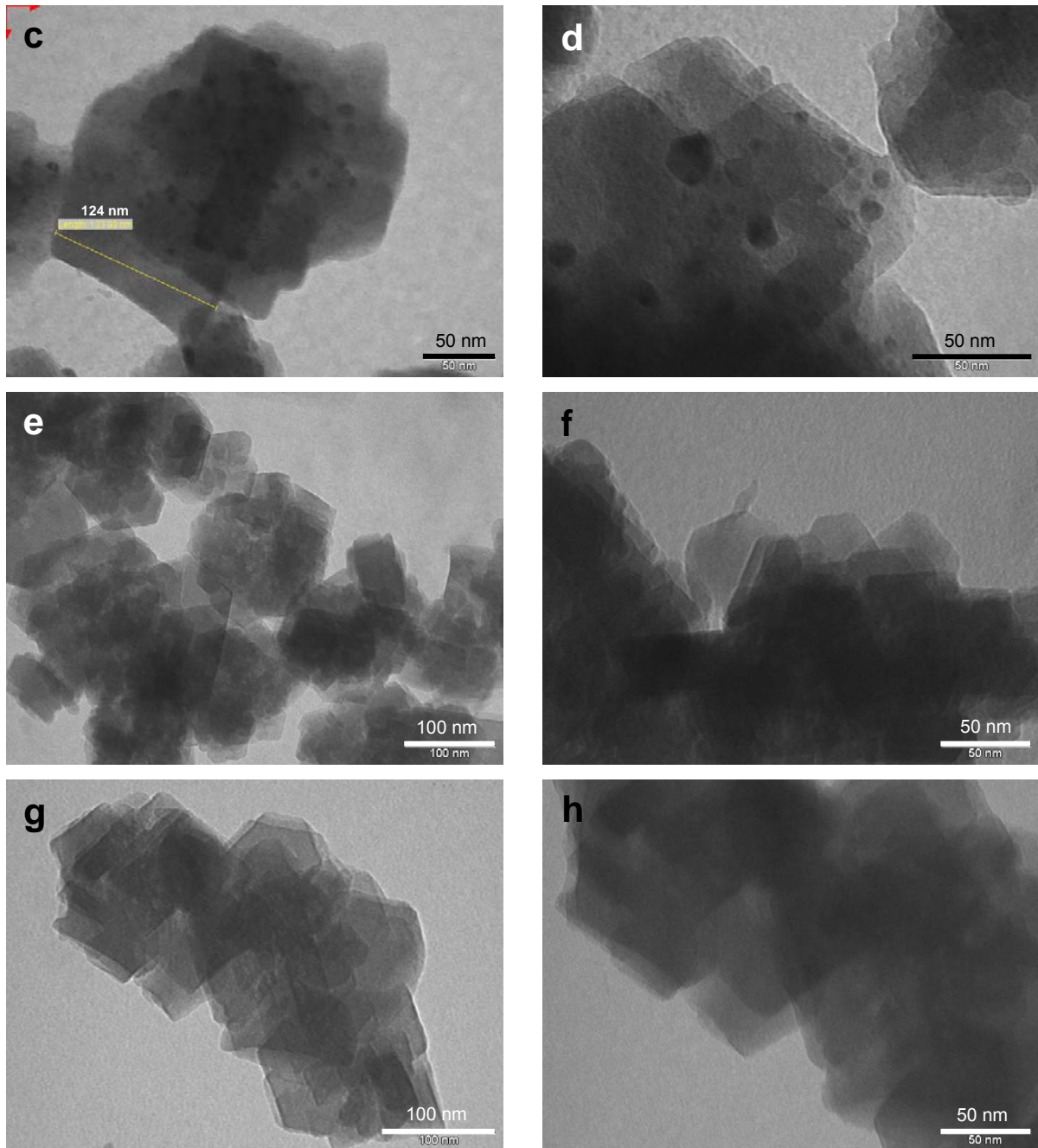
<sup>b</sup>Valor obtido usando a amostra USY como padrão

A introdução da etapa de envelhecimento na síntese produziu um significativo aumento na área externa do material, chegando a um valor cerca de três vezes maior do que a amostra Y-160H2O. Para o volume de microporos nota-se um acréscimo bastante pronunciado no valor quando foi introduzida uma etapa de envelhecimento. Pode-se observar uma queda no volume para a amostra com 72 horas de envelhecimento, a realização de uma réplica pode confirmar o resultado obtido.

Abaixo são apresentadas as micrografias das amostras E24-B8.5-6h e E72-B8.5-6h (Figura 4.33).



**Figura 4.33** – MET das amostras E24-B8.5-6h (a, b, c e d) e E72-B8.5-6h (e, f, g e h).

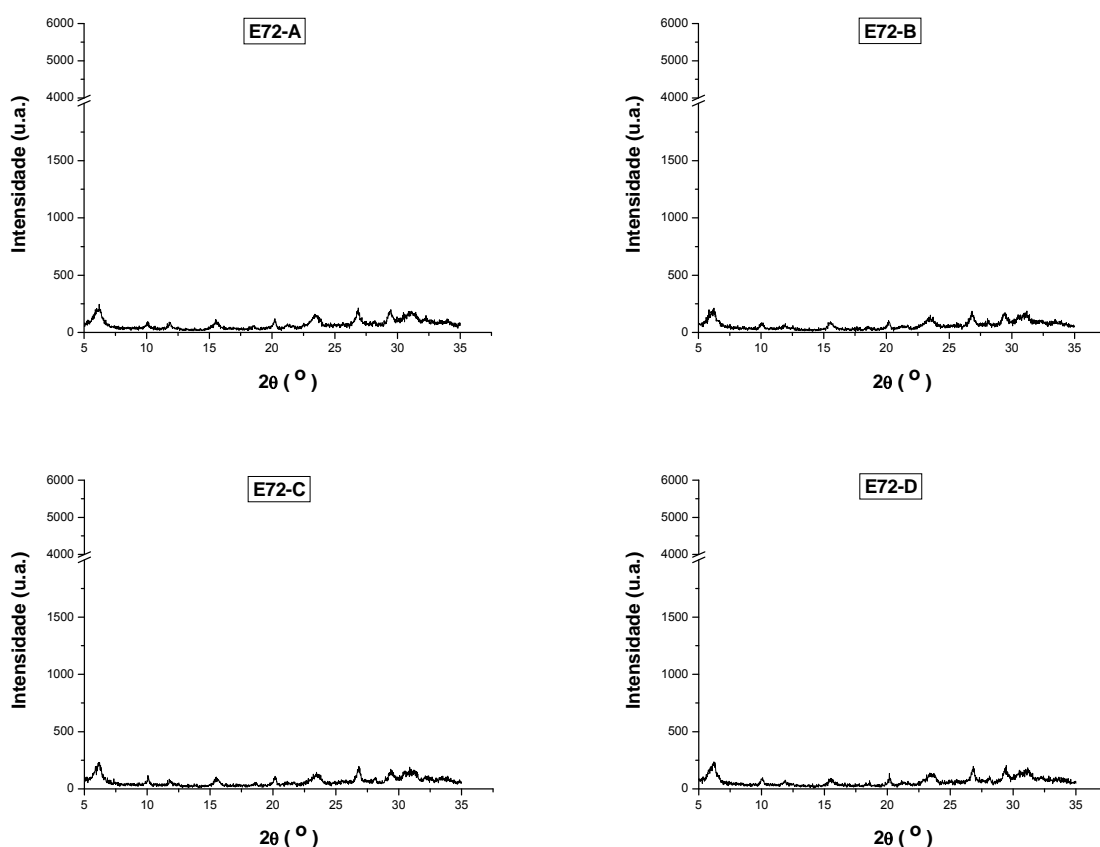


**Figura 4.33** – MET das amostras E24-B8.5-6h (a, b, c e d) e E72-B8.5-6h (e, f, g e h) (continuação).

Nas micrografias das duas amostras pode-se observar arestas bem definidas nas bordas das partículas evidenciando a presença dos cristais. A amostra envelhecida por 24 h apresentou aglomerados com tamanhos da ordem de 200 nm, sendo estes formados por cristais menores. Foram observados pontos esféricos nos cristais da amostra E24-B8.5-6h, provavelmente são precursores amorfos que não tiveram tempo de serem cristalizados. As micrografias da amostra com 72 h de envelhecimento apresentam aglomerados com cerca de 100 nm de largura, sendo estes formados por cristais de menor tamanho (imagens g e h da Figura 4.33).



A verificação da reprodutibilidade da síntese foi realizada para amostra E72-B8.5-6h. Uma mistura reacional foi preparada e dividida em 4 partes iguais, foram envelhecidas em banho termostático a 25 °C por 72 h, sendo então transferidas para 4 autoclaves e deixadas em estufa a 100 °C por 24 h. As réplicas foram denominadas E72-A, B, C e D. Os difratogramas de Raios X dessas amostras são apresentados a seguir na Figura 4.34.



**Figura 4.34** – Difratogramas das réplicas da amostras E72-B8.5-6h.

Os padrões de difração são os mesmo obtidos para a primeira síntese diferindo apenas nas intensidades dos picos. Não foram observadas contaminações e os picos foram identificados como pertencentes a fase FAU. Além da difração de Raios X, medidas de fisissorção foram realizadas para as quatro amostras, os resultados estão apresentados na Tabela 4.6.

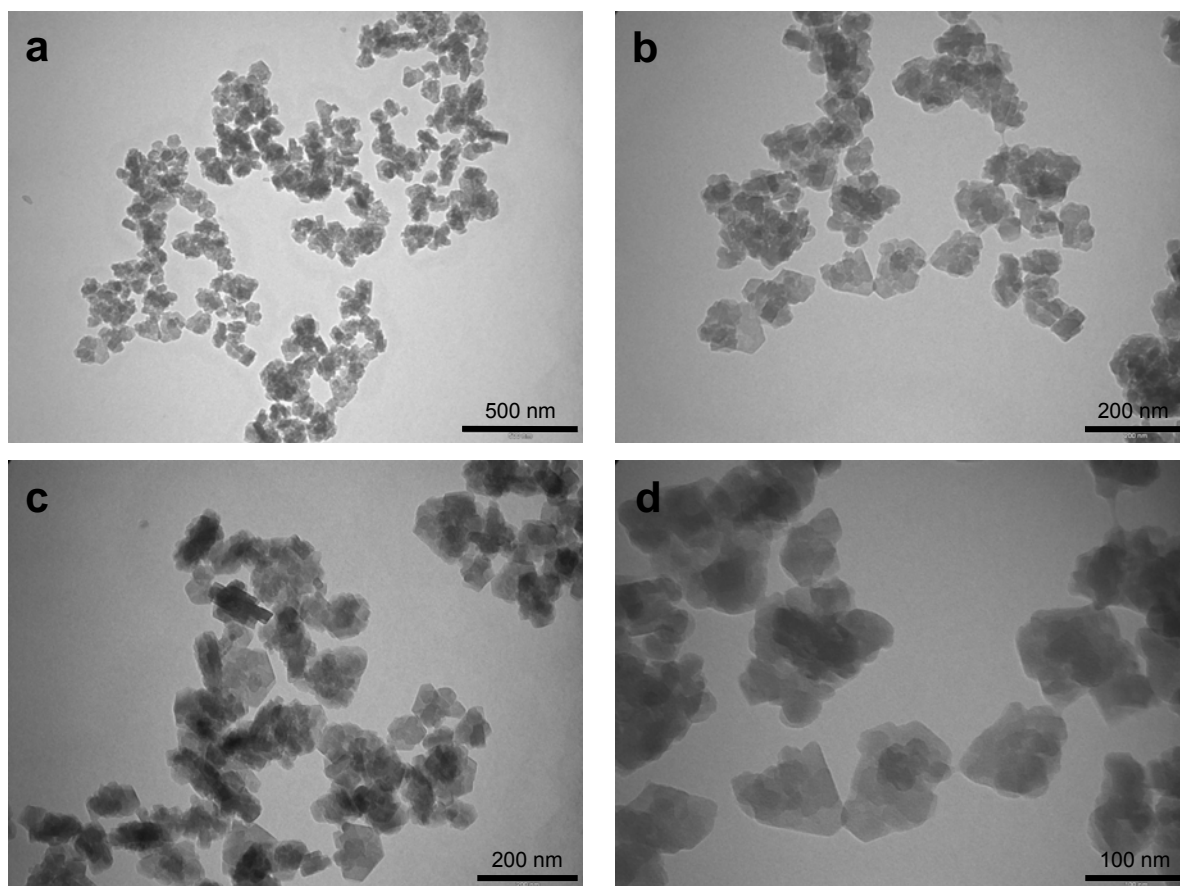
**Tabela 4.6** – Resultados de volume de microporos e área externa para as réplicas da amostras E72-B8.5-6h

| Amostra | Área Externa (m <sup>2</sup> /g) | Volume de Microporos (cm <sup>3</sup> /g) | Vmicro Y-160H2O (%) <sup>a</sup> | Vmicro USY (%) <sup>b</sup> |
|---------|----------------------------------|---|----------------------------------|-----------------------------|
| E72-A   | 115,13                           | 0,2287                                    | 68,1                             | 90,8                        |
| E72-B   | 111,38                           | 0,2291                                    | 68,2                             | 91,0                        |
| E72-C   | 115,30                           | 0,2117                                    | 63,0                             | 84,1                        |
| E72-D   | 115,73                           | 0,2355                                    | 70,1                             | 93,5                        |

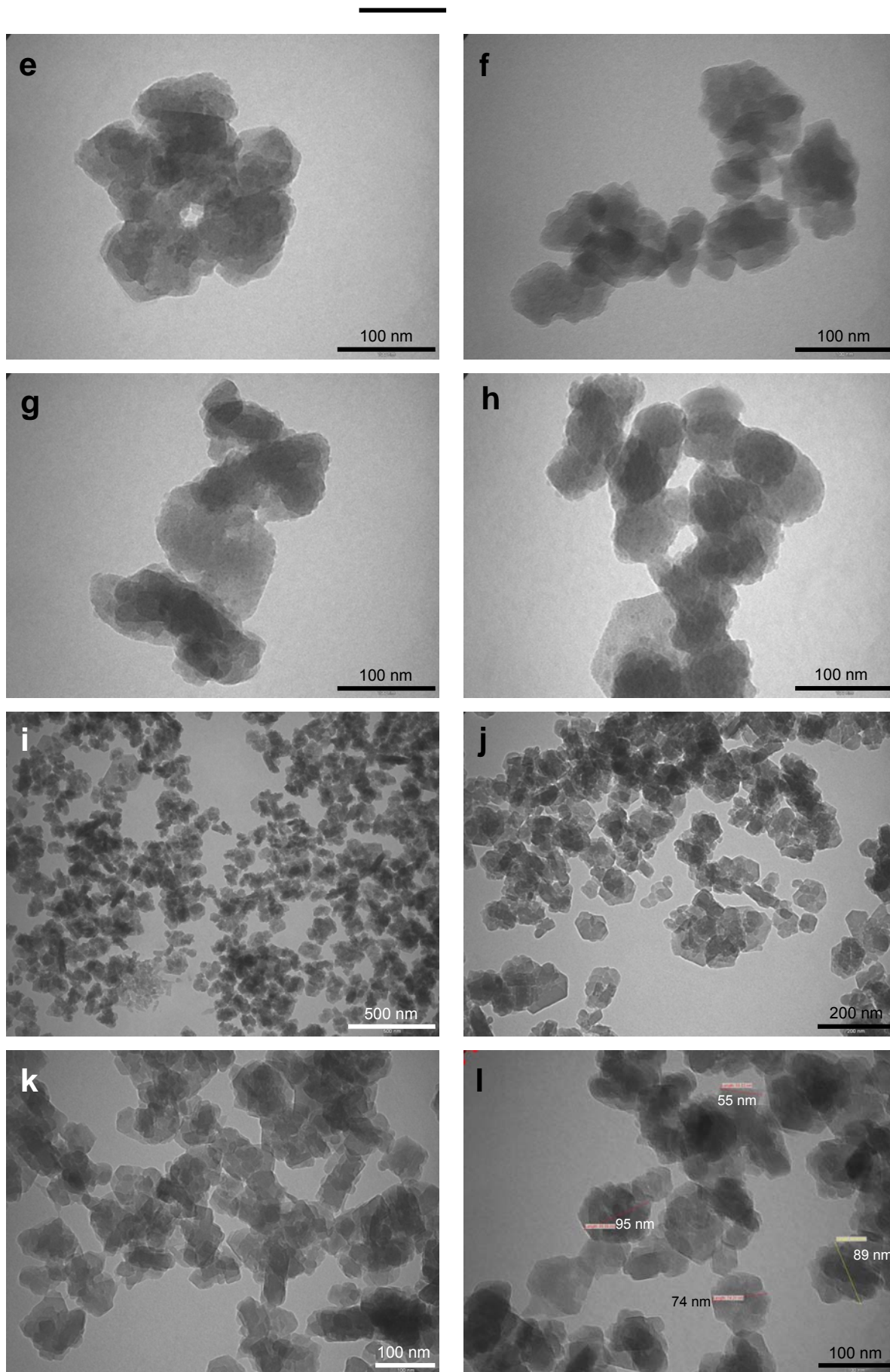
<sup>a</sup>Valor obtido usando a amostra Y-160H2O como padrão

<sup>b</sup>Valor obtido usando a amostra USY como padrão

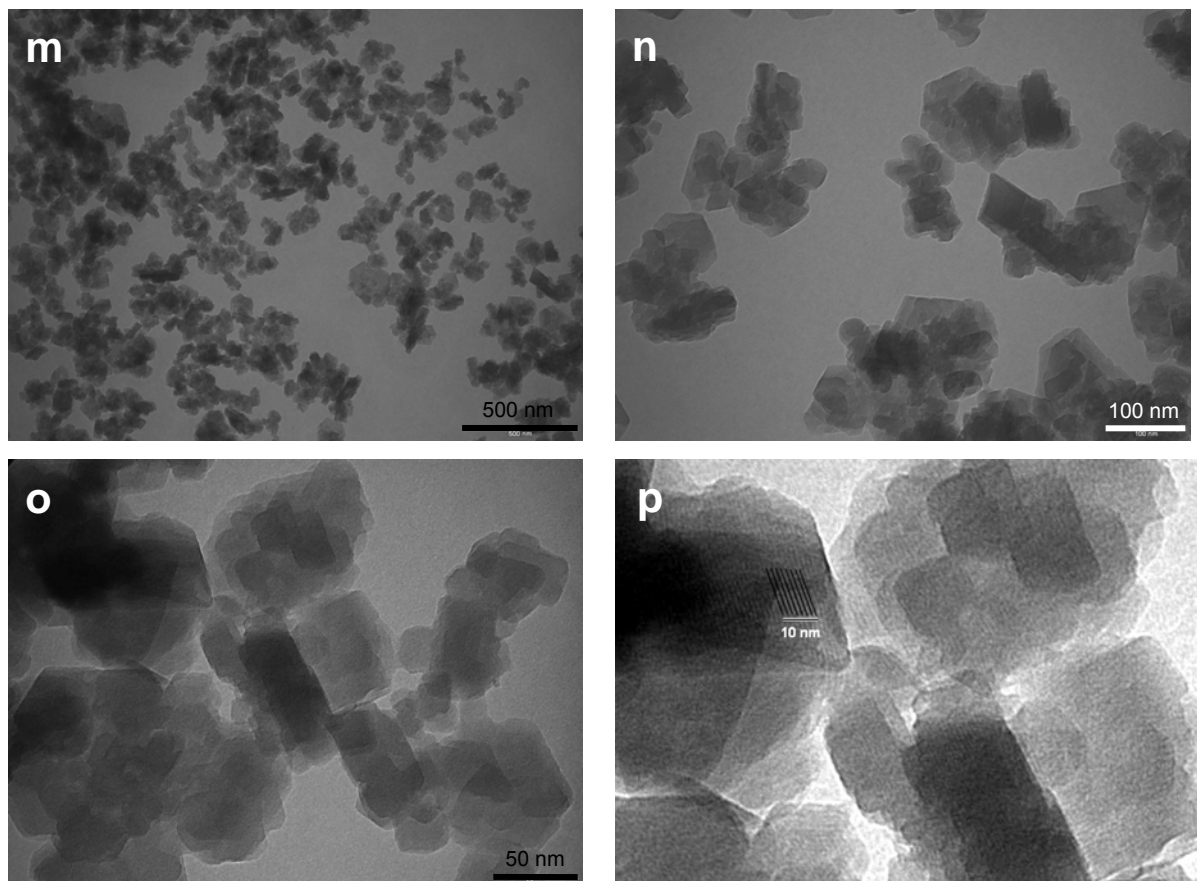
O método de síntese desenvolvido mostra-se altamente reprodutível, obtendo-se valores de área externa duas vezes maiores do que a amostra USY e 3,5 vezes maior que a amostra Y-160H2O. A seguir (Figura 4.35) são apresentadas as micrografias das quatro réplicas da amostra E72-B8.5-6h.



**Figura 4.35** – MET das diferentes réplicas da amostra E72-B8.5-6h. E72-A (a, b, c e d); E72-B (e, f, g e h); E72-C (i, j, k e l); E72-D (m, n, o e p).

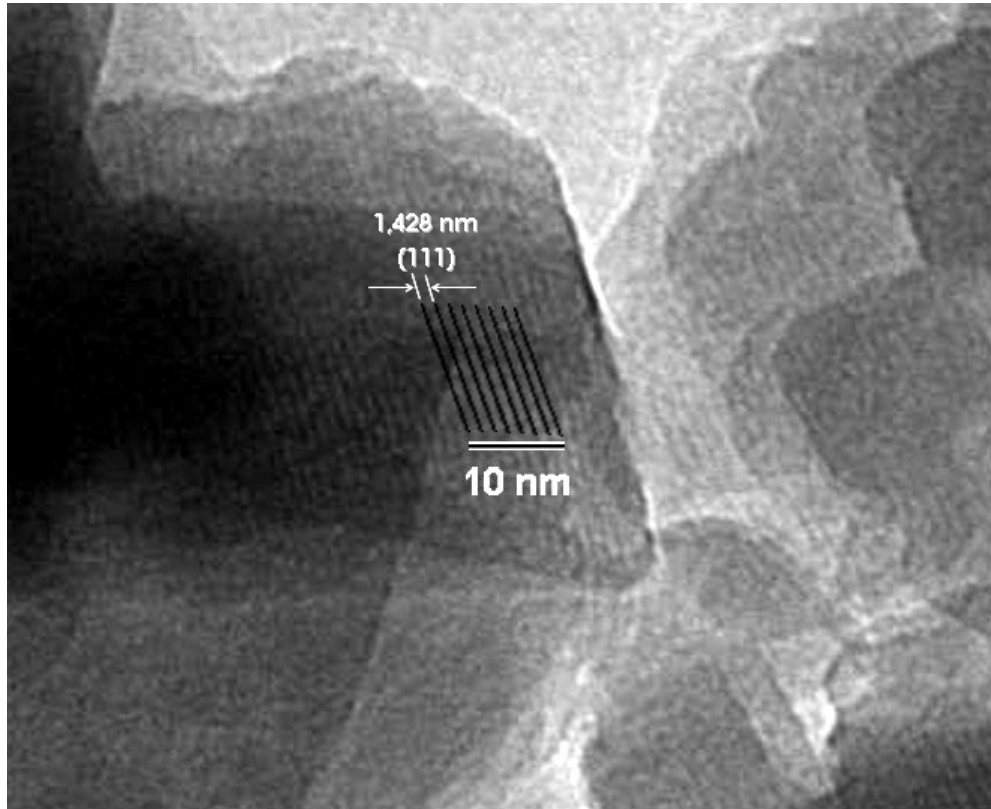


**Figura 4.35** – MET das diferentes réplicas da amostra E72-B8.5-6h. E72-A (a, b, c e d); E72-B (e, f, g e h); E72-C (i, j, k e l); E72-D (m, n, o e p) (continuação).



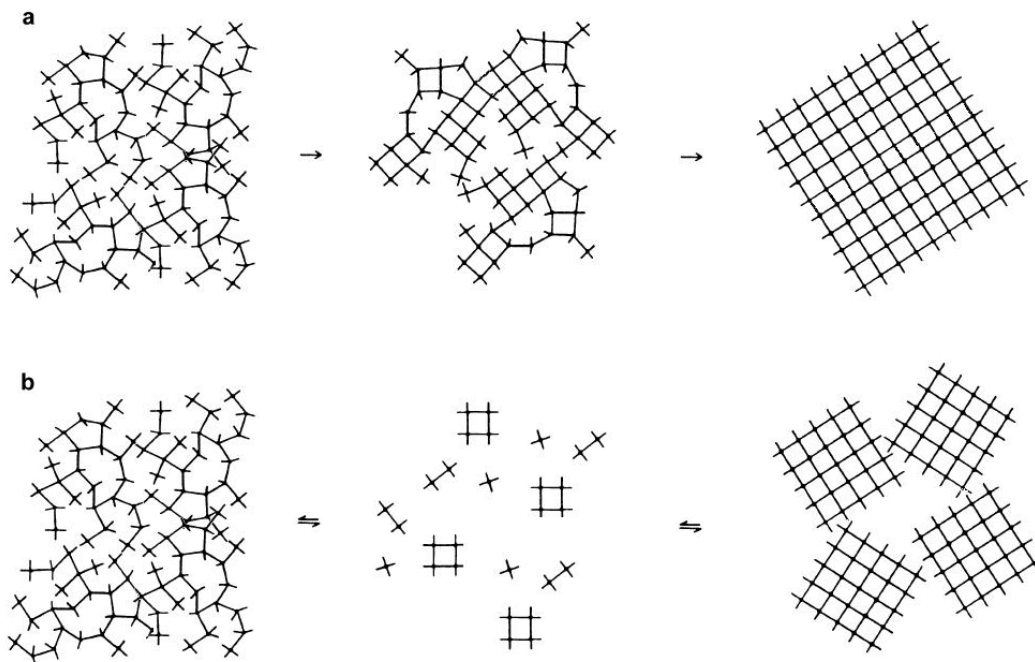
**Figura 4.35** – MET das diferentes réplicas da amostra E72-B8.5-6h. E72-A (a, b, c e d); E72-B (e, f, g e h); E72-C (i, j, k e l); E72-D (m, n, o e p) (continuação).

As micrografias mostraram que as diferentes sínteses apresentaram semelhanças quanto à forma e ao tamanho das partículas. Apenas a amostra E72-B apresentou pontos esféricos nos cristais, que podem ser referentes a precursores não transformados. Podem ser observados aglomerados da ordem de 100 nm formados por cristais de menor tamanho, o que confirma a obtenção da zeólita faujasita com cristais nanométricos. Na Figura 4.36 pode-se observar os planos cristalinos da amostra onde foram traçadas as linhas pretas para melhor visualização. Os sete espaços entre as linhas possuem 10 nm, assim cada espaço tem cerca de 14 Å, que é uma medida próxima ao diâmetro da grande cavidade da zeólita faujasita ( $\sim 13$  Å), essa é a distância interplanar do plano  $hkl = 111$ .



**Figura 4.36** – MET da amostra E72-D mostrando a distância interplanar do plano hkl = 111.

Uma proposta de formação da zeólita em mistura reacional com elevada alcalinidade pode ser vista na Figura 4.37.



**Figura 4.37** – Transformação dos precursores em material zeolítico. (a) Rearranjo da fase sólida e (b) formação a partir de espécies solúveis na fase líquida (adaptação do mecanismo de Guth, J. –L.; Caullet, P. In: CUNDY e COX, 2003).

A maior basicidade obtida com o aumento da quantidade de mols de  $\text{Na}_2\text{O}$  provocou a maior dissolução da sílica polimérica aumentando a concentração de espécies de baixo peso molecular na fase líquida, dificultando que ocorram rearranjos da fase sólida para a estrutura da zeólitas. Esse tipo de “isomerização” da fase sólida levaria a partículas maiores, enquanto que a formação a partir de espécies presentes na fase líquida produziria uma maior quantidade de partículas de menor tamanho. O envelhecimento da mistura reacional forneceu o tempo necessário para a formação e estabilização dessa maior quantidade de núcleos, que após um rápido período de cristalização (6 h a 100 °C) formam os nanocristais da zeólita. Assim, a etapa de envelhecimento em misturas com elevada alcalinidade mostra-se de grande importância para a obtenção de cristais nanométricos.

Zhan et al. (2002) obteve cristais entre 20 e 100 nm sem o uso de direcionador submetendo misturas reacionais a vigorosa agitação por dois dias de tratamento hidrotérmico a 60 °C. Huang et al. (2010) utilizando sílica coloidal e isopropóxido de alumínio obtiveram aglomerados de 300 a 400 nm, submetendo a mistura reacional a 3 estágios de síntese em 3 temperaturas diferentes. No presente trabalho foram obtidos aglomerados da ordem de 100 nm compostos de cristais de menores dimensões. A síntese foi realizada utilizando fontes de sílica e alumina de custo reduzido, submetendo a mistura reacional a 3 dias de envelhecimento a 25 °C seguido de tratamento hidrotérmico por 6 h a 100 °C (duas etapas). Comparando com o método descrito por Zhan et al. (2002) nossa metodologia usa um sistema mais simples pois não necessita de vigorosa agitação. Na comparação com o trabalho de Huang et al. (2010) os nanocristais obtidos em nosso trabalho além de menores foram sintetizados utilizando fontes de sílica e alumina de menor custo e com apenas 2 estágios síntese.

## CAPÍTULO V

### 5. CONCLUSÕES

O método de síntese utilizado mostrou-se bastante reprodutível para obtenção da fase FAU, com diferenças apenas nas intensidades dos picos de difração. A variação do teor de água influenciou na cristalinidade dos produtos, quantidades maiores de água na mistura reacional afetaram a cinética de cristalização, sendo necessários tempos maiores de síntese para a obtenção de produtos com cristalinidade elevada. Não foi observado efeito da diluição no tamanho do cristal, entretanto, teores menores de água submetidos a maiores tempos de cristalização precisam ser melhor estudados, pois as micrografias das amostras com baixo teor de água mostraram uma rugosidade aparente na superfície da partícula. Isso pode indicar o intercrescimento de cristais menores formando grandes aglomerados.

A curva de cristalização obtida indicou a estabilização da cristalinidade em 8 h de tratamento hidrotérmico, levando-nos a trabalhar em tempos menores de síntese para otimizar o processo e não favorecer o crescimento dos cristais. O envelhecimento da mistura reacional diminuiu o tempo de indução, deslocando assim as curvas de cristalização para tempos menores. A temperatura de envelhecimento aumentou a organização do material, na temperatura maior de envelhecimento a cristalização foi ligeiramente mais rápida, mas sem afetar o tamanho das partículas. Amostras envelhecidas são em torno de 50 % menores do que as que não foram submetidas ao envelhecimento.

O aumento do tempo de envelhecimento provocou um alargamento dos picos de difração, resultando em tamanhos de cristalito menores. Os tempos de tratamento hidrotérmico (6 e 8 h) mostram-se longos, podendo as amostras estarem em equilíbrio e assim os efeitos do tempo de envelhecimento não serem observados. O tempo de 3 h de cristalização mostrou-se curto, com a maior parte das amostras sem padrão de difração. Tempos intermediários podem nos fornecer informações mais precisas sobre o efeito do tempo de envelhecimento.

A influência da alcalinidade foi bastante pronunciada na cristalinidade do material. Maiores teores de Na<sub>2</sub>O produziram materiais com picos de difração menos

intensos e também menores tamanhos de partículas. A formação da zeólita mostra uma forte dependência cinética, visto que, tempos maiores de síntese produziram materiais com maior porosidade e área externa, para a amostra com maior alcalinidade. A introdução de uma etapa de envelhecimento para a mistura reacional de maior alcalinidade mostrou-se de grande importância não só para o controle da pureza do produto final, mas, também na diminuição do tamanho dos cristais. Com 72 h de envelhecimento são obtidos aglomerados de 100 nm formados por cristais de menor tamanho. Assim, foi desenvolvido um novo método de síntese de cristais nanométricos para a zeólita faujasita, usando reagentes de baixo custo, com alta eficiência e reprodutibilidade.



## CAPÍTULO VI

### 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Verificar o efeito da diluição da mistura reacional após uma etapa de envelhecimento, usando água ou um co-solvente como diluente (ex. etanol).
- ✓ Realizar estudos com temperaturas de envelhecimento superiores a 25 °C, objetivando diminuir o tempo de envelhecimento.
- ✓ Substituir parcialmente o cátion Na<sup>+</sup> por um cátion maior como K<sup>+</sup>, visando dificultar o transporte de espécies para a superfície da fase sólida e assim inibir o crescimento dos cristais.
- ✓ Generalizar o método de misturas reacionais com elevada alcalinidade submetida a envelhecimento para sintetizar nanocristais de outras estruturas zeolíticas, como por exemplo, GIS, LTA, MOR, MFI.
- ✓ Utilizar a amostra E72-B8.5-6h na forma ácida na reação de desidratação do etanol e isomerização de parafinas lineares.

## REFERÊNCIAS

- Aguado, J.; Serrano, D. P.; Escola, J. M.; Rodríguez, J. M. **Low temperature synthesis and properties of ZSM-5 aggregates formed by ultra-small nanocrystals.** *Microporous and Mesoporous Materials* 75 (1-2), pp. 41-49, 2004.
- Alfaro, S.; Rodríguez, C.; Valenzuela, M. A.; Bosch, P. **Aging time effect on the synthesis of small crystal LTA zeolites in the absence of organic template.** *Materials Letters* 61(23-24), pp. 4655-4658, 2007.
- Barsi, F. V. **Isomerização do n-heptano sobre catalisadores bifuncionais Pt-Ni suportados em zeólitas BEA e FAU.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos – SP, 2009.
- Braga, A. A. C.; Morgon, N. H. **Descrições estruturais cristalinas de zeólitos.** *Química Nova*, 30 (1), pp. 178-188, 2007.
- Brar, T.; France, P.; Smirniotis, P. G. **Control of crystal size and distribution of zeolite A.** *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40 (4), pp. 1133-1139, 2001.
- Breck, D. W. **Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use.** John Wiley & Sons Inc, 3rd Print edition, 784 f, 1974.
- Cambor, M. A.; Corma, A.; Martínez, A.; Mocholí, F. A.; Pariente, J. P. **Benefits in Activity and Selectivity of Small Y Zeolite Crystallites Stabilized by a Higher Silicon-to-Aluminium Ratio by Synthesis.** *Applied Catalysis* 55 (1), pp. 65-74, 1989.
- Cambor, M. A.; Corma, A.; Valencia, S. **Characterization of nanocrystalline zeolite beta.** *Microporous and Mesoporous Materials* 25 (1-3), pp. 59-74, 1998.
- Caro, J.; Noack, M.; Kölsch, P.; Schäfer, R. **Zeolite membranes - state of their development and perspective.** *Microporous and Mesoporous Materials* 38 (1), pp. 3-24, 2000.
- Carr, C. S.; Shantz, D. F. **Non-ionic-microemulsion mediated growth of zeolite A.** *Microporous and Mesoporous Materials* 85 (3), pp. 284-292, 2005.
- Chen, Z.; Li, S.; Yan, Y. **Synthesis of template-free zeolite nanocrystals by reverse microemulsion-microwave method.** *Chemistry of Materials* 17 (9), pp. 2262-2266, 2005.
- Cizmek, A.; Subotica, B.; Kralj, D.; Babić-Ivančić, V.; Tonejc, A. **The influence of gel properties on the kinetics of crystallization and particulate properties of MFI-type zeolites. I. The influence of time and temperature of gel ageing on the particulate properties of silicalite-1 microcrystals.** *Microporous Materials* 12 (4-6), pp. 267-280, 1997.

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

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

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

Di Renzo, F. ***Zeolites as tailor-made catalysts: Control of the crystal size***. Catalysis Today 41 (1-3), pp. 37-40, 1998.

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

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

Fegan, S.G.; Lowe, B.M. ***Effect of alkalinity on the crystallisation of silicalite-1 precursors***. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases 82 (3), pp. 785-799, 1986.

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

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

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

Hamidi, F.; Bengueddach, A.; Di Renzo, F.; Fajula, F. ***Control of crystal size and morphology of mordenite***. Catalysis Letters 87 (3-4), pp. 149-152, 2003.

Hedlund, J.; Schoeman, B.; Sterte, J. ***Ultrathin oriented zeolite LTA films***. Chemical Communications 13, pp. 1193-1194, 1997.

Holmberg, B. A.; Wang, H.; Norbeck, J. M.; Yan, Y. ***Controlling size and yield of zeolite Y nanocrystals using tetramethylammonium bromide***. Microporous and Mesoporous Materials 59 (1), pp. 13-28, 2003.

Holmberg, B. A.; Wang, H.; Yan, Y. ***High silica zeolite Y nanocrystals by dealumination and direct synthesis***. Microporous and Mesoporous Materials 74 (1-3), pp. 189-198, 2004.

Hosokawa, H.; Oki, K. **Synthesis of nanosized A-type zeolites from sodium silicates and sodium aluminates in the presence of a crystallization inhibitor.** Chemistry Letters 32 (7), pp. 586-587, 2003.

Huang, Y.; Wang, K.; Dong, D.; Li, D.; Hill, M. R.; Hill, A. J.; Wang, H. **Synthesis of hierarchical porous zeolite NaY particles with controllable particle sizes.** Microporous and Mesoporous Materials 127, pp. 167-175, 2010.

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

IZA – International Zeolite Association. Disponível em: <www.iza-online.org>. Acesso em: 5 mar. 2010.

Kirschhock, C. E. A.; Buschmann, V.; Kremer, S.; Ravishankar, R.; Houssin, C. J. Y.; Mojet, B. L.; Van Santen, R. A.; Grobet, P. J.; Jacobs, P. A.; Martens, J.A. **Zeosil nanoslabs: Building blocks in  $nPr_4N^+$ -mediated synthesis of MFI zeólita.** Angewandte Chemie - International Edition 40 (14), pp. 2637-2640, 2001.

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

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

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

Kirschhock, C. E. A.; Ravishankar, R.; Van Looveren, L.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A. **Mechanism of transformation of precursors into nanoslabs in the early stages of MFI and MEL zeolite formation from TPAOH-TEOS- $H_2O$  and TBAOH-TEOS- $H_2O$  mixtures.** Journal of Physical Chemistry B 103 (24), pp. 4972-4978, 1999a.

Kirschhock, C. E. A.; Ravishankar, R.; Verspeurt, F.; Grobet, P. J.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A. **Identification of precursor species in the formation of MFI zeolite in the TPAOH-TEOS- $H_2O$  system.** Journal of Physical Chemistry B 103 (24), pp. 4965-4971, 1999.

Knight, C. T. G. **Are zeolite secondary building units really red herrings?** Zeolites 10, pp. 140-144, 1990.

Knight, C. T. G.; Kinrade, S. D. **Comment on "identification of precursor species in the formation of MFI zeolite in the TPAOH-TEOS- $H_2O$  system".** Journal of Physical Chemistry B 106 (12), pp. 3329-3334, 2002.

Larlus, O.; Mintova, S.; Bein, T. **Environmental syntheses of nanosized zeolites with high yield and monomodal particle size distribution.** *Microporous and Mesoporous Materials*, 96 (1-3), pp. 405-412, 2006.

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

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

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

Li, L.; Thangamathesvaran, P. M.; Yue, C. Y.; Tarn, K. C.; Hu, X.; Lam, Y. C. **Gel network structure of methylcellulose in water.** *Langmuir* 17 (26), pp. 8062-8068, 2001b.

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

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

Li, Q.; Creaser, D.; Sterte, J. **High yield synthesis of colloidal crystals of faujasite zeolites.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, 135, pp. 02-O-03, 2001.

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

Li, Q.; Creaser, D.; Sterte, J. **An investigation of the nucleation/crystallization kinetics of nanosized colloidal faujasite zeolites.** *Chemistry of Materials*, 14 (3), pp. 1319-1324, 2002.

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

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

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

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

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

Martins, L.; Cardoso, D. **Aplicação Catalítica de Peneiras Moleculares Básicas Micro e Mesoporosas.** Química Nova, 29 (2), 358-364, 2006.

Mintova, S.; Olson, N. H.; Bein, T. **Electron Microscopy Reveals the Nucleation Mechanism of Zeolite Y from Precursor Colloids.** Angewandte Chemie - International Edition 38 (21), pp. 3201-3204, 1999.

Mintova, S.; Olson, N. H.; Valtchev, V.; Bein, T. **Mechanism of zeolite A nanocrystal growth from colloids at room temperature.** Science, 283 (5404), pp. 958-960, 1999a.

Mintova, S.; Valtchev, V. **Synthesis of nanosized fau-type zeolite.** Studies in Surface Science and Catalysis, 125, pp. 141-148, 1999.

Mostowicz, R.; Berak, J. M. **Factors influencing the crystal morphology of ZSM-5 type zeolites.** Studies in Surface Science and Catalysis, 24, pp. 65-72, 1985.

Naik, S. P.; Chen, J. C.; Chiang, A. S. **Synthesis of silicalite nanocrystals via the steaming of surfactant protected precursors.** Microporous and Mesoporous Materials 54 (3), pp. 293-303, 2002.

Ocanto, F., Álvarez, R., Urbina de Navarro, C., Lieb, A., Linares, C. F. **Influence of the alkalinity and NO<sub>3</sub>/Cl anionic composition on the synthesis of the cancrinite-sodalite system.** Microporous and Mesoporous Materials 116 (1-3), pp. 318-322, 2008.

Payra, P.; Dutta, P. K. in: Auerbach, S. M. (Ed.); Carrado, K. A. (Ed.); Dutta, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology.** New York: Marcel Dekker, Capítulo 1, *Zeolites: A Primer*, 1184f., 2003.

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

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

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

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

Rakoczy, R. A.; Traa, Y. **Nanocrystalline zeolite A: Synthesis, ion exchange and dealumination.** Microporous and Mesoporous Materials 60 (1-3), pp. 69-78, 2003.

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

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

Robson, H. (Ed.) **Verified Syntheses of Zeolitic Materials.** 2<sup>a</sup> Ed., Elsevier, 265 f., 2001.

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

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

Schoeman, B. J.; Sterte, J.; Otterstedt, J.-E. **Colloidal zeolite suspensions.** Zeolites, 14 (2), pp. 110-116, 1994.

Schoeman, B. J.; Babouchkina, E.; Mintova, S.; Valtchev, V. P.; Sterte, J. **Synthesis of discrete colloidal crystals of zeolite beta and their application in the preparation of thin microporous films.** Journal of Porous Materials 8 (1), pp. 13-22, 2001.

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

Song, W.; Grassian, V. H.; Larsen, S. C. **High yield method for nanocrystalline zeolite synthesis.** Chemical Communications, 23, pp. 2951-2953, 2005.

Song, W.; Li, G.; Grassian, V. H.; Larsen, S. C. **Development of improved materials for environmental applications: Nanocrystalline NaY zeolites.** Environmental Science and Technology 39 (5), pp. 1214-1220, 2005a.

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

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

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

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

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

Uguina, M. A.; Lucas, A.; Ruiz, F.; Serrano, D. P. **Synthesis of ZSM-5 from ethanol-containing systems. Influence of the gel composition**. Industrial and Engineering Chemistry Research 34 (2), pp. 451-456, 1995.

Valtchev, V. P.; Bozhilov, K. N. **Transmission electron microscopy study of the formation of FAU-type zeolite at room temperature**. Journal of Physical Chemistry B 108 (40), pp. 15587-15598, 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 39 (1-2), pp. 135-147, 2000.

Venna, S. R.; Carreon, M. A. **Synthesis of SAPO-34 crystals in the presence of crystal growth inhibitors**. Journal of Physical Chemistry B 112 (51), pp. 16261-16265, 2008.

Wang, H.; Holmberg, B. A.; Yan, Y. **Synthesis of template-free zeolite nanocrystals by using in situ thermoreversible polymer hydrogels**. Journal of the American Chemical Society 125 (33), pp. 9928-9929, 2003.

Watson, J. N.; Iton, L. E.; Keir, R. I.; Thomas, J. C.; Dowling, T. L.; White, J. W. **TPA-silicalite crystallization from homogeneous solution: Kinetics and mechanism of nucleation and growth**. Journal of Physical Chemistry B 101 (48), pp. 10094-10104, 1997.

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

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

Yang, S.; Li, Q.; Wang, M.; Navrotsky, A. **Competition of FAU and LTA in the synthesis system  $(TMA,Na)_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$** . Microporous and Mesoporous Materials 87 (3), pp. 261-267, 2006.

Yang, S.; Vlessidis, A. G.; Evmiridis, N. P. **Influence of Gel Composition and Crystallization Conditions on the Conventional Synthesis of Zeolites**. Industrial and Engineering Chemistry Research 36 (5), pp. 1622-1631, 1997.



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

Zhan, B. -Z.; White, M. A.; Lumsden, M.; Mueller-Neuhaus, J.; Robertson, K. N.; Cameron, T. S.; Gharghour, M. ***Control of particle size and surface properties of crystals of NaX zeolite.*** Chemistry of Materials 14 (9), pp. 3636-3642, 2002.

Zhdanov, S. P.; Khvoshchev, S. S.; Keoktistova, N. N. ***Synthetic Zeolites. - Crystalization.*** N. F. Standen (Trad.). New York: Gordon and Breach Science Publishers, v.1., 296 f., 1990.

Zhu, G.; Qiu, S.; Yu, J.; Sakamoto, Y.; Xiao, F.; Xu, R.; Terasaki, O. ***Synthesis and Characterization of High-Quality Zeolite LTA and FAU Single Nanocrystals.*** Chemistry of Materials 10, pp. 1483-1486, 1998.

## APÊNDICE A

**Síntese da Zeólita NaY Nano (THC)**

Preto= valor fixo      Vermelho= variável      Azul = Resultado

**Composição:** 5,5 Na<sub>2</sub>O : 1,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 10 SiO<sub>2</sub> : 180 H<sub>2</sub>O

Baseado no Método de: D. Hu et al, Materials Research Bulletin 43 (2008) 3553-3561

**Reagentes**  
**Direcionador** Nenhum  
**Fonte de SiO<sub>2</sub>** Aerosil 200  
**Fonte de Alum** Aluminato de sodio (Riedel de Haen) (54% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 41% Na<sub>2</sub>O : 5% H<sub>2</sub>O)  
**Outros**

**Relações:** Na<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O = 2 NaOH

| Componente do Gel              | Razão Molar | MM     | Reagente Usado   | MM Reagente | Mols Reagente | Mols de H <sub>2</sub> O | Mols de Na    | Massa Reagente | Massa Percentual |               |
|--------------------------------|-------------|--------|------------------|-------------|---------------|--------------------------|---------------|----------------|------------------|---------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 10,000      | 60,08  | Aerosil          | 60,08       | 10,000        | 0,00                     | 0,000         | 600,848        | 13,80            |               |
| Na <sub>2</sub> O              | 5,500       | 61,98  | NaOH             | 40,00       | 8,502         | 0,00                     | 8,502         | 340,079        | 7,81             |               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,000       | 101,96 | Aluminato de Na  | 94,41       | 2,000         | 1,05                     | 2,498         | 188,81481      | 4,34             |               |
| H <sub>2</sub> O               | 180,000     | 18,02  | H <sub>2</sub> O | 18,02       | 178,952       | 178,95                   | 0,000         | 3224,719       | 74,06            |               |
| <b>Total</b>                   |             |        |                  |             |               |                          | <b>180,00</b> | <b>11,000</b>  | <b>4354,460</b>  | <b>100,00</b> |

|                      |    |
|----------------------|----|
| Número de Autoclaves | 1  |
| Massa no Autoclave   | 15 |

| Massa de Gel na Síntese | Fator       | Reagente Usado   | Massa Reagente g |
|-------------------------|-------------|------------------|------------------|
| 15                      | 0,003444744 | Aerosil          | 2,070            |
|                         |             | NaOH             | 1,171            |
|                         |             | Aluminato        | 0,650            |
|                         |             | H <sub>2</sub> O | 11,108           |
|                         |             | <b>Total</b>     | <b>15,000</b>    |

**Procedimento:**

Disolver Aluminato e NaOH em H<sub>2</sub>O;  
 Agitar até ficar transparente;  
 Adicionar sílica e agitar até homogêneo  
 THC 100 °C por 24 h  
 Lavagem e secagem

TH = Tratamento Hidrotérmico

Planilha típica utilizada para o cálculo das quantidades dos reagentes usados na síntese dos materiais zeolíticos.

## APÊNDICE B

**Tabela B1** – Resumo das variáveis de síntese para cada amostra.

| Amostra <sup>a</sup> | T <sub>TH</sub> (°C) | t <sub>TH</sub> (h) | T <sub>ENV</sub> (°C) | t <sub>ENV</sub> (h) | C <sub>H2O</sub> (mols) | C <sub>Na2O</sub> (mols) |
|----------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------|
| Y-20H2O              | 100                  | 24                  | -                     | -                    | 20                      | 5,5                      |
| Y-40H2O              | 100                  | 24                  | -                     | -                    | 40                      | 5,5                      |
| Y-60H2O              | 100                  | 24                  | -                     | -                    | 60                      | 5,5                      |
| Y-80H2O              | 100                  | 24                  | -                     | -                    | 80                      | 5,5                      |
| Y-100H2O             | 100                  | 24                  | -                     | -                    | 100                     | 5,5                      |
| Y-120H2O             | 100                  | 24                  | -                     | -                    | 120                     | 5,5                      |
| Y-140H2O             | 100                  | 24                  | -                     | -                    | 140                     | 5,5                      |
| Y-160H2O             | 100                  | 24                  | -                     | -                    | 160                     | 5,5                      |
| Y-180H2O             | 100                  | 24                  | -                     | -                    | 180                     | 5,5                      |
| Y-200H2O             | 100                  | 24                  | -                     | -                    | 200                     | 5,5                      |
| Y-220H2O             | 100                  | 24                  | -                     | -                    | 220                     | 5,5                      |
| Y-240H2O             | 100                  | 24                  | -                     | -                    | 240                     | 5,5                      |
| Y-260H2O             | 100                  | 24                  | -                     | -                    | 260                     | 5,5                      |
| Y-280H2O             | 100                  | 24                  | -                     | -                    | 280                     | 5,5                      |
| Y-300H2O             | 100                  | 24                  | -                     | -                    | 300                     | 5,5                      |
| Y-320H2O             | 100                  | 24                  | -                     | -                    | 320                     | 5,5                      |
| Y-340H2O             | 100                  | 24                  | -                     | -                    | 340                     | 5,5                      |
| Y-360H2O             | 100                  | 24                  | -                     | -                    | 360                     | 5,5                      |
| Y-380H2O             | 100                  | 24                  | -                     | -                    | 380                     | 5,5                      |
| Y-400H2O             | 100                  | 24                  | -                     | -                    | 400                     | 5,5                      |
| Y-200H2O-8h          | 100                  | 8                   | -                     | -                    | 200                     | 5,5                      |
| Y-220H2O-8h          | 100                  | 8                   | -                     | -                    | 220                     | 5,5                      |
| Y-240H2O-8h          | 100                  | 8                   | -                     | -                    | 240                     | 5,5                      |
| Y-260H2O-8h          | 100                  | 8                   | -                     | -                    | 260                     | 5,5                      |
| Y-280H2O-8h          | 100                  | 8                   | -                     | -                    | 280                     | 5,5                      |
| Y-300H2O-8h          | 100                  | 8                   | -                     | -                    | 300                     | 5,5                      |
| Y-320H2O-8h          | 100                  | 8                   | -                     | -                    | 320                     | 5,5                      |
| Y-340H2O-8h          | 100                  | 8                   | -                     | -                    | 340                     | 5,5                      |
| Y-360H2O-8h          | 100                  | 8                   | -                     | -                    | 360                     | 5,5                      |
| Y-380H2O-8h          | 100                  | 8                   | -                     | -                    | 380                     | 5,5                      |
| Y-400H2O-8h          | 100                  | 8                   | -                     | -                    | 400                     | 5,5                      |
| Y-80H2O-24h          | 100                  | 24                  | -                     | -                    | 80                      | 5,5                      |
| Y-80H2O-32h          | 100                  | 32                  | -                     | -                    | 80                      | 5,5                      |
| Y-80H2O-40h          | 100                  | 40                  | -                     | -                    | 80                      | 5,5                      |
| Y-80H2O-48h          | 100                  | 48                  | -                     | -                    | 80                      | 5,5                      |
| CY-380H2O-24h        | 100                  | 24                  | -                     | -                    | 380                     | 5,5                      |
| CY-380H2O-48h        | 100                  | 48                  | -                     | -                    | 380                     | 5,5                      |
| CY-380H2O-72h        | 100                  | 72                  | -                     | -                    | 380                     | 5,5                      |
| CY-380H2O-96h        | 100                  | 96                  | -                     | -                    | 380                     | 5,5                      |

T<sub>TH</sub> = Temperatura de tratamento hidrotérmicoT<sub>ENV</sub> = Temperatura de envelhecimentoC<sub>H2O</sub> = Mols de água na mistura reacional<sup>a</sup> Todas as amostras possuem razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 10t<sub>TH</sub> = Tempo de tratamento hidrotérmicot<sub>ENV</sub> = Tempo de envelhecimentoC<sub>Na2O</sub> = Mols de Na<sub>2</sub>O na mistura reacional

Tabela B1 – Resumo das variáveis de síntese para cada amostra (continuação).

| Amostra <sup>a</sup> | T <sub>TH</sub> (°C) | t <sub>TH</sub> (h) | T <sub>ENV</sub> (°C) | t <sub>ENV</sub> (h) | C <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (mols) | C <sub>Na<sub>2</sub>O</sub> (mols) |
|----------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| Y-180H2O-0h          | 100                  | 0                   | -                     | -                    | 180                                | 5,5                                 |
| Y-180H2O-4h          | 100                  | 4                   | -                     | -                    | 180                                | 5,5                                 |
| Y-180H2O-5h          | 100                  | 5                   | -                     | -                    | 180                                | 5,5                                 |
| Y-180H2O-6h          | 100                  | 6                   | -                     | -                    | 180                                | 5,5                                 |
| Y-180H2O-7h          | 100                  | 7                   | -                     | -                    | 180                                | 5,5                                 |
| Y-180H2O-8h          | 100                  | 8                   | -                     | -                    | 180                                | 5,5                                 |
| Y-180H2O-9h          | 100                  | 9                   | -                     | -                    | 180                                | 5,5                                 |
| Y-180H2O-10h         | 100                  | 10                  | -                     | -                    | 180                                | 5,5                                 |
| Y-180H2O-11h         | 100                  | 11                  | -                     | -                    | 180                                | 5,5                                 |
| Y-180H2O-12h         | 100                  | 12                  | -                     | -                    | 180                                | 5,5                                 |
| E24-25C-1h           | 100                  | 1                   | 25                    | 24                   | 180                                | 5,5                                 |
| E24-25C-2h           | 100                  | 2                   | 25                    | 24                   | 180                                | 5,5                                 |
| E24-25C-3h           | 100                  | 3                   | 25                    | 24                   | 180                                | 5,5                                 |
| E24-25C-4h           | 100                  | 4                   | 25                    | 24                   | 180                                | 5,5                                 |
| E24-25C-5h           | 100                  | 5                   | 25                    | 24                   | 180                                | 5,5                                 |
| E24-25C-6h           | 100                  | 6                   | 25                    | 24                   | 180                                | 5,5                                 |
| E24-40C-1h           | 100                  | 1                   | 40                    | 24                   | 180                                | 5,5                                 |
| E24-40C-2h           | 100                  | 2                   | 40                    | 24                   | 180                                | 5,5                                 |
| E24-40C-3h           | 100                  | 3                   | 40                    | 24                   | 180                                | 5,5                                 |
| E24-40C-4h           | 100                  | 4                   | 40                    | 24                   | 180                                | 5,5                                 |
| E24-40C-5h           | 100                  | 5                   | 40                    | 24                   | 180                                | 5,5                                 |
| E24-40C-6h           | 100                  | 6                   | 40                    | 24                   | 180                                | 5,5                                 |
| E24-25C-6h           | 100                  | 6                   | 25                    | 24                   | 180                                | 5,5                                 |
| E48-25C-6h           | 100                  | 6                   | 25                    | 48                   | 180                                | 5,5                                 |
| E72-25C-6h           | 100                  | 6                   | 25                    | 72                   | 180                                | 5,5                                 |
| E120-25C-6h          | 100                  | 6                   | 25                    | 120                  | 180                                | 5,5                                 |
| E24-25C-8h           | 100                  | 8                   | 25                    | 24                   | 180                                | 5,5                                 |
| E48-25C-8h           | 100                  | 8                   | 25                    | 48                   | 180                                | 5,5                                 |
| E72-25C-8h           | 100                  | 8                   | 25                    | 72                   | 180                                | 5,5                                 |
| E120-25C-8h          | 100                  | 8                   | 25                    | 120                  | 180                                | 5,5                                 |
| E24-25C-3h           | 100                  | 3                   | 25                    | 24                   | 180                                | 5,5                                 |
| E48-25C-3h           | 100                  | 3                   | 25                    | 48                   | 180                                | 5,5                                 |
| E72-25C-3h           | 100                  | 3                   | 25                    | 72                   | 180                                | 5,5                                 |
| E96-25C-3h           | 100                  | 3                   | 25                    | 96                   | 180                                | 5,5                                 |
| E24-40C-3h           | 100                  | 3                   | 40                    | 24                   | 180                                | 5,5                                 |
| E48-40C-3h           | 100                  | 3                   | 40                    | 48                   | 180                                | 5,5                                 |
| E72-40C-3h           | 100                  | 3                   | 40                    | 72                   | 180                                | 5,5                                 |
| E96-40C-3h           | 100                  | 3                   | 40                    | 96                   | 180                                | 5,5                                 |
| Y-B5.5               | 100                  | 6                   | -                     | -                    | 180                                | 5,5                                 |
| Y-B6.5               | 100                  | 6                   | -                     | -                    | 180                                | 6,5                                 |
| Y-B7.5               | 100                  | 6                   | -                     | -                    | 180                                | 7,5                                 |
| Y-B8.5               | 100                  | 6                   | -                     | -                    | 180                                | 8,5                                 |
| Y-B8.5-2h            | 100                  | 2                   | -                     | -                    | 180                                | 8,5                                 |
| Y-B8.5-4h            | 100                  | 4                   | -                     | -                    | 180                                | 8,5                                 |
| Y-B8.5-6h            | 100                  | 6                   | -                     | -                    | 180                                | 8,5                                 |
| Y-B8.5-8h            | 100                  | 8                   | -                     | -                    | 180                                | 8,5                                 |
| Y-B8.5-10h           | 100                  | 10                  | -                     | -                    | 180                                | 8,5                                 |
| Y-B8.5-12h           | 100                  | 12                  | -                     | -                    | 180                                | 8,5                                 |
| E24-B8.5-6h          | 100                  | 6                   | 25                    | 24                   | 180                                | 8,5                                 |
| E48-B8.5-6h          | 100                  | 6                   | 25                    | 48                   | 180                                | 8,5                                 |
| E72-B8.5-6h          | 100                  | 6                   | 25                    | 72                   | 180                                | 8,5                                 |

T<sub>TH</sub> = Temperatura de tratamento hidrotérmicoT<sub>ENV</sub> = Temperatura de envelhecimentoC<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = Mols de água na mistura reacional<sup>a</sup> Todas as amostras possuem SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 10t<sub>TH</sub> = Tempo de tratamento hidrotérmicot<sub>ENV</sub> = Tempo de envelhecimentoC<sub>Na<sub>2</sub>O</sub> = Mols de Na<sub>2</sub>O na mistura reacional

## LISTA DE FIGURAS

|                    |   |    |
|--------------------|---|----|
| <b>Figura 2.1</b>  | Construção de diferentes estruturas SDO, LTA, FAU e EMT a partir da cavidade sodalita.....  | 5  |
| <b>Figura 2.2</b>  | Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas da zeólita.....   | 5  |
| <b>Figura 2.3</b>  | Tipos de seletividade com peneiras moleculares.....   | 6  |
| <b>Figura 2.4</b>  | Estrutura da Zeólita Faujasita.....   | 7  |
| <b>Figura 2.5</b>  | Síntese hidrotérmica de zeólitas.....   | 9  |
| <b>Figura 2.6</b>  | Evolução da ordem da mistura reacional, primeira fase amorfa (a), segunda fase amorfa mais organizada (b) produtos cristalinos (c).....   | 10 |
| <b>Figura 2.7</b>  | Energia de nucleação, ilustrando o conceito de raio crítico $r_c$ .....   | 10 |
| <b>Figura 2.8</b>  | Curva de cristalização típica da síntese de zeólitas.....   | 11 |
| <b>Figura 2.9</b>  | Representação do mecanismo de síntese da zeólita FAU.....   | 12 |
| <b>Figura 2.10</b> | Átomos expostos em função do tamanho da partícula. Calculado para átomos na superfície de uma partícula esférica.....   | 12 |
| <b>Figura 2.11</b> | Micrografias da amostra $H_2O/Si = 20.1$ em diferentes ampliações.....  | 15 |
| <b>Figura 2.12</b> | Aumento do tamanho médio das partículas em função do tempo para misturas de síntese com seguinte composição: 9 TPAOH : 0,1 $Na_2O$ : 25 $SiO_2$ : x $Al_2O_3$ : 480 $H_2O$ : 100 EtOH onde, S1, x = 0,00; Z1, x = 0,0625; Z2, x = 0,1250; Z3, x = 0,2500..... | 17 |
| <b>Figura 2.13</b> | Padrão de difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura para três amostras de ZSM-5: a) 15 nm, b) 60 nm e c) amostra comercial da Zeolyst. (Escala = 100 nm).....   | 19 |
| <b>Figura 2.14</b> | Correlação entre o tamanho do cristal e a área superficial externa para zeólita ZSM-5.....  | 19 |
| <b>Figura 2.15</b> | Micrografias das amostras sintetizadas em diferentes temperaturas.....  | 20 |
| <b>Figura 2.16</b> | Comparação entre dois estágios iniciais, a 60 °C (a) e 80 °C (b).....   | 21 |
| <b>Figura 2.17</b> | Efeito do tempo de envelhecimento (TE) para amostras cristalizadas a 100 °C com diferentes fontes de sílica: (a) – (c) TEOS, (d) – (f) LUDOX TM.....  | 22 |
| <b>Figura 2.18</b> | Mecanismo proposto pelo grupo de Leuven para a formação da silicalita-1.....  | 24 |
| <b>Figura 2.19</b> | Proposta de mecanismo de crescimento da zeólita LTA.....  | 25 |
| <b>Figura 2.20</b> | Partículas em a) logo após a preparação da mistura reacional e depois de tratamento hidrotérmico a 100 °C por b) 28, c) 48 e d) 75 h.....   | 26 |
| <b>Figura 2.21</b> | Mecanismo de cristalização da zeólita FAU em condições ambiente.....  | 27 |
| <b>Figura 2.22</b> | Esquema ilustrativo de síntese em espaço confinado.....   | 28 |
| <b>Figura 2.23</b> | Ilustração de síntese em polímero termorreversível.....   | 29 |

|                    |  |    |
|--------------------|--|----|
| <b>Figura 2.24</b> | Esquema da síntese em microemulsão com tratamento de microondas.....   | 31 |
| <b>Figura 2.25</b> | Comparação de tamanho e rendimento para amostras sintetizadas com e sem Azul de Metileno.....  | 31 |
| <b>Figura 3.1</b>  | Fluxograma do procedimento experimental da síntese da zeólita com variação do teor de água.....  | 34 |
| <b>Figura 3.2</b>  | Fluxograma do procedimento experimental da curva de cristalização.....   | 35 |
| <b>Figura 3.3</b>  | Fluxograma do procedimento experimental da curva de cristalização com envelhecimento.....  | 36 |
| <b>Figura 3.4</b>  | Fluxograma do procedimento experimental da síntese com envelhecimento da mistura reacional com maior alcalinidade.....   | 38 |
| <b>Figura 4.1</b>  | Difratogramas de Raios X das amostras com diferentes teores de água entre 180 e 20 mols na mistura reacional, com suas respectivas réplicas e uma amostra USY..... | 42 |
| <b>Figura 4.2</b>  | Isotermas de fisissorção de nitrogênio para amostras com diferentes teores de água entre 180 a 20 mols e amostra USY.....  | 45 |
| <b>Figura 4.3</b>  | MEV das amostras Y-160H <sub>2</sub> O (a), Y-100H <sub>2</sub> O (b), Y-80H <sub>2</sub> O (c), Y-60H <sub>2</sub> O (d), Y-40H <sub>2</sub> O (e), USY (f).....  | 48 |
| <b>Figura 4.4</b>  | Difratogramas de Raios X para as amostras com teor de água entre 200 e 400 mols.....   | 49 |
| <b>Figura 4.5</b>  | Cristalinidade Relativa em função do teor de água na mistura reacional.....  | 51 |
| <b>Figura 4.6</b>  | Isotermas de fisissorção para amostras contendo entre 200 e 400 mols de água.....  | 52 |
| <b>Figura 4.7</b>  | Volume de microporos e área externa em função do teor de água, em vermelho são os valores obtidos para as réplicas das respectivas amostras.....                   | 54 |
| <b>Figura 4.8</b>  | Percentual de microporos para diferentes teores de água na mistura reacional.....  | 55 |
| <b>Figura 4.9</b>  | Diâmetro de partícula (fisissorção) e de domínio cristalográfico (Scherrer) para diferentes teores de água.....  | 55 |
| <b>Figura 4.10</b> | Fator de aglomeração para diferentes teores de água.....   | 56 |
| <b>Figura 4.11</b> | MET das amostras Y-160H <sub>2</sub> O (a-b) e Y-140H <sub>2</sub> O (c-d) em diferentes ampliações.....   | 57 |
| <b>Figura 4.12</b> | Rendimento para diferentes teores de água na mistura reacional.....  | 58 |
| <b>Figura 4.13</b> | Difratogramas para diferentes teores de água submetidos a tratamento hidrotérmico por 8h.....  | 58 |
| <b>Figura 4.14</b> | Difratogramas das amostras com 80 mols de água na mistura reacional em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.....   | 61 |
| <b>Figura 4.15</b> | Cristalinidade Relativa em função do tempo de tratamento hidrotérmico.....   | 62 |
| <b>Figura 4.16</b> | Difratogramas das amostras com 380 mols de água na mistura reacional em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.....  | 63 |



|                    |  |    |
|--------------------|--|----|
| <b>Figura 4.17</b> | Difratogramas de Raios X da curva de cristalização da amostra Y-180H <sub>2</sub> O.....   | 66 |
| <b>Figura 4.18</b> | Curva de cristalização obtida a partir dos resultados de difração da Figura 4.14.....  | 67 |
| <b>Figura 4.19</b> | Diâmetro médio em função do tempo de cristalização.....  | 63 |
| <b>Figura 4.20</b> | Difratogramas de Raios X para as amostras sintetizadas com envelhecimento a 25 °C por 24 h.....  | 69 |
| <b>Figura 4.21</b> | Difratogramas de Raios X para as amostras sintetizadas com envelhecimento a 40 °C por 24 h.....  | 70 |
| <b>Figura 4.22</b> | Comparação entre as curvas de cristalização das amostras com e sem envelhecimento.....   | 71 |
| <b>Figura 4.23</b> | MEV das amostras E24-25C-4h (a-b), E24-40C-4h (c-d) e Y-180H <sub>2</sub> O-6h (e-f).....  | 72 |
| <b>Figura 4.24</b> | Difratogramas as amostras submetidas a diferentes tempos de envelhecimento a 25 °C seguido de tratamento hidrotérmico por 6 ou 8 h a 100 °C.....     | 74 |
| <b>Figura 4.25</b> | Cristalinidade e diâmetro médio em função do tempo de envelhecimento para as amostras submetidas a 6 h (a) e 8 h (b) de tratamento hidrotérmico..... | 75 |
| <b>Figura 4.26</b> | Difratogramas das amostras envelhecidas a 25 e 40 °C por diferentes tempos.....  | 76 |
| <b>Figura 4.27</b> | Difratogramas das amostras com diferentes teores de Na <sub>2</sub> O e comparação com as amostras Y-80H <sub>2</sub> O e Y-380H <sub>2</sub> O..... | 78 |
| <b>Figura 4.28</b> | Rendimento em base úmida e seca para amostras com diferentes teores de Na <sub>2</sub> O na mistura reacional.....                                   | 79 |
| <b>Figura 4.29</b> | Micrografias das amostras Y-B7.5 (a-b) e Y-B8.5 (c-d).....   | 80 |
| <b>Figura 4.30</b> | Difratogramas da amostra Y-B8.5 em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.....   | 81 |
| <b>Figura 4.31</b> | Curva de cristalização da amostra Y-B8.5.....  | 82 |
| <b>Figura 4.32</b> | Difratogramas da amostra Y-B8.5 submetida a diferentes tempos de envelhecimento.....   | 83 |
| <b>Figura 4.33</b> | MET das amostras E24-B8.5-6h (a, b, c e d) e E72-B8.5-6h (e, f, g e h).....  | 84 |
| <b>Figura 4.34</b> | Difratogramas das réplicas da amostras E72-B8.5-6h.....  | 86 |
| <b>Figura 4.35</b> | MET das diferentes réplicas da amostra E72-B8.5-6h. E72-A (a, b, c e d); E72-B (e, f, g e h); E72-C (i, j, k e l); E72-D (m, n, o e p).....          | 87 |
| <b>Figura 4.36</b> | MET da amostra E72-D mostrando a distância interplanar do plano hkl = 111.....   | 90 |
| <b>Figura 4.37</b> | Transformação dos precursores em material zeolítico. (a) Rearranjo da fase sólida e (b) formação a partir de espécies solúveis na fase líquida.....  | 90 |

**LISTA DE TABELAS**

|                   |   |    |
|-------------------|---|----|
| <b>Tabela 4.1</b> | Valores de área externa e volume de microporos para amostras contendo entre 180 e 20 mols de água na mistura reacional.....   | 47 |
| <b>Tabela 4.2</b> | Resultados de volume de microporos e área externa para as amostras contendo entre 200 e 400 mols de água na mistura reacional.....  | 54 |
| <b>Tabela 4.3</b> | Resultados de área externa, volume de microporos, percentual de volume de microporos e cristalinidade relativa para as amostras da série de variação do teor de água..... | 64 |
| <b>Tabela 4.4</b> | Resultados de volume de microporos e área externa para as amostras envelhecidas em diferentes temperaturas.....   | 71 |
| <b>Tabela 4.5</b> | Resultados de área externa e volume de microporos para amostra Y-B8.5 submetida a diferentes tempos de envelhecimento a 25 °C.....  | 84 |
| <b>Tabela 4.6</b> | Resultados de volume de microporos e área externa para as réplicas da amostras E72-B8.5-6h.....   | 87 |