

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

JOÃO GUILHERME PEREIRA VICENTE

SÍNTESE E PROPRIEDADES DA ZEÓLITA  
FAUJASITA NANOMÉTRICA APLICADA À  
CATÁLISE BÁSICA

São Carlos – SP  
2015

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

JOÃO GUILHERME PEREIRA VICENTE

SÍNTESE E PROPRIEDADES DA ZEÓLITA  
FAUJASITA NANOMÉTRICA APLICADA À  
CATÁLISE BÁSICA

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

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso  
Co-orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Patrícia Moreira Lima

São Carlos – SP  
2015

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

V632sp

Vicente, João Guilherme Pereira.

Síntese e propriedades da zeólita faujasita nanométrica aplicada à catálise básica / João Guilherme Pereira Vicente. -- São Carlos : UFSCar, 2015.  
138 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Síntese. 2. Zeólita. 3. Catálise básica. 4. Troca iônica. 5. Condensação de Knoevenagel. I. Título.

CDD: 660.2844 (20ª)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE JOÃO GUILHERME PEREIRA VICENTE APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 24 DE FEVEREIRO DE 2015.

BANCA EXAMINADORA:



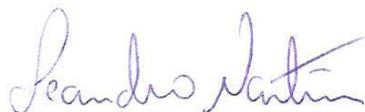
Dilson Cardoso  
**(Orientador), UFSCar**



Patrícia Moreira Lima  
**(Coorientadora), UFSCar**



Jean Marcel Ribeiro Gallo  
**UFSCar**



Leandro Martins  
**UNESP**

Ao meu querido pai João Batista e minha amada mãe Ana Márcia, que por infelicidade da vida não poder estar presente neste momento tão importante da minha vida mas que em meu coração estará sempre presente, gostaria de dedicar este trabalho a vocês, reconhecendo minha eterna gratidão e amor, por me trazerem com todo o amor e carinho a este mundo, cuidando e doando incondicionalmente seu sangue e suor em forma de amor e trabalho por mim, pois se hoje sou este ser humano devo e muito a vocês.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço à minha família. Em especial aos meus avôs, que embora não estejam mais presentes, me serviram de exemplo em muitos aspectos da minha vida. A minha namorada Ana Carolina por todo amor, compreensão e paciência durante todo este árduo período, pois sem ela nada disso seria possível, além de muito obrigado, dedico-lhe todo meu amor a você.

Ao Prof. Dilson, por ter me concedido a honra de ser meu orientador, pelo seu apoio, dedicação, confiança e enorme motivação para que eu pudesse alcançar meus objetivos, estando sempre disponível para o esclarecimento de dúvidas e principalmente por compartilhar seu amplo conhecimento.

A Prof.<sup>a</sup> Patrícia por aceitar a Co-orientação do trabalho e pela sua dedicação, apoio e incentivo de sempre continuar buscando resultados, independentemente de quais adversidades venham a surgir.

A todos os amigos que compõem o Laboratório de Catálise (LabCat), Deise, Ivana, Ricardo, Ana Flávia, Aurélia, Gil, Laura, Isabela, Lívia, Diogo, Marília, Ananda, José Roberto, João Sobreira, Hérica, Thiago Melo, Cristiane, William, Homero, Patrícia Brígida, Hélio entre outros. Em especial aos meus amigos Thiago Faheina e Jaílson pela enorme paciência e disponibilidade do seu tempo para esclarecimento de inúmeras dúvidas, ensinamentos e sugestões que surgiram no decorrer do trabalho. Ao meu grande amigo Pedro Paulo (PP) pela ajuda e as inúmeras análises realizadas.

Aos funcionários e professores do Departamento de Engenharia Química, especialmente os técnicos de laboratório Rômulo, Francisco (Espanhol) e Alexandra por ajudarem na caracterização dos materiais.

Aos Professores Osimar e Maritza da Universidade Federal de Alagoas pelas medidas de fisissorção realizadas.

A Prof.<sup>a</sup> Karina Arruda pela dedicação do seu tempo para o esclarecimento de dúvidas, muito obrigado.

Aos meus professores de graduação Sandra, Olímpio, Graça, Rogério, Rodrigo e Ivan pela amizade, confiança no meu potencial e no grande incentivo direcionado para que eu estivesse realizando meu mestrado.

À CAPES pelo apoio financeiro e ao CNPQ pela concessão da bolsa de mestrado.

## BREVE CURRÍCULO DO AUTOR

João Guilherme Pereira Vicente nasceu na cidade de Aguai, estado de São Paulo, no dia 02 de dezembro de 1986.

Em 2004 foi aprovado no vestibular para o curso técnico de Informática no Centro Paula Souza da cidade de Casa Branca - SP, concluindo-o em 2005. No ano seguinte ingressou no curso técnico de Mecatrônica no Colégio Integrado São Francisco localizado na cidade de Mogi Guaçu – SP, concluindo-o em 2007.

Em 2008 ingressou no curso de Engenharia Química na Faculdade Associada de Ensino (UNIFAE), que fica situada na cidade de São João da Boa Vista - SP, tendo em dezembro de 2012 concluído o curso. Iniciou suas atividades de iniciação científica no ano de 2011, recebendo sua primeira bolsa de IC pela agência PAIC / UNIFAE com trabalho intitulado “Fluidodinâmica Computacional Aplicada à Processos Industriais” sob a orientação da Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria das Graças Henrique da Silva. Concluiu o curso de graduação apresentando o projeto de conclusão intitulado “Construção e Estudo do Comportamento Operacional e Fluidodinâmico Computacional de um Reator de Fluxo Pistonado” sob a orientação da Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sandra Bizarria Villanueva.

Durante os anos de 2005 a 2013 manteve vínculo empregatício associado ao setor petroquímico desenvolvendo inúmeras atividades relacionadas a implementação e manutenção dos sistemas de gestão ISO 9001:2008 e ISO 9001:2014, além de coordenar as atividades laboratoriais de pesquisa e controle de qualidade.

Em março de 2013 ingressou no Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Em fevereiro de 2015 defendeu sua dissertação intitulada: “Síntese e Propriedades da Zeólita Faujasita Nanométrica Aplicada à Catálise Básica”, sob a orientação do Prof. Dr. Dilson Cardoso e Co-orientação da Prof.<sup>a</sup> Patrícia Moreira Lima.

## PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESTA DISSERTAÇÃO

1. VICENTE, J.G.P.; LIMA, P.M.; CARDOSO, D. **Influência da temperatura de envelhecimento na síntese da zeólita FAU com cristais nanométricos.** 10º Encontro Regional Norte/Nordeste de Catálise - ENCat, 2014, Recife – Pernambuco. CD de Resumos do 10º Encontro Regional Norte/Nordeste de Catálise – ENCat, 2014.
2. VICENTE, J.G.P.; LIMA, P.M.; CARDOSO, D. **Basic activity of zeolite X with nanosized crystals containing methyl-substituted ammonium cations in Knoevenagel condensation.** Catalysis at the Confluence of Science and Technology – NAM 24, 2015, Pittsburgh - USA.

## RESUMO

Com o objetivo de aumentar a acessibilidade aos sítios catalíticos, inúmeras pesquisas são realizadas atualmente visando a redução do diâmetro das partículas das zeólitas para a escala nanométrica. Assim, a fim de aperfeiçoar e reduzir o tempo de síntese da zeólita FAU nanométrica foram empregadas algumas modificações no método reportado na literatura sem a utilização de direcionadores orgânicos. O aumento da temperatura de envelhecimento proporcionou a redução do tamanho das partículas até 40°C, para valores superiores o fenômeno de crescimento tornou-se predominante. Na temperatura de 50°C e superiores, evidenciou-se a formação de materiais com relativa cristalinidade antes mesmo da etapa de tratamento hidrotérmico. No envelhecimento a 60°C por 24 h, de acordo com os difratogramas e com o emprego da equação de Scherrer foram obtidos os menores tamanhos de cristais dentre todas as sínteses realizadas, estes possuindo dimensões em torno de 12 nm. Em uma avaliação catalítica preliminar utilizando todas as zeólitas sintetizadas na forma sódica, na reação modelo de condensação de Knoevenagel, os melhores resultados foram obtidos pela zeólita constituída de cristais de 12 nm e partículas de 300 nm. Desse modo, quando comparado o tempo de síntese com a literatura, atingiu-se uma redução de 54 h, além de não ser mais necessária a etapa de tratamento hidrotérmico a 100°C. Para avaliar a influência do tamanho dos cristais zeolíticos quando estes aplicados à catálise básica, utilizou-se as zeólitas comercial e nanométrica sintetizada no trabalho. Ambos os materiais foram modificados por troca iônica com cátions de amônio e metilamônio, objetivando a geração de sítios catalíticos com propriedades básicas mais fortes. Devido a impedimentos estéricos a troca iônica não ocorreu totalmente, porém, a zeólita com cristais de 12 nm apresentou valores de troca iônica superiores para todos os cátions utilizados em relação a zeólita comercial, exceto para o cátion tetrametilamônio, em que os resultados foram similares. Dentre todos os cátions trocadores utilizados, as zeólitas contendo monometilamônio apresentaram melhores conversões. As avaliações catalíticas realizadas demonstraram melhor desempenho dos catalisadores nanométricos frente a zeólita micrométrica comercial. A maior acessibilidade e a melhor difusão dos reagentes e produtos pelos poros da zeólita nanométrica, proporcionaram melhores resultados nos estudos catalíticos referentes a atividade, cinética, velocidade da reação, energia de ativação e TOF.

**Palavras-chave:** Zeólita FAU nanométrica, síntese, troca iônica, catálise básica e condensação de Knoevenagel.

## ABSTRACT

In order to increase accessibility to catalytic sites, several studies currently aimed at reducing the diameter of the particles of zeolites to the nanometer scale. So, the increase in aging temperature caused a reduction in the size of the particle to 40 ° C, higher values for the phenomenon of crystal growth has become prevalent. At temperatures between 50 ° C and above, evidenced the formation of materials with relative crystallinity, even before the hydrothermal treatment step. On aging at 60 ° C for 24 h, according to the XRD patterns and the use of the Scherrer equation was obtained the smaller crystallite sizes of all the syntheses performed, those having dimensions of about 12 nm and particle of 300 nm. Thus, when the synthesis time compared to the literature, there obtained a reduction of 54 h and no more necessary to make the hydrothermal treatment step at 100 ° C. To evaluate the influence of the size of the zeolite crystals, when they apply the basic catalysis, using the commercial and nanometric zeolites synthesized. Both materials modified by ion exchange with ammonium cations and methylammonium, in order to generate catalytic sites with strong basic properties. Due to steric hindrance ion exchange not completely occurred, however the nanometric zeolite showed values of ion exchange higher for all cations used for commercial zeolite, except for the tetramethylammonium cation, where the results were equal. Among all exchangers used cations, zeolites containing methylammonium had better conversions. The catalytic evaluations conducted have shown overall prevalence of catalysts with nanosized front of commercial micrometric zeolite. The greater accessibility and better diffusion of the reactants and products through the pores of zeolites with nanosized crystallites provided better performance in catalytic studies on activity, kinetics, reaction rate, activation energy and TOF.

**Keywords:** Zeolite nanometric FAU, synthesis, ion exchange, basic catalysis and Knoevenagel condensation.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
2.1 ZEÓLITAS .....	4
2.1.1 História das zeólitas .....	4
2.1.2 A estrutura das zeólitas .....	5
2.1.3 Propriedades das zeólitas .....	6
2.2 A ZEÓLITA FAU.....	7
2.3 SÍNTESE DE ZEÓLITAS .....	10
2.3.1 Mecanismos de formação de zeólitas .....	11
2.4 SÍNTESE DE ZEÓLITAS NANOMÉTRICAS .....	15
2.5 FATORES QUE INFLUENCIAM NO TAMANHO DOS CRISTAIS.....	17
2.5.1 Síntese da zeólita FAU nanométrica.....	18
2.6 BASISICIDADE EM ZEÓLITAS .....	27
2.7 GERAÇÃO DE SÍTIOS BÁSICOS EM ZEÓLITAS .....	30
2.7.1 Impregnação .....	30
2.7.2 Troca iônica .....	32
2.8 A REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO DE KNOEVENAGEL .....	38
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>42</b>
3.1 SÍNTESE DA ZEÓLITA FAUJASITA NANOMÉTRICA .....	42
3.1.1 Curva de cristalização .....	43
3.1.2 Influência da temperatura de envelhecimento .....	44
3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES .....	45
3.3 CARACTERIZAÇÃO .....	47
3.3.1 Difratometria de raios X (DRX) .....	47
3.3.2 Cristalinidade relativa (%) .....	48
3.3.3 Rendimento.....	49
3.3.4 Fisissorção de nitrogênio .....	50
3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	50
3.3.6 Cálculo do tamanho médio das partículas .....	51
3.3.7 Análise química .....	51
3.3.8 Análise termogravimétrica.....	52
3.3.9 A condensação de Knoevenagel .....	53

<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>56</b>
4.1 SÍNTESE DA ZEÓLITA FAUJASITA NANOMÉTRICA .....	56
4.1.1 Curva de cristalização .....	56
4.1.2 Influência da temperatura de envelhecimento .....	62
4.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES .....	80
4.2.1 Comparação entre as zeólitas FAU nanométrica e micrométrica.....	80
4.2.2 Troca Iônica .....	84
4.2.3 Parâmetro de célula unitária .....	89
4.2.4 Termogravimetria .....	92
4.2.5 Avaliação Catalítica.....	97
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>110</b>
<b>6. PROPOSTAS TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>112</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>113</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>122</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>127</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....</b>	<b>128</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>129</b>
<b>APÊNDICE B .....</b>	<b>130</b>
<b>APÊNDICE C .....</b>	<b>131</b>
<b>APÊNDICE D .....</b>	<b>134</b>
<b>APÊNDICE E .....</b>	<b>135</b>
<b>APÊNDICE F.....</b>	<b>138</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Tradicionalmente, as zeólitas são consideradas como um subconjunto da família de peneiras moleculares, abrangendo somente aluminossilicatos cristalinos, constituídos por tetraedros de  $[AlO_4]^-$  e  $[SiO_4]$ , ligados entre si através do compartilhamento de um átomo de oxigênio <sup>(1)</sup>. O diâmetro e a estrutura dos poros bem definidos das zeólitas, tornam estes materiais excelentes peneiras moleculares microporosas, que possuem alta seletividade de forma, a qual lhes proporcionam inúmeras aplicações nas áreas envolvendo catálise e em processos de troca iônica e adsorção <sup>(2)</sup>.

As zeólitas representam um dos grupos mais importante de catalisadores heterogêneos industriais atuais, com aplicações em larga escala no refino de petróleo e na petroquímica, ganhando um aumento potencial em catálise ambiental, principalmente nas pesquisas direcionadas a síntese de produtos de química fina <sup>(3)</sup>. Do ponto de vista ambiental, as indústrias de química fina são as mais poluidoras. A maior parte dos resíduos gerados, deve-se ao fato das reações ocorrerem em fase homogênea. Neste contexto, a utilização de catalisadores sólidos surge como alternativa para redução nos custos e na geração de resíduos, pois seu uso diminui o número de processos de neutralização e separação <sup>(4)</sup>.

Em comparação com a ampla aplicação de peneiras moleculares microporosas ácidas como catalisadores sólidos em tecnologia de processamento químico, poucos estudos tem sido realizados com os materiais microporosos com propriedades básicas, apesar do grande potencial para o uso em uma série de reações industrialmente importantes, incluindo adições aldólicas, reações de condensação e transesterificação <sup>(5)</sup>. Dentre todas as aplicações industriais de catalisadores sólidos ácidos, básicos e bifuncionais, apenas 8% dos processos são catalisados por materiais com propriedades básicas <sup>(6)</sup>.

Estima-se que o consumo mundial de zeólitas (natural e sintética) seja de aproximadamente 5 milhões de toneladas, das quais 36 % correspondem a sintéticas <sup>(7)</sup>. Embora o uso de zeólitas naturais seja superior, as indústrias direcionam seus investimentos para o desenvolvimento da síntese de catalisadores, tal fator pode ser associado a presença de impurezas indesejáveis na maioria das zeólitas naturais, ou pelo fato de que as indústrias necessitam de zeólitas com propriedades específicas, que não são encontradas na natureza. Em um cenário inverso, as zeólitas sintéticas apresentam a possibilidade de ajustes em suas propriedades, que resultam na obtenção de materiais com características específicas e mais eficientes <sup>(8)</sup>.

Aliado ao fato da grande utilização das zeólitas em processos industriais e as crescentes pesquisas direcionadas a melhorar as propriedades das estruturas existentes ou no desenvolvimento de novas estruturas, a redução do tamanho dos cristais zeolíticos tem despertado o interesse de inúmeros pesquisadores <sup>(9)</sup>. A redução de tal propriedade pode proporcionar ganhos referentes a atividade catalítica em determinadas aplicações, tornando-se assim, um fator importante a ser estudado.

As descobertas referentes ao aumento da atividade catalíticas das zeólitas com a redução da dimensão das partículas iniciaram-se na década de 1980. Rajagopalan et al.(1986)<sup>(10)</sup> mostraram que as zeólitas com menores tamanhos de partículas apresentavam maiores conversões e seletividade as frações de gasolina. Cambler et. al. (1989)<sup>(11)</sup> reportaram resultados semelhantes em relação à atividade e seletividade, indicando que tal melhoria ocorreu devido à melhor difusão dos reagentes e produtos nas amostras com menores tamanhos de cristais.

Alguns resultados recentes em nosso grupo de pesquisa (LabCat – UFSCar), referentes ao tamanho dos cristais, demonstraram que a difusão de alcanos lineares na zeólita beta (BEA) com cristais em torno de 20 nm (partículas ~ 100 nm), é maior do que na zeólita faujasita (FAU) que possui partículas com dimensão de aproximadamente 1 µm. Lima (2008)<sup>(12)</sup> e Barsi (2009)<sup>(13)</sup> obtiveram resultados de atividade superiores na isomerização do n-hexano e n-heptano, respectivamente, para a zeólita BEA quando comparados com a zeólita FAU. Os autores sugerem que a maior atividade está relacionada entre outros fatores, principalmente aos menores diâmetros de cristais apresentados pela zeólita BEA, os quais facilitariam a difusão das moléculas.

Chaves et al. (2012)<sup>(14)</sup> desenvolveram um método simples de síntese para obtenção da zeólita FAU nanométrica sem a presença de compostos orgânicos, obtendo cristais com diâmetros em torno de 14 nm. Tal metodologia demanda um elevado período de síntese de aproximadamente 80 h, porém, o material aparenta possuir grande potencial catalítico.

Ainda relacionando as pesquisas do nosso grupo já com o escopo voltado para as peneiras microporosas com propriedades básicas, alguns estudos vêm demonstrando resultados cada vez mais promissores quando as zeólitas X e Y são trocadas com cátions orgânicos. Os resultados demonstraram que as zeólitas contendo esses tipos de cátions são mais ativas, quando comparados com os catalisadores sólidos que contém o cátion inorgânico céσιο, que de acordo com alguns autores <sup>(15–17)</sup> é o cátion que proporciona maior basicidade em zeólitas.

Martins et al. (2007)<sup>(18)</sup> estudaram as propriedades básicas da zeólita Y trocada com cátions de metilamônio na reação de condensação de Knoevenagel, obtendo conversões

superiores quando comparados ao cátion inorgânico céσιο. Logo após, Vieira (2008)<sup>(19)</sup> avaliou o desempenho da zeólita Y trocada com cátions alquilamônio lineares, utilizando a mesma reação modelo que Martins et al. (2007)<sup>(18)</sup>, obteve resultados superiores.

Posteriormente, Almeida et al. (2012)<sup>(20)</sup> avaliaram a influência da razão Si/Al nas propriedades das zeólitas faujasita X e Y quando trocadas com cátions de metilamônio, novamente empregando a reação modelo de condensação de Knoevenagel, os melhores resultados catalíticos foram os apresentados pela zeólita X que possui uma menor razão Si/Al e, conseqüentemente, um maior teor de alumínio em sua estrutura. Desse modo, quanto mais elevado esse teor, maior o número e a força dos sítios com propriedades básicas.

Dentre os contextos acima mencionadas referentes a síntese de zeólitas nanométricas e zeólitas contendo cátions orgânicos situa-se este trabalho, o qual visa dar continuidade e estabelecer uma junção entres as pesquisas remanescentes <sup>(10,14,18,19,20)</sup> até então desenvolvidas em nosso grupo de pesquisa. Assim os *objetivos* deste trabalho foram:

- Síntese: aperfeiçoar a metodologia de síntese proposta por Chaves et al. (2012)<sup>(14)</sup>, buscando reduzir o tempo de síntese da zeólita faujasita nanométrica.
- Preparação dos catalisadores: empregar o método de troca iônica para obter faujasitas com cátions amônio e metilamônio, utilizando dois precursores na forma sódica, o primeiro sendo a zeólita X comercial e o segundo precursor a zeólita nanométrica desenvolvida neste trabalho.
- Avaliação Catalítica: aplicar as zeólitas com diferentes tamanhos de cristais e partículas contendo cátions de amônio e metilamônio como catalisadores básicos na condensação Knoevenagel, a fim de avaliar e compreender a influência do tamanho dos cristais e do cátion de compensação nas propriedades básicas desses catalisadores.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ZEÓLITAS

#### 2.1.1 História das zeólitas

A história das zeólitas inicia-se em 1756, com o mineralogista sueco Axel Fredrick Cronsted, devido a descoberta de um mineral que intumescia quando aquecido por uma chama, ou seja, quando aquecido era possível observar a eliminação de vapor de água, proveniente da evaporação de água adsorvida nos microporos do material. Apesar da amostra original de Cronstedt ser amplamente relatada como estilbita, Colella e Gualtieri <sup>(21)</sup> recentemente concluíram que a zeólita de Cronstedt era predominantemente esterelita misturado com pequenas quantidades de estilbita. A esta nova família de minerais, Cronstedt deu o nome de zeólitas, designação derivada das palavras gregas *Zeo* (ferver) e *Lithos* (pedra).

Após esta importante descoberta, aproximadamente 200 anos se passaram e as zeólitas foram essencialmente usadas, em virtude da beleza dos seus cristais. Porém, tiveram seu primeiro uso registrado em escala comercial em 1905, quando Robert Gans na Alemanha usou as zeólitas para remover a dureza da água, aplicação esta utilizada até os dias atuais. Em 1925, Weigel e Steinhof demonstraram o primeiro efeito de peneira molecular, mostrando que após a remoção da água dos poros, os cristais da zeólita chabazita desidratados, poderiam separar seletivamente as moléculas de gás, com base em sua dimensão molecular. McBain, em 1932, denominou esse conceito de peneiramento molecular, e já nas décadas seguinte as pesquisas sobre a propriedades das zeólitas aumentaram em grandes proporções. No entanto, somente a partir da década de 1950, que as zeólitas começaram a ser aplicadas como catalisadores em inúmeras reações químicas <sup>(22)</sup>.

A faujasita (FAU) com razão Si/Al entre 1,0 e 1,5, conhecida como zeólita X, foi sintetizada primeiramente na forma sódica por Barrer e Milton em 1949, quando ganhou destaque comercialmente em 1954, com aplicação nas indústrias de adsorventes. Posteriormente, em 1954, a zeólita Y foi preparada por Breck, possuindo estrutura semelhante a X, porém, apresentando uma razão Si/Al superior, contribuindo assim para uma melhora em sua estabilidade. Em 1959, a Union Carbide empregou as zeólitas X e Y como catalisadores em

reações de isomerização. Em 1962, a Mobil lançou a zeólita Y como catalisador comercial para craqueamento, revolucionando a indústria de refino de petróleo <sup>(23)</sup>. A partir destas descobertas pioneiras, as pesquisas envolvendo as zeólitas tornaram-se cada vez mais crescentes, estendendo-se até os dias atuais.

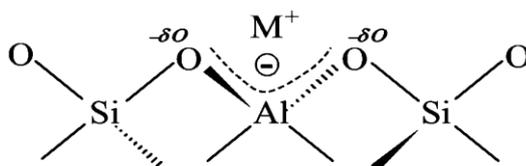
### 2.1.2 A estrutura das zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos que possuem uma rede cristalina tridimensional formada por tetraedros de  $[\text{SiO}_4]$  e  $[\text{AlO}_4]^-$ , ligados através do compartilhamento de átomos de oxigênio. Os átomos de silício e alumínio ocupam o centro dos tetraedros e os de oxigênio os vértices. Sendo o alumínio trivalente, os tetraedros  $[\text{AlO}_4]^-$  induzem cargas negativas na estrutura que são neutralizadas por cátions, denominados por cátions de compensação ( $\text{M}^+$ ), geralmente algum metal alcalino ou alcalino terroso, como mostrado na Figura 2.1 <sup>(24,25)</sup>. As zeólitas que não contem alumínio extra-estrutural podem ser representadas pela seguinte fórmula empírica (Equação 1):

$$M_{x/n} [ (\text{AlO}_2)_x \cdot (\text{SiO}_2)_y ] \cdot w\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

Onde M representa o cátion de compensação da carga negativa gerada pelo alumínio tetracoordenado; n é a valência do cátion; w é o número de moléculas de água e a expressão x+y representa o número de total tetraedros na cela unitária.

**Figura 2.1** – Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion ( $\text{M}^+$ ) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al.

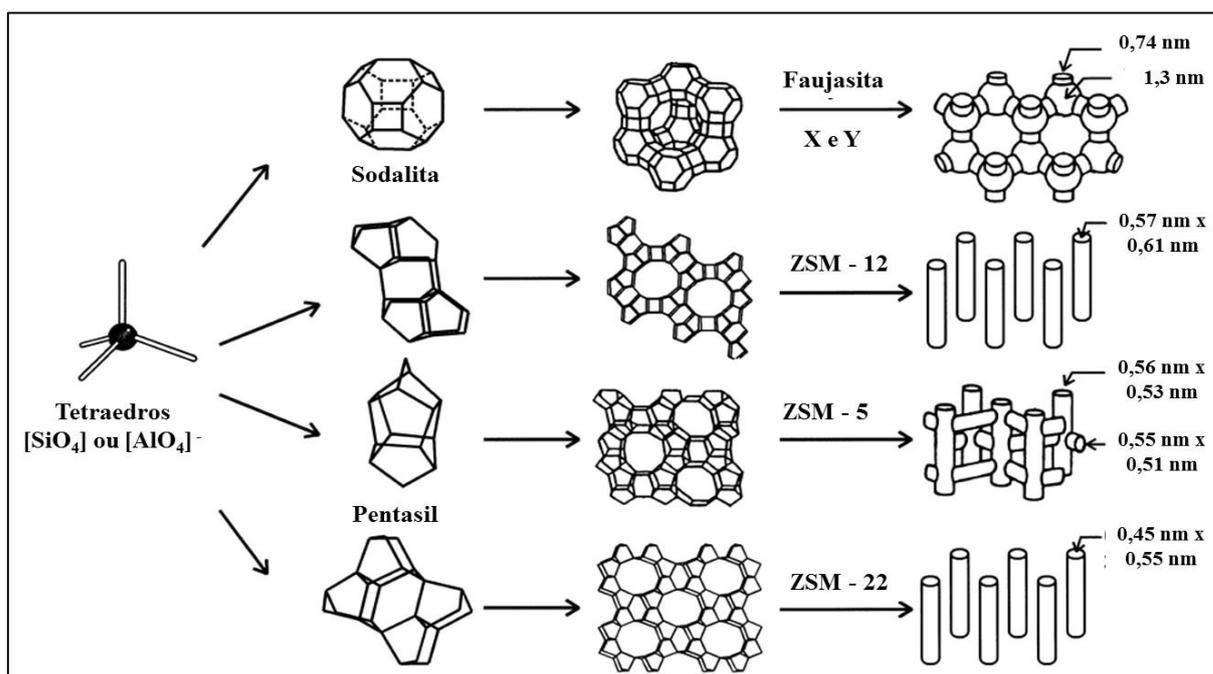


Fonte: Ref. <sup>(26)</sup>.

A união dos tetraedros leva a formação de uma estrutura porosa de dimensões moleculares bastante diferentes, composta por canais e cavidades interconectados (uni-, bi- ou

tridimensionais) (Figura 2.2). Assim, as zeólitas apresentam estruturas microporosas com alta área superficial que permite a transferência de materiais no seu espaço intracristalino. Este espaço pode conter, além dos cátions de compensação, moléculas de água, sais e outros adsorbatos.

**Figura 2.2** – Estruturas de quatro zeólitas (de cima para baixo: faujasita ou zeólita X e Y, ZSM – 12, ZSM – 5 e ZSM – 22), com seus respectivos sistemas de canais e dimensões.



Fonte: Adaptado ref. <sup>(27)</sup>.

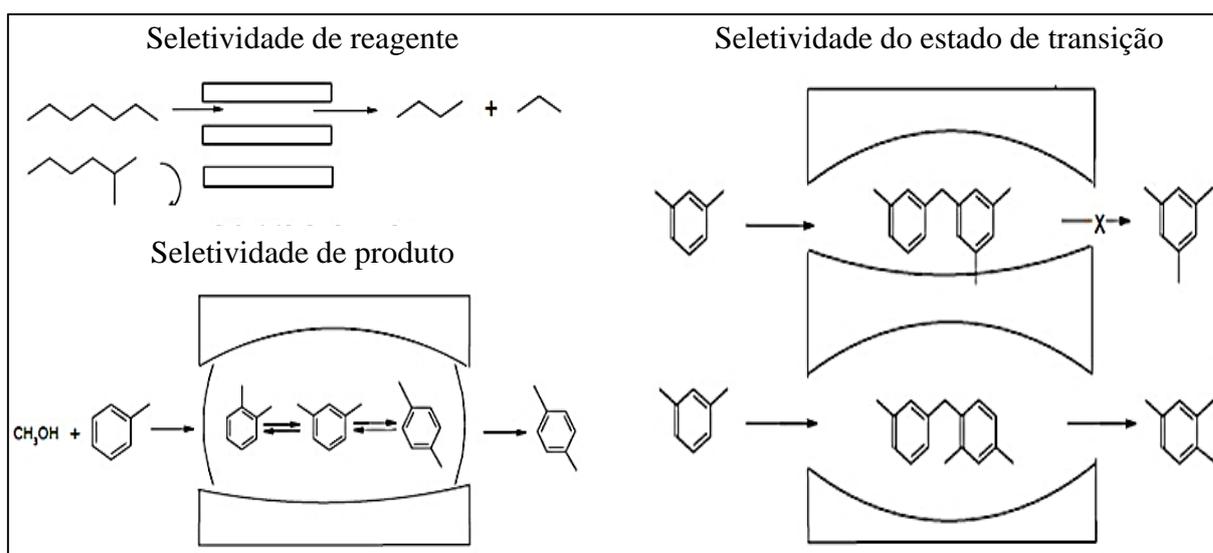
### 2.1.3 Propriedades das zeólitas

As principais propriedades das zeólitas que lhes conferem inúmeras aplicações, como refino de petróleo (reações de craqueamento e hidrocraqueamento), petroquímica (reações de alquilação de aromáticos e isomerização de xilenos), purificação e secagem de gases industriais, detergentes (retirada da dureza de águas) e tratamento de efluentes nucleares, são as seguintes<sup>(23,24)</sup>:

- estrutura microporosa, formando um sistema de canais e cavidades com dimensões de poros uniformes, compatíveis com a maioria dos reagentes utilizados na indústria;

- b) capacidade de troca iônica, devido a mobilidade dos cátions de compensação;
- c) alta estabilidade térmica;
- d) elevada área superficial;
- e) alta capacidade de adsorção, variando desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
- f) disponibilidade de criação de sítios catalíticos, com propriedades ácidas ou básicas, cuja a força e a concentração podem ser variáveis de acordo com a aplicação;
- g) uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma: seletividade de reagentes, de produtos ou de estado de transição, como demonstrado na Figura 2.3 <sup>(28)</sup>.

**Figura 2.3** – Tipos de seletividade de forma em peneiras moleculares.



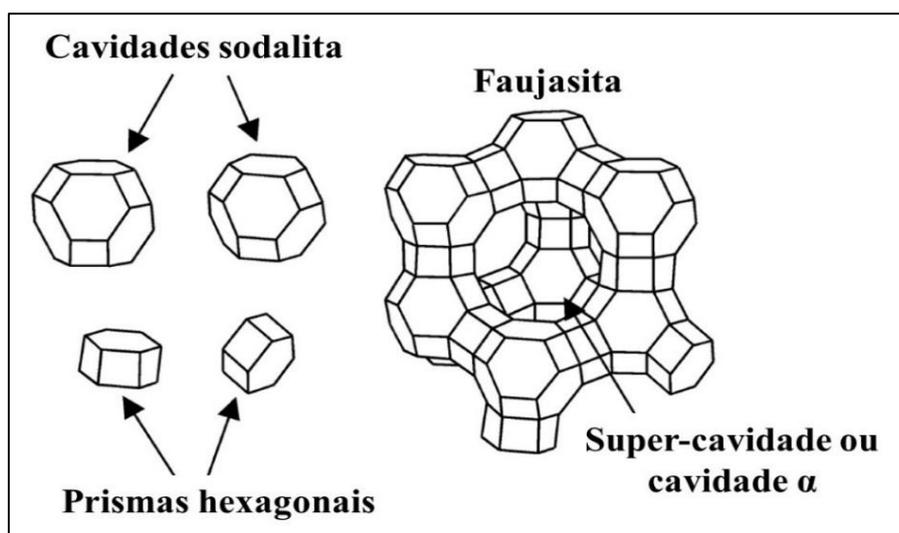
Fonte: Adaptado ref. <sup>(28)</sup>.

## 2.2 A ZEÓLITA FAU

As zeólitas da família faujasita, são comumente separadas em duas classes: X que possui uma razão Si/Al com valores entre 1,0 e 1,5 e Y com razão Si/Al superior a 1,5. A estrutura cristalina da faujasita, natural ou sintética, é formada pela união de dois tipos de poliedros: um prisma hexagonal e um octaedro truncado denominado por cavidade sodalita. As

faces hexagonais da cavidade sodalita são ligadas entre si através dos prismas hexagonais, formando assim uma super-cavidade, cujo diâmetro interno é aproximadamente igual a 1,24 nm e o diâmetro do poro de entrada de 0,74 nm. A combinação dessas duas cavidades dá origem a estrutura tridimensional, mostrada na Figura 2.4 <sup>(24,29,30)</sup>.

**Figura 2.4** – Diagrama esquemático da zeólita faujasita.

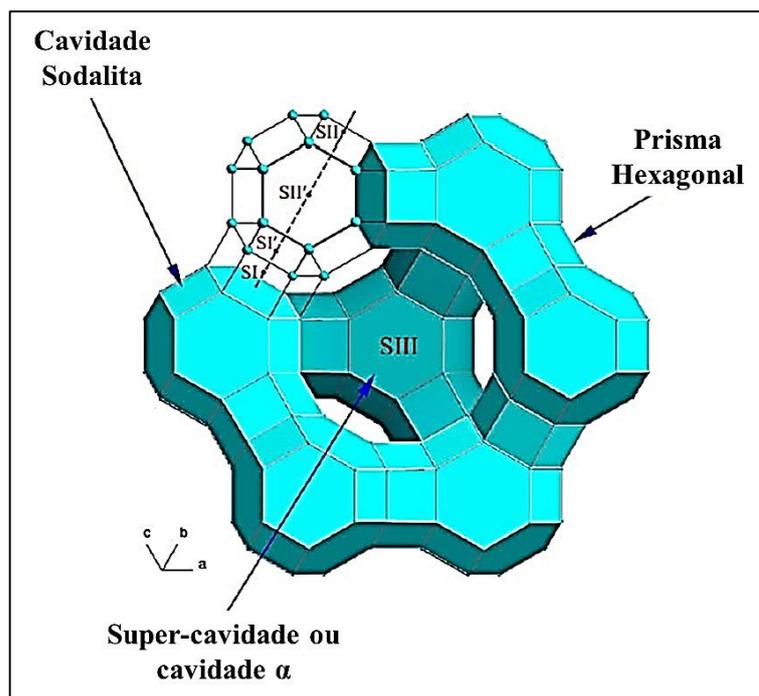


Fonte: Adaptado ref. <sup>(24)</sup>.

Essa zeólita apresenta um parâmetro de célula unitária que pode variar entre 2,418 a 2,500 nm, quando encontrada na forma sódica e hidratada, dependendo da razão Si/Al. A célula unitária apresenta 192 tetraedros, sendo ordenada em um sistema cúbico cristalino. Em virtude do arranjo cúbico, um sistema de canais tridimensional é formado, que consiste das cavidades  $\alpha$  ou super-cavidades, que se ligam por anéis de 0,78 nm (anéis de 12 membros), as cavidades sodalita e aos prismas hexagonais alternados, que são separados por aberturas de 0,22 nm (anéis de 6 membros) <sup>(24,29,31)</sup>.

Devido ao fato da zeólita faujasita possuir maior diâmetro de poros dentre as peneiras moleculares microporosas, tornando-a compatível com a maioria dos reagentes utilizados pela indústria, observa-se que inúmeras pesquisas têm sido direcionadas a estes materiais, objetivando maximizar suas características através da redução do tamanho dos cristais <sup>(9,32-36)</sup>.

A localização (Figura 2.5) e a distribuição dos sítios cristalográficos, ocupados pelos cátions de compensação nas zeólitas X e Y, são extremamente importantes para se compreender a etapa de troca iônica na faujasita.

**Figura 2.5** – Localização dos sítios cristalográficos na faujasita.

Fonte: Ref. <sup>(1)</sup>.

De acordo com a distribuição dos sítios proposta por Breck <sup>(37)</sup>, as zeólitas X (Si/Al = 1,3) e Y (Si/Al = 2,4) em sua forma sódica hidratada possuem 86 e 56 átomos de sódio por célula unitária, respectivamente. Os sítios estão distribuídos da seguinte maneira:

- **Sítios I:** as zeólitas X e Y têm 1 cátion sódio em cada um dos 16 prismas hexagonais por cela unitária, que ligam as cavidades sodalita.
- **Sítios I':** localizados dentro das cavidades sodalita com a face voltada para os sítios I.
- **Sítios II:** as duas zeólitas têm 32 dos cátions sódio localizados na grande cavidade, próximos aos planos dos anéis de seis membros que formam a cavidade sodalita.
- **Sítios II':** simétricos ao sítio 2, localizados dentro da cavidade sodalita.
- **Sítio III:** na zeólita X, 38 cátions sódio estão localizados na grande cavidade próximos aos anéis de quatro membros que formam a cavidade sodalita, enquanto na zeólita Y apenas 8 cátions sódio encontram-se nesta posição cristalográfica.

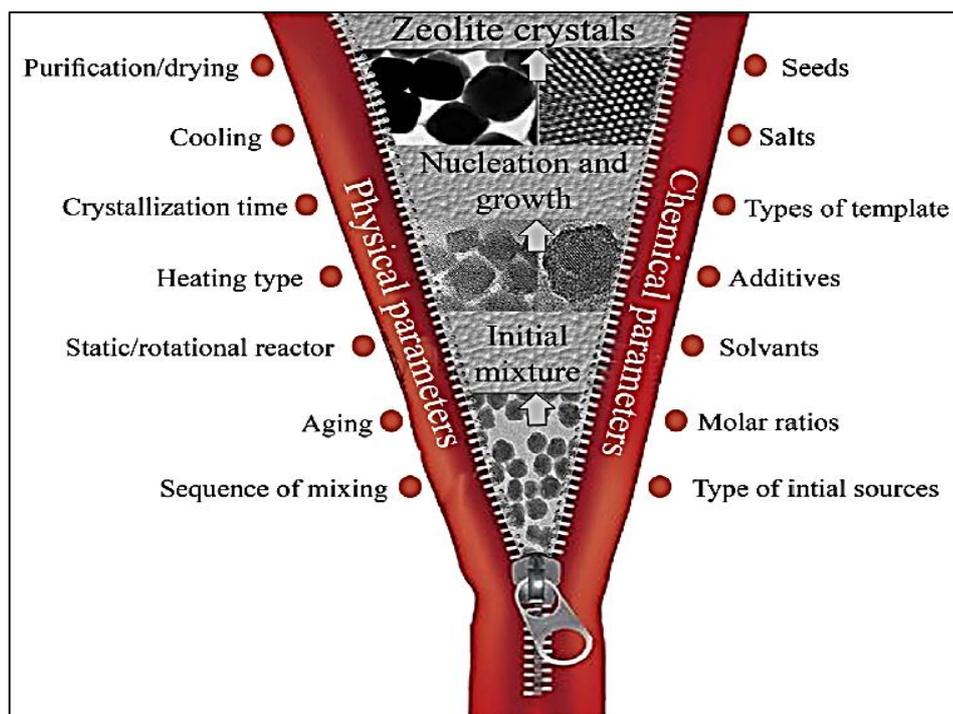
Assim, com a distribuição dos sítios é possível observar que a zeólita X, que apresenta menor razão Si/Al do que a Y, possui 30 átomos de alumínio a mais, o que gera 30 cargas

negativas a mais, que necessitam ser compensadas por 30 cátions de sódio. Desse modo, a zeólita X possui 30 sítios do tipo III a mais que a zeólita Y.

### 2.3 SÍNTESE DE ZEÓLITAS

A fim de controlar o processo de síntese e obter zeólitas com propriedades pré-definidas, grandes esforços têm sido direcionados para a compreensão fundamental do processo de cristalização, o qual tem influência direta sobre as inúmeras variáveis físico-químicas da zeólita final. Entre os diversos parâmetros que controlam a síntese de zeólitas, os mais importantes à serem considerados são divididos em dois grupos: parâmetros químicos e físicos (Figura 2.6) <sup>(2)</sup>.

**Figura 2.6** – Parâmetros que controlam a síntese de zeólitas.



Fonte: Ref. <sup>(2)</sup>.

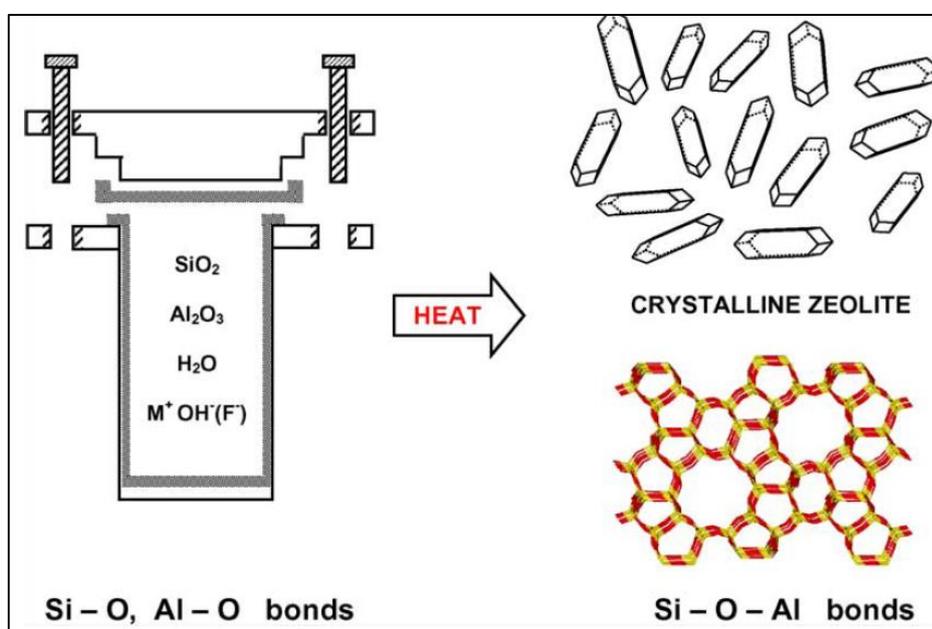
Tipicamente a síntese hidrotérmica de zeólitas pode ser descrita brevemente nos seguintes tópicos <sup>(38)</sup>:

- I. Precursores amorfos contendo sílica e alumina são misturados juntos com uma fonte de cátions, normalmente em pH básico elevado.

- II. A mistura reacional aquosa é aquecida em autoclaves fechadas, geralmente em temperaturas superiores a 100 °C.
- III. Após um delimitado período de indução, produtos cristalinos da zeólita podem ser detectados.
- IV. Gradualmente, o material amorfo presente na mistura reacional será transformado em zeólitas.
- V. O sólido obtido é separado, lavado e seco.

A Figura 2.7 exibe um esquema ilustrativo sobre a síntese hidrotérmica de zeólitas.

**Figura 2.7** – Síntese hidrotérmica de zeólitas.



Fonte: Ref. <sup>(38)</sup>.

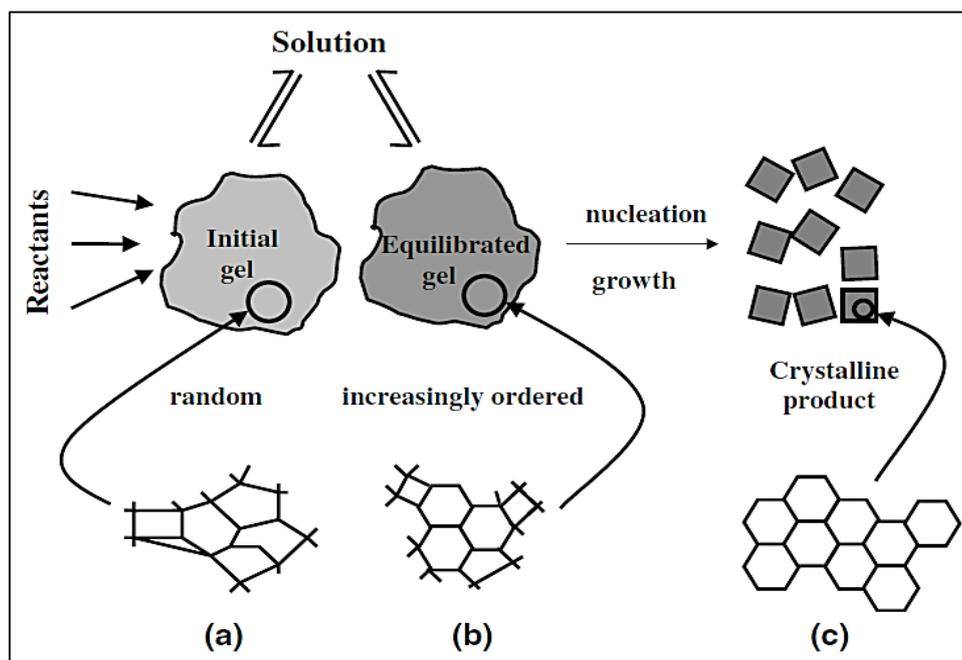
### 2.3.1 Mecanismos de formação de zeólitas

O mecanismo de formação das zeólitas é muito complexo. Cada uma das etapas de formação envolve um grande número de espécies reativas com solubilidades diferentes, que participam de diversas reações de polimerização, despolimerização e nucleação. A química inicial da mistura reacional precursora (gel / suspensão) usada para a síntese de zeólitas, mais precisamente o tipo de fontes iniciais, proporções molares, solventes, compostos orgânicos, aditivos e a presença de sementes são de importância significativa <sup>(2)</sup>. De acordo com a variação

destes parâmetros, as misturas iniciais precursoras (fase preliminar amorfa) podem aparecer de diversas formas antes da etapa de tratamento hidrotérmico, tais como, sólido seco, gel ou suspensão leitosa.

É possível que esta mistura reacional contenha: (a) aluminossilicatos amorfos precipitados; (b) sílica e alumina precipitada a partir das matérias primas que foram desestabilizadas pela alteração de pH; (c) reagentes inalterados. Tal mistura sofre alterações devido ao equilíbrio das reações, sendo convertida em um pseudo-estado de equilíbrio, uma fase amorfa secundária. Após o aumento de temperatura, essa fase amorfa é transformada em um produto cristalino. A Figura 2.8 ilustra a ocorrência do prescrito processo <sup>(38)</sup>.

**Figura 2.8** – Evolução da ordem de mistura reacional: (a) primeira fase amorfa, (b) segunda fase amorfa mais organizada e (c) produto cristalino.

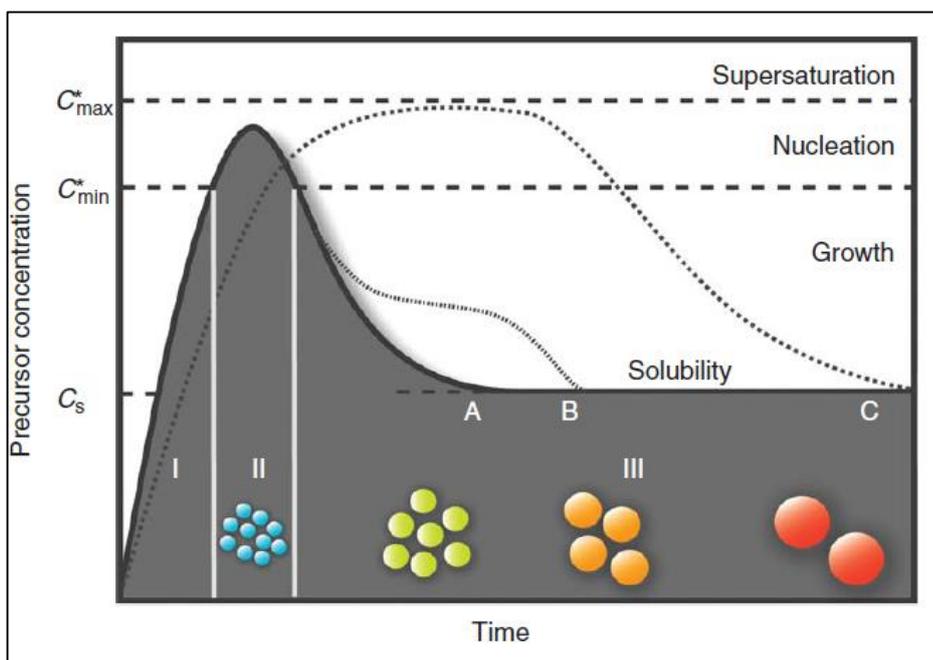


Fonte: Ref. <sup>(38)</sup>.

As mudanças na fase amorfa implicam em um aumento na ordenação estrutural, mas sem que se estabeleça o produto cristalino. Por isso, um caso de nucleação discreta tem que ocorrer. Neste passo, as regiões com ordenação estrutural atingem dimensões críticas, de modo que uma estrutura periódica é capaz de se propagar, ou seja, o crescimento de cristais pode ser iniciado. Desse modo, o processo de cristalização torna-se energeticamente favorável, podendo dissolver-se em espécies simples e passar para fase líquida. Essa propagação é denominada nucleação. Uma vez formado o núcleo, ou seja, uma espécie com ordem suficiente para iniciar a cristalização, os primeiros produtos cristalinos podem ser observados <sup>(38)</sup>.

Segundo a teoria de LaMer, pequenos colóides monodispersos são formados, seguindo a sequência de supersaturação, nucleação, crescimento e maturação. Estes processos são dominados pela energia da superfície da partícula. Em uma solução homogênea, a concentração de um soluto formado por alguma reação química (por exemplo, a decomposição) aumenta acima da concentração de saturação ( $C_s$ ) e acumula-se na fase I até que concentração crítica ( $C_{min}^*$ ) seja atingida (Figura 2.9). Durante esta fase, o processo de nucleação não é observado. Quando a concentração crítica do soluto é atingida, a nucleação (fase II) ocorre muito rapidamente resultando numa rápida depleção da concentração de monômero. Este processo continua até que a concentração do monômero de  $C_s$ , cai abaixo impedindo quaisquer eventos de nucleação.

**Figura 2.9** – Mecanismos de formação de colóides monodispersos.



Fonte: Adaptado Ref. (39).

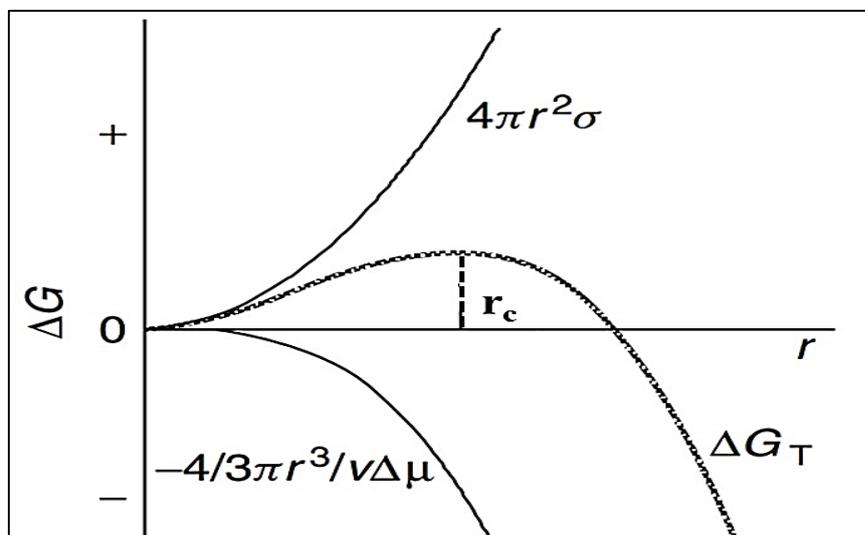
Na fase II, a concentração de soluto continua a aumentar até uma concentração crítica, representando que o estado de supersaturação limitante é atingido ( $C_{Max}^*$ ) e, em seguida, diminui como resultado do consumo de soluto, devido à nucleação. Se a taxa de produção de moléculas de soluto é lenta, ocorre o rápido aparecimento de núcleos parcialmente supersaturados, de forma eficaz que a taxa de nucleação cai praticamente instantaneamente a zero ( $C_{min}^*$ ) e torna-se restrito ao tempo, sendo assim, não há novos núcleos formados após a explosão inicial. No entanto, uma vez que o sistema ainda está supersaturado, em seguida estes

núcleos estáveis começam a crescer, o que reduz a concentração para um valor abaixo da concentração de nucleação ( $C_{\min}^*$ ), mas acima de  $C_s$ , ocorrendo o crescimento a uma taxa que teoricamente que todos os monômeros gerados pelo soluto sejam consumidos <sup>(39)</sup>.

O processo de crescimento de núcleos estáveis para formar partículas discretas ocorre na sequência: pela difusão de monômeros na superfície e a reação subsequente com a superfície dos núcleos. A fase de crescimento (fase III) procede até que a concentração de soluto seja baixa, próxima do nível de solubilidade ( $C_s$ ). A concentração de partículas de soluto dissolvido representa um equilíbrio entre a taxa de produção de partículas de soluto por reação química e a taxa de consumo de partículas de soluto para o crescimento dos núcleos por difusão <sup>(39)</sup>.

Na teoria clássica de nucleação, as moléculas de soluto de uma solução supersaturada, que se difundem de forma aleatória através da solução, se combinam na forma de pequenos agregados para produzir embriões (que podem ou não crescer para formar núcleos). A formação de embriões na solução aumenta a energia total do sistema, criando uma interface com energia proporcional ao quadrado do seu raio. No entanto, o ganho de energia da rede em massa (correlacionado com o volume) é proporcional ao cubo do raio das partículas, diminuindo assim energia total do sistema. A soma desses dois fatores é o principal fator que contribui para a variação total de energia durante a nucleação. As contribuições da superfície predominam o aumento do raio até que o raio crítico seja atingindo, neste ponto o volume torna-se mais significativo, diminuindo a energia livre total do sistema, possibilitando desse modo, que o crescimento das partículas prossiga. A partícula nesse ponto é conhecida como núcleo crítico (Figura 2.10) <sup>(40)</sup>.

**Figura 2.10** – Energia de nucleação, demonstrando o conceito de raio crítico  $r_c$ .



Fonte: Adaptado Ref. <sup>(38)</sup>.

## 2.4 SÍNTESE DE ZEÓLITAS NANOMÉTRICAS

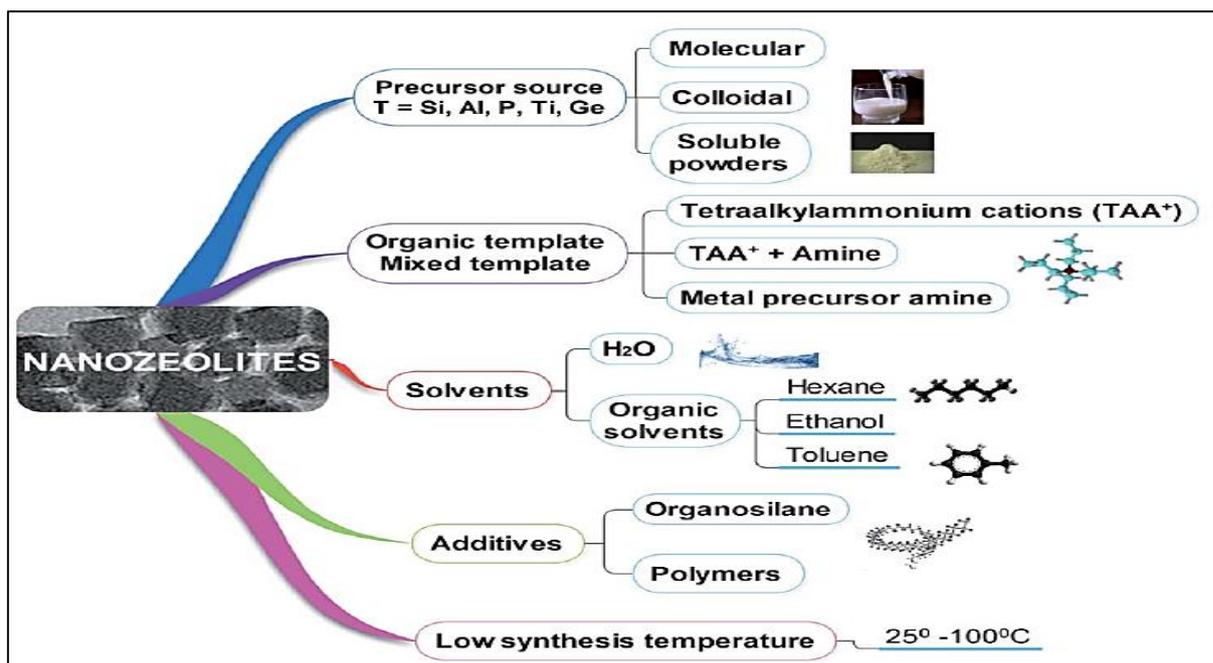
A ciência e a engenharia em nano escala fornece uma exclusiva compreensão e controle da matéria, principalmente em um nível fundamental. As nanopartículas inorgânicas, em particular materiais zeolíticos, são o foco de muitos pesquisadores devido às suas diversidades de estruturas contendo sistemas de canais uni-, bi- ou tridimensionais, cujas dimensões são da ordem de tamanho molecular. Assim, estes materiais com dimensões nanométricas têm sido considerados em aplicações abrangentes como sensores, sistemas de detecção eletrônicos e ópticos, terapêutica, diagnóstico, energia fotovoltaica e catálise<sup>(41)</sup>.

A síntese de zeólitas nanométricas é fortemente influenciada em função de alguns fatores como: (1) aditivos orgânicos ou agentes direcionadores de estrutura (ADE), (2) tipos de precursores de síntese gel/suspensão, (3) fontes iniciais de silício e alumínio, (4) condições de síntese como a temperatura, pressão e tempo e (5) métodos de aquecimento, convencional, micro-ondas ou ultrassom (Figura 2.11).

Além das zeólitas convencionais, os seus homólogos nanométricos, têm atraído atenção considerável durante as duas últimas décadas. Embora a composição química e o tipo de estrutura das zeólitas sejam importantes, mais importante são o tamanho e forma dos cristais da zeólita, que determinam as suas propriedades de superfície. Para obtenção de diferentes morfologias e tamanhos de cristais da zeólita, necessita-se alterar os processos de nucleação e crescimento dos cristais, através do ajuste fino dos parâmetros de síntese, tais como a composição inicial do gel, tipos de materiais precursores, tempo e temperatura de síntese.

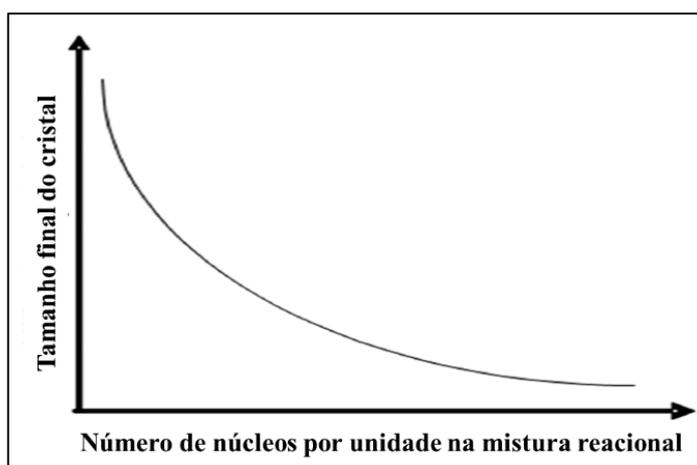
A redução no tamanho das partículas para escala micrométrica para nanométrica confere modificações nas propriedades das zeólitas, principalmente um aumento significativo em sua área externa, por consequência diferentes performances são alcançadas, mesmo em aplicações tradicionais<sup>(41,42)</sup>.

As sínteses típicas de zeólitas, como descrito anteriormente, são realizadas em sistemas fechados que reagem, onde a supersaturação elevada leva a nucleação espontânea e ao processo de cristalização. Mediante tais condições que controlam o tamanho de cristal, isto é, o conjunto de nutrientes é limitado, assim após esgotar um componente de construção, o processo de crescimento irá parar.

**Figura 2.11** – Parâmetros que controlam a formação de zeólitas nanométricas.

Fonte: Adaptado Ref. (42).

A formação de zeólitas nanométricas requer condições que favoreçam a nucleação ao invés do crescimento dos cristais, tal relação pode ser melhor observada na Figura 2.12. As principais abordagens aplicadas para a síntese de peneiras moleculares nanométricas são: (1) síntese a partir de precursores em suspensões claras, na presença de direcionadores orgânicos; (2) síntese a baixas temperaturas, a partir de hidróxidos altamente alcalinos; (3) outros métodos incluindo indução por sementes e síntese em espaço confinado (2,41,42).

**Figura 2.12** – Relação entre o número de núcleos e o tamanho do cristal final.

Fonte: Adaptado ref. (2).

## 2.5 FATORES QUE INFLUENCIAM NO TAMANHO DOS CRISTAIS

Para obtenção de zeólitas nanométricas é importante ter conhecimento sobre as teorias e mecanismos de nucleação e cristalização, como suporte. Sendo assim, para conseguir a produção de zeólitas nanométricas deve-se potencializar as seguintes condições: (a) obter elevadas taxas de nucleação e (b) proporcionar a estabilização dos núcleos. Posto isto, a primeira condição pode ser modificada através de alguns parâmetros <sup>(48)</sup>:

- Temperatura de Cristalização: devem ser aplicadas temperaturas mais brandas (80 - 100 °C). Isto porque temperaturas elevadas, favorecem o aumento da taxa de crescimento ao invés da taxa de nucleação. Porém, baixas temperaturas podem resultar em baixas cristalinidades, baixos rendimentos de síntese e longos períodos de cristalização.
- Envelhecimento: apresenta influência significativa sobre as taxas de nucleação quando realizado a baixas temperaturas e inserido de síntese antecedendo a etapa de tratamento hidrotérmico. Dessa forma, ocorre uma elevação na formação de núcleos durante o envelhecimento, sendo a taxa de cristalização irrelevante, ou seja, uma grande quantidade de núcleos encontra-se presente na mistura reacional até que ocorra a elevação da temperatura.
- Alcalinidade: o aumento da concentração de íons OH<sup>-</sup> aumenta a solubilidade das espécies de silicato e aluminato. Em geral, zeólitas nanométricas são formadas em sistema com alta basicidade.
- Solubilidade: fontes de sílica mais solúveis favorecem a formação de cristais menores, em virtude da fácil formação de espécies de silicato monomérico.
- Agentes direcionadores de estrutura (ADE): são frequentemente utilizados em síntese de zeólitas, sendo tipicamente hidróxidos de aminas quaternárias do tipo [R<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>OH<sup>-</sup> (onde R é um grupo alquila CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ou C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). A presença dos ADE na síntese auxilia na formação de estruturas zeolíticas micro ou nanométricas, embora, diversos estudos demonstram que não é necessária a utilização de direcionadores na síntese de materiais nanométricos. As zeólitas FAU e LTA são bons exemplos de peneiras microporosas que não necessitam da adição ADE na síntese para obtenção de materiais nanométricos, entretanto, são

frequentemente sintetizadas usando grandes proporções de tetrametilamônio (TMA).

### 2.5.1 Síntese da zeólita FAU nanométrica

A síntese de zeólitas nanométricas tem sido realizada em sua maioria, a partir de soluções coloidais ou géis que contêm grandes quantidades de direcionadores de estrutura. A síntese desses materiais requer uma distribuição homogênea dos núcleos viáveis, de modo que a nucleação prevaleça em relação ao crescimento dos cristais. Temperaturas de cristalização relativamente baixas são usadas para minimizar o tamanho final dos cristais, o que leva a longos tempos de cristalização e baixos rendimentos <sup>(43-45)</sup>.

As zeólitas de estrutura FAU, com cristais menores que 100 nm, têm sido amplamente sintetizadas a partir de soluções límpidas ou géis, contendo grandes quantidades de cátions TMA<sup>+</sup> como direcionador de estrutura <sup>(32,33,35,44,45)</sup>. A estrutura FAU, também tem sido sintetizada sem a presença de direcionadores orgânicos de estruturas, onde pelo ajuste das variáveis de síntese foi possível obter cristais entre 150 e 200 nm <sup>(46,47)</sup> e cristais com aproximadamente 20 nm <sup>(14,36)</sup>. Há várias razões que levam ao uso de misturas reacionais sem a presença de compostos orgânicos na síntese da zeólita FAU:

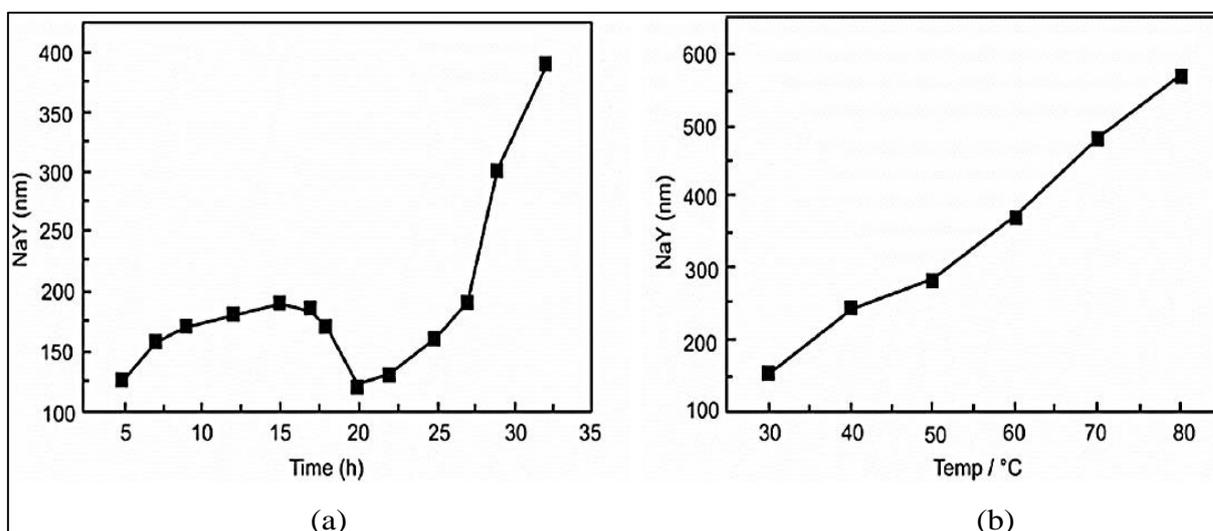
- Faujasitas nanométricas são preparadas na presença de TMA<sup>+</sup>, que também é o agente direcionar da estrutura LTA. Por isso, as condições de reação têm que ser criticamente controladas para que a fase FAU pura possa ser obtida.
- Moléculas orgânicas, são eliminadas por meio de processos que utilizam altas temperaturas, estes podem provocar a agregação de cristais em partículas sólidas maiores.
- Os aditivos orgânicos são caros e em grande parte não recicláveis nestas sínteses.
- Síntese de zeólitas sempre envolve o descarte de soluções em pH elevado. O caso da utilização de aditivos orgânicos, torna as etapas de neutralização e descarte mais complexas.

Zhu et al. (1998) <sup>(49)</sup> sintetizaram zeólitas com estrutura LTA e FAU na presença do cátion tetrametilamônio, mediante ao sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(TMA)<sub>2</sub>O-NaCl-H<sub>2</sub>O, utilizando diferentes composições e condições de síntese, sob temperatura de cristalização de 100°C.

Obtiveram tamanhos de cristais entre 50 e 300 nm para a zeólita LTA e 80 nm para a estrutura FAU. As razões  $(TMA)_2O/Al_2O_3$ ,  $SiO_2/Al_2O_3$  e  $NaCl/Al_2O_3$  mostraram forte influência no tamanho final dos cristais da estrutura LTA, enquanto para a zeólita FAU a quantidade de NaCl teve grande influência no rendimento e na cristalinidade da estrutura.

O ponto chave na síntese de zeólitas nanométricas é interromper o crescimento dos cristais durante a etapa de cristalização. Com esta abordagem, tais sólidos de tamanho nanométricos são sintetizados a baixas temperaturas e pressão ambiente como relatado anteriormente, sendo que nestas condições o rendimento de síntese é muito baixo, podendo alcançar valores 10 vezes menores do que os encontrados para materiais com cristais maiores. Desse modo, o crescimento dos cristais pode ser controlado através das variáveis de tempo e temperatura de envelhecimento. Bo e Hongzhu (1998) <sup>(50)</sup> sintetizaram a zeólita NaY sem a presença de composto orgânicos, concluindo que o maior tempo de envelhecimento sobre condições de temperaturas baixas, cria condições adequadas para uma ampla nucleação e, conseqüentemente, leva a formação de cristais com menor diâmetro (Figura 2.13).

**Figura 2.13** – Efeito do tempo (a) e da temperatura de envelhecimento (b) no diâmetro médio dos cristais da zeólita NaY.

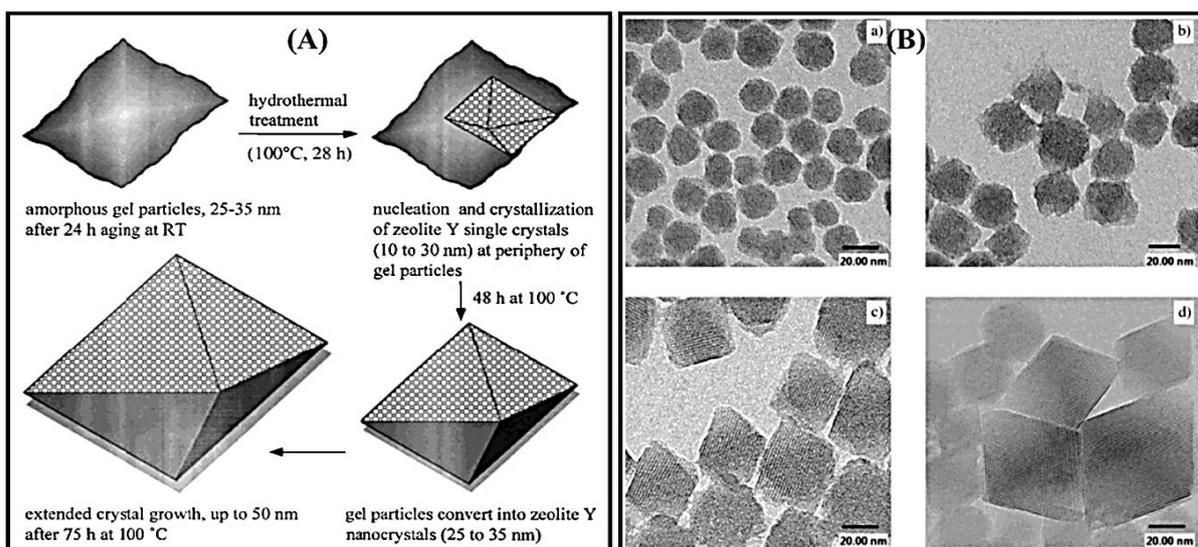


Fonte: Ref. <sup>(50)</sup>.

Mintova e Valtchev (1999) <sup>(32)</sup> investigaram os mecanismos que envolvem os processos de formação de gel, nucleação e crescimento dos cristais da zeólita Y, em um sistema coloidal utilizando Microscopia de Transmissão de Alta Resolução (HTEM). A mistura reacional de síntese foi envelhecida por um período de 24 h em temperatura ambiente, através do qual evidenciou-se a presença de partículas amorfas entre 25 e 35 nm, que seriam

posteriormente, as precursoras para a etapa de nucleação dos cristais da zeólita Y. Após aquecimento sob temperatura de 100°C e por um período de 28 h, nanopartículas cristalinas com tamanhos de 10 a 20 nm puderam ser observadas, com a presença ainda de agregados amorfos. Com o aumento dos tempos de cristalização (superiores a 28 h), os agregados amorfos foram desaparecendo e os cristais já existentes aumentaram de tamanho. Após períodos prolongados de 75 h de cristalização, os cristais chegam a atingir 50 nm. A partir desse estudo, um modelo foi proposto para os mecanismos que envolvem a cristalização da zeólita Y como apresentado na Figura 2.14 (A), juntamente com as imagens de HTEM (Figura 2. 14 (B)).

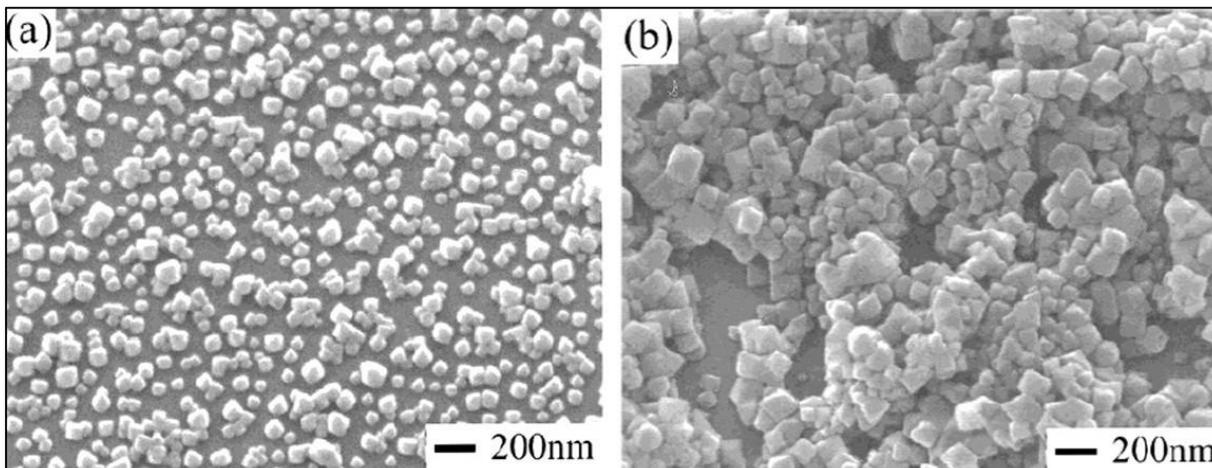
**Figura 2.14** – (A) Esquema proposto para o mecanismo de crescimento da zeólita Y em solução coloidal, (B) HTEM das partículas em a) após o preparo da mistura reacional, depois do tratamento hidrotérmico a 100°C por b) 28, c) 48 e d) 75 h.



Fonte: Ref. (32).

Li et al. (2002)<sup>(51)</sup> avaliaram a influência da temperatura no tamanho final do cristal da zeólita Y, obtendo cristais com 75 nm após 7 dias de cristalização a 100 °C e cristais com 137 nm após 3 dias de cristalização a 130°C (Figura 2.15). Zhan et al. (2002)<sup>(52)</sup> verificaram o efeito da agitação das fontes de sílicas e da temperatura de cristalização nas condições de síntese da zeólita NaX, observando que o emprego de temperaturas mais amenas, associado a agitação da mistura reacional produz cristais em torno de 20-100 nm. Holmberg et al. (2003)<sup>(33)</sup> obtiveram a zeólita Y com tamanho de cristais em torno de 40 nm, mediante a utilização de duas fontes de agentes direcionadores, o TMABr e TMAOH.

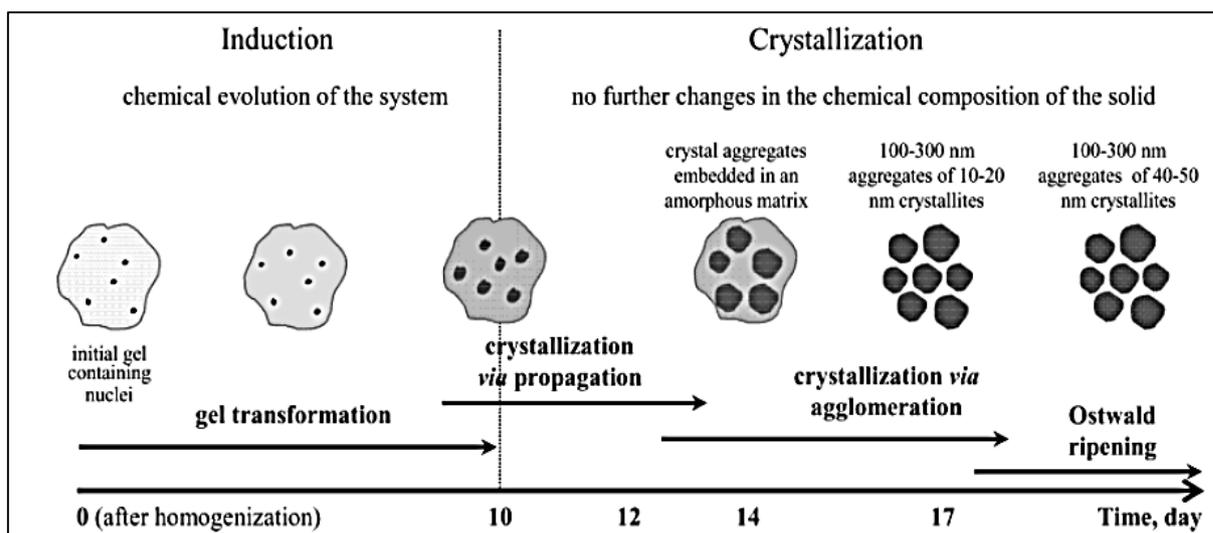
**Figura 2.15** – Microscopias da zeólita Y para diferentes temperaturas de tratamento térmico: (a) 100°C e (b) 130°C.



Fonte: Ref. <sup>(51)</sup>.

Valtchev e Bozhilov (2004) <sup>(53)</sup> investigaram a formação da zeólita FAU em temperatura ambiente, na ausência de compostos orgânicos. Observaram que a nucleação ocorreu na etapa inicial durante a homogeneização da mistura reacional (cerca de 1,5 h). Posteriormente, um longo período de indução de 10 dias ocorre, sem o aumento no número de núcleos formados. O processo de formação pode ser dividido em 4 fases: 1) 0 – 1,5 h, ocorre a formação do gel amorfo com composição variável, formação de núcleos estáveis e metaestáveis; 2) 1,5 h – 10 dias, evolução química, rearranjo estruturais e desenvolvimento dos núcleos da zeólita; 3) 10 – 14 dias, transformação do gel amorfo em aglomerados esféricos de cristais com dimensões de 10 – 20 nm; 4) 14 – 38 dias, crescimento dos cristais para dissolução dos menores e deposição das espécies sobre as maiores (Maturação de Ostwald). Uma ilustração do mecanismo de formação proposto por Valtchev e Bozhilov <sup>(53)</sup> pode ser observado na Figura 2.16.

**Figura 2.16** – Ilustração do mecanismo de cristalização da zeólita faujasita em condições ambiente.

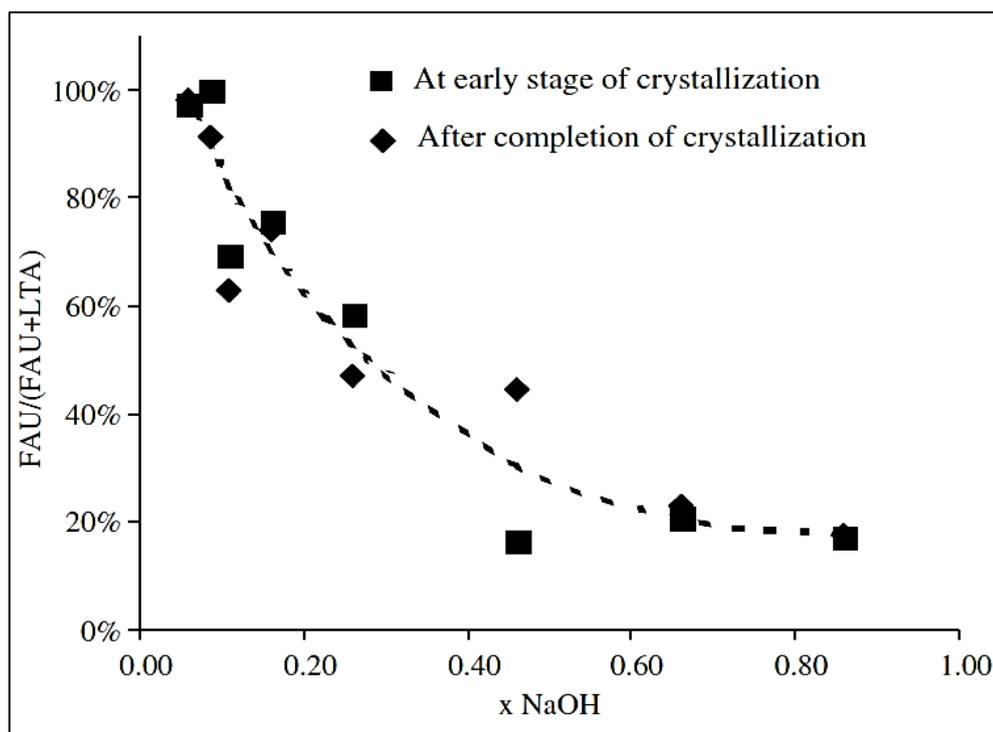


Fonte: Ref. <sup>(53)</sup>.

Alguns estudos demonstraram que a quantidade de  $\text{Na}_2\text{O}$  é um importante parâmetro na síntese de zeólitas, seja no controle de formação de fases ou na redução do tamanho dos cristais, deve-se tal fato, ainda que em baixa concentração, a presença de sódio facilita a incorporação de alumínio na estrutura. Fan et al. (2006) <sup>(54)</sup> determinaram a influência dos cátions  $\text{TMA}^+$  e  $\text{Na}^+$  no controle na formação das fases LTA e FAU. Os resultados mostraram que o teor de  $(\text{TMA})_2\text{O}$  não apresenta significativa influência no processo de determinação das estruturas, enquanto que o teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  demonstra ser a variável fundamental para o controle de formação das fases.

Em teores menores de 0,08 mols de  $\text{Na}_2\text{O}$ , a estrutura FAU sem contaminantes foi obtida após um período de envelhecimento de 48 h e 180 h de tratamento hidrotérmico; para teores de  $\text{Na}_2\text{O}$  entre 0,1 e 0,2 mols, ocorre uma mistura das fases e para teores acima de 0,3 mols, a fase LTA pura foi obtida, após 48 h de envelhecimento e 12 h de tratamento hidrotérmico. Yang et al. (2006) <sup>(55)</sup> obtiveram resultados semelhantes, mostrando que o aumento no teor  $\text{NaOH}$  para valores entre 0,06 a 0,86 na mistura reacional, diminui a razão  $\text{FAU}/(\text{FAU} + \text{LTA})$ , indiciando que uma alta concentração de  $\text{NaOH}$  favorece a formação da fase LTA (Figura 2.17).

**Figura 2.17** – Fração da fase FAU no produto final da síntese (FAU + LTA) mediante a variação da concentração de NaOH na mistura reacional.

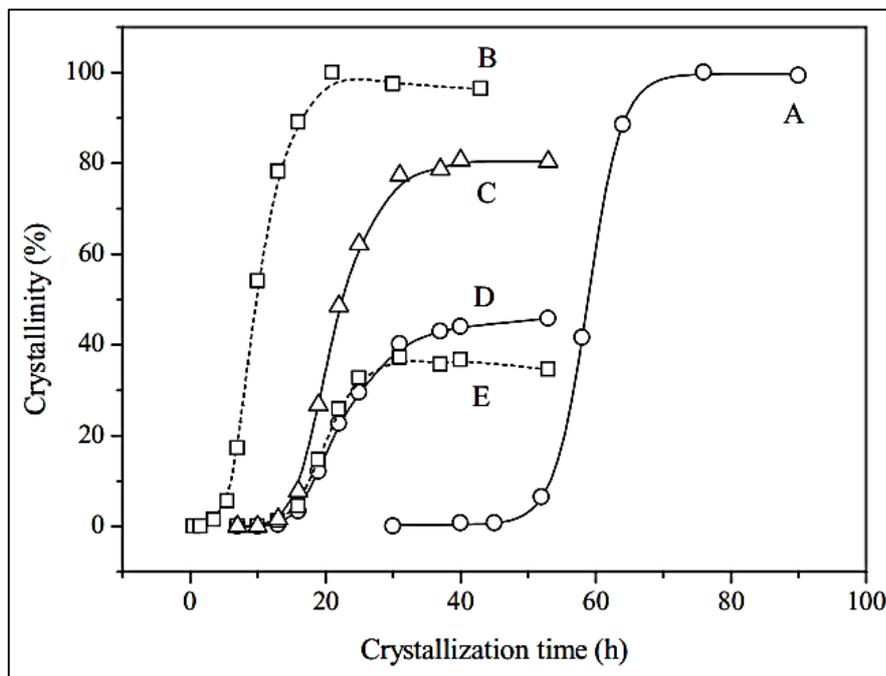


Fonte: Ref. <sup>(55)</sup>.

Hu et al. (2009) <sup>(56)</sup> mostraram que para concentrações variáveis de  $\text{Na}_2\text{O}$  entre 0,024 e 0,168 mols, a fase obtida muda progressivamente da estrutura FAU para LTA, passando por uma mistura de fases, quando ocorre um aumento no teor de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Mesmo quando utilizaram duas fontes de  $\text{Na}^+$  distintas (NaOH e NaBr), os autores evidenciaram que o controle na formação de fases está restritamente relacionado à concentração do cátion  $\text{Na}^+$ , independente de qual seja a fonte utilizada. Os autores contemplaram também que utilizando  $\text{Na}_2\text{O}$  em proporções apropriadas, uma significativa mudança ocorre nos tempos de cristalização para obtenção das fases puras, tal como para suas misturas. Na Figura 2.18 observa-se que são necessários tempos superiores para formação da FAU quando comparados aos da LTA, e que a proporção do teor de LTA aumenta na mistura em tempo mais curtos.

Huang et al. (2010) <sup>(57)</sup> realizaram a síntese da zeólita NaY sem a presença de direcionadores orgânicos, a metodologia de síntese foi realizada em 3 etapas de temperatura, 1º dia a 25 °C (1º envelhecimento), seguido de mais um dia a 38 °C (2º envelhecimento), e pôr fim a 60 °C por 2 dias ou mais (cristalização). Quando avaliado o efeito da razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$  para valores entre 12,1 a 20,1, observou-se um acréscimo na área externa e a formação de aglomerados de 200 - 600 nm, estes formados por cristais de 20-80 nm.

**Figura 2.18** - Curvas de cristalização para diferentes misturas reacionais: (A) FAU pura; (B) LTA pura; (C) Compósito FAU/LTA; (D) FAU no compósito FAU/LTA; (E) LTA no compósito FAU/LTA.

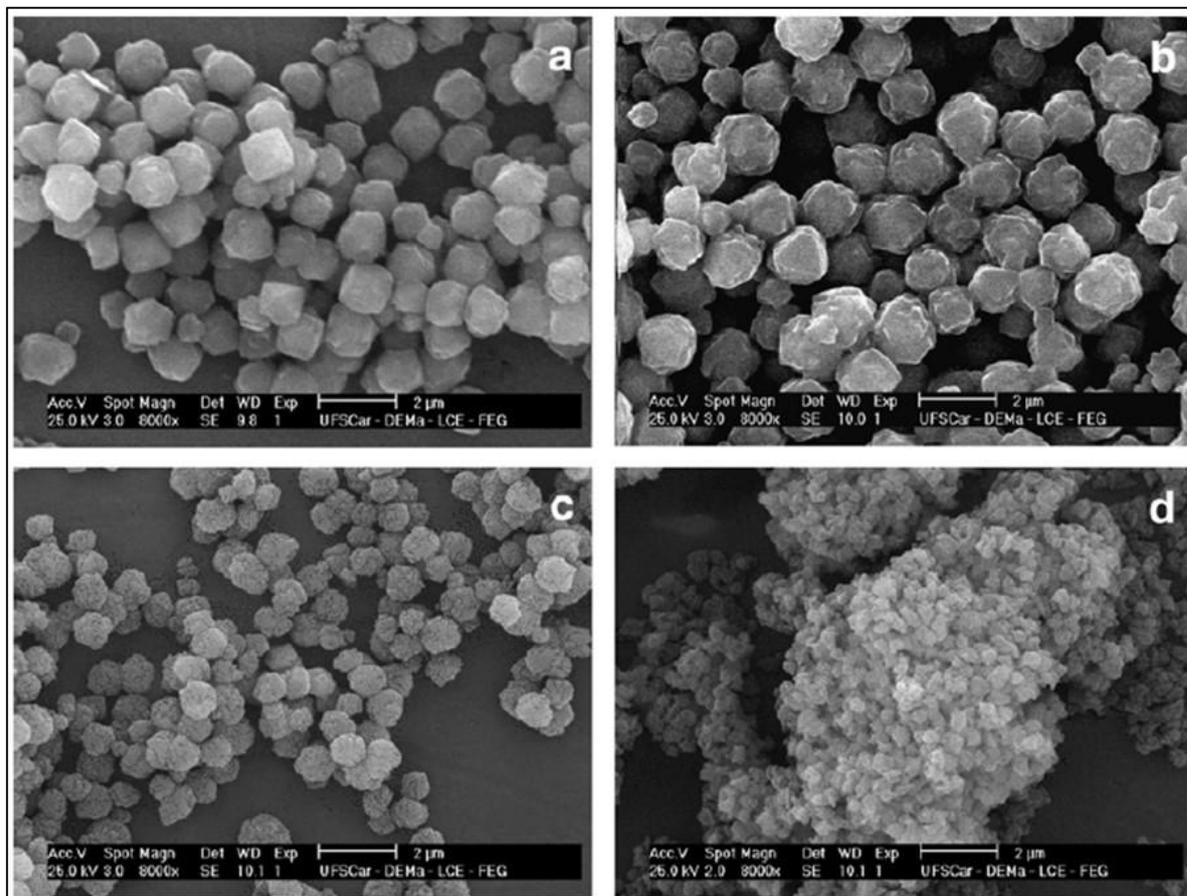


Fonte: Ref. <sup>(57)</sup>.

Chaves et al. (2012) <sup>(14)</sup> avaliaram diversas variáveis na síntese da zeólita faujasita sem a utilização de compostos orgânicos, fixando a temperatura de tratamento hidrotérmico em 100 °C, demonstraram que a variação na razão  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  para valores entre 5,5 – 8,5, exerce forte influência no tamanho dos cristais, pois o aumento na concentração de  $\text{Na}_2\text{O}$  na mistura reacional e, conseqüentemente, na alcalinidade do sistema, causou a redução no tamanho dos cristais de 82 para 23 nm, como pode ser observado na Figura 2.19.

Porém, para as amostras com razão 8,5 verificou-se a presença de uma fase contaminante, quando avaliado o difratograma dos materiais. Assim, a inserção da etapa de envelhecimento com períodos de 24, 48 e 72 h, tornou-se fundamental, pois em todos os tempos de envelhecimento ocorreu a formação da zeólita faujasita pura. O aumento no tempo de envelhecimento proporcionou uma gradativa redução do tamanho dos cristais, sendo que no período de 72 h obteve-se o menor tamanho de cristais com diâmetros de 14 nm, conjuntamente a etapa de envelhecimento contribuiu ainda para positivas modificações nas propriedades de superfície dos materiais.

**Figura 2.19** – Micrografias das amostras sintetizadas a 100 °C durante 6 h de tratamento hidrotérmico com diferentes razões  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (a) 5,5, (b) 6,5, (c) 7,5 e (d) 8,5.

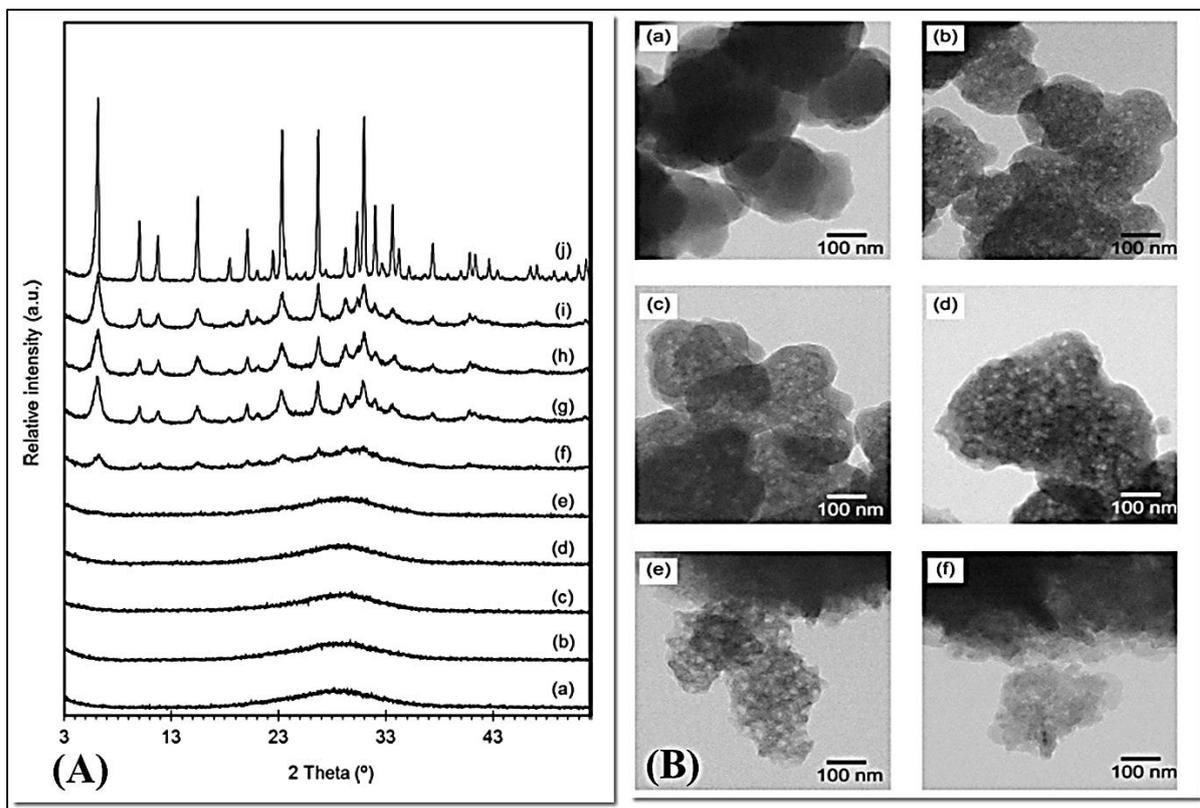


Fonte: Ref. <sup>(14)</sup>.

Inagaki et al. (2014) <sup>(36)</sup> estudaram a cristalização a 35 °C da zeólita NaX durante o período de 0 a 14 dias sem a presença de direcionadores orgânicos. Através das técnicas de difratometria de raios X (Figura 2.20 (A)) e microscopia eletrônica de transmissão (Figura 2.20 (B)), constatou-se que até os primeiros 5 dias de síntese, são obtidos somente materiais amorfos, constituídos de partículas com tamanhos de 100-200 nm.

No entanto, com a progressão do processo de cristalização, foi observada a formação de lacunas nas partículas. Estes vazios aumentaram em número e reduziram de tamanho com o avanço do tempo de cristalização, indicando o princípio de organização do material. Somente no 6º dia de síntese observaram materiais com relativa cristalinidade, com dimensões de 20-30 nm. No 7º dia de síntese a cristalinidade aumentou substancialmente, porém, a extensão da síntese até o 14º dia não apresentou grandes diferenciações na cristalinidade, sendo obtidos cristais com dimensões entre 10–30 nm.

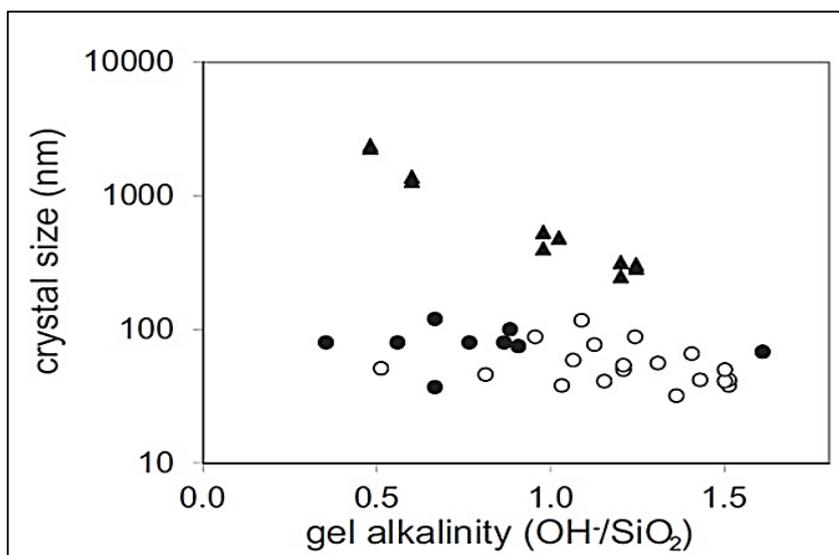
**Figura 2.20** – (A) DRX das amostras obtidas após a mistura dos reagentes iniciais (a) e após o tratamento hidrotérmico a 35 ° C durante (b) 1, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8 e (i) 14 dias; (j) amostra preparada por tratamento hidrotérmico a 80 ° C durante 5 dias; (B) MET das amostras após a mistura dos reagentes (a) e após o tratamento hidrotérmico para (b) 1, (c) 3, (d) 5, (e) 6 e (f) 7 dias.



Fonte: Ref. <sup>(36)</sup>.

Benarmas et al. (2014) <sup>(45)</sup> avaliaram a efetividade do TMA na formação das zeólitas X e Y nanométricas, através das variações do teor de TMA e alcalinidade ( $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$ ) da mistura reacional, visando a obtenção de uma rota de síntese economicamente viável. Os resultados demonstraram novamente a forte influência da alcalinidade na síntese de zeólitas nanométricas, através da Figura 2.21 é possível observar que o aumento na razão  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$ , promove significativamente a redução do tamanho dos cristais, porém, contribui para formação da zeólita X rica em Al. A incorporação de TMA na síntese proporcionou a diminuição do tamanho dos cristais para dimensões entre 30-100 nm, assim como o aumento da incorporação de Si na estrutura zeolítica, favorecendo a formação da zeólita Y.

**Figura 2.21** – Tamanho dos cristais da faujasita, em função da alcalinidade da mistura reacional. Síntese na ausência de composto orgânico ( $\blacktriangle$ ) ou na presença de TMA com razões TMA/Si igual a 1 ( $\bullet$ ) ou 0,18 ( $\circ$ ).



Fonte: Ref. <sup>(45)</sup>.

## 2.6 BASICIDADE EM ZEÓLITAS

A basicidade das zeólitas está relacionada com os ânions oxigênio pertencentes a rede. Os sítios básicos estão associados aos átomos de oxigênio estruturais, localizados próximos aos cátions compensadores de cargas. Por serem estruturais, o número de sítios básicos é igual ao número de átomos de alumínio na estrutura. Então a concentração de alumínio estrutural não está ligada somente a distribuição de cargas, mas também ao número de sítios básicos presentes na zeólita. A força desses sítios depende principalmente da acidez do cátion compensador de carga <sup>(4,26,58,59)</sup>.

As zeólitas podem apresentar pares conjugados ácido-base, que podem ser classificadas de acordo com o modelo proposto por Lewis. Segundo tal modelo, quando a força de um caráter aumenta, a do outro diminui. Assim, quanto menor a acidez do cátion de compensação, maior a basicidade gerada pelo ânion oxigênio. A acidez dos cátions que apresentam-se compensando carga reduz quando seu raio é aumentado, distribuindo sua carga positiva em um volume maior (menos eletronegativo) <sup>(4,26,59,60)</sup>. Para os cátions inorgânicos esta basicidade aumenta na sequência  $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$  <sup>(60 - 62)</sup>.

Quando acontece o aumento na densidade de ânions tetraédricos  $\text{TO}_4^-$  na estrutura zeolítica, ocorre um aumento no número de sítios básicos e, conseqüentemente, a basicidade também é aumentada. Isto ocorre porque há uma facilidade maior de doação de elétrons quando a rede zeolítica está mais carregada. Portanto, quanto maior o número e a concentração de átomos de alumínio, maior a força básica dos átomos de oxigênio. Entretanto, todos os átomos de oxigênio são sítios básicos em potencial, porém, somente os pertencentes aos tetraedros de alumínio são de fato básicos <sup>(4,26,60)</sup>.

A basicidade teórica de uma zeólita pode ser calculada utilizando-se o princípio da equalização de eletronegatividade de Sanderson <sup>(60)</sup>. Essa metodologia foi utilizada pela primeira vez em zeólitas por Mortier <sup>(64)</sup> e baseia-se somente na composição química, sendo aplicada a uma grande diversidade de estruturas zeolíticas. Para um composto qualquer com a fórmula genérica  $\text{P}_p\text{Q}_q\text{R}_r$ , a eletronegatividade intermediária ( $S_{\text{int}}$ ) é obtida pela equação (2), onde P, Q e R são elementos químicos e  $S_j$  é a eletronegatividade do átomo j. Já a equação (3) fornece a carga parcial localizada no átomo de oxigênio ( $-\delta\text{O}$ ). Quanto maior for a basicidade de Lewis do oxigênio, maior será o valor de  $-\delta\text{O}$ . Na Figura 2.22 é mostrado que a carga negativa  $-\delta\text{O}$  aumenta quando o teor de alumínio tetracoordenado e o tamanho do cátion de compensação aumentam, isto é, quando a eletronegatividade do cátion diminui <sup>(64,65)</sup>.

$$S_{\text{int}} = [S_P^p \cdot S_Q^q \cdot S_R^r]^{1/(p+q+r)} \quad (2)$$

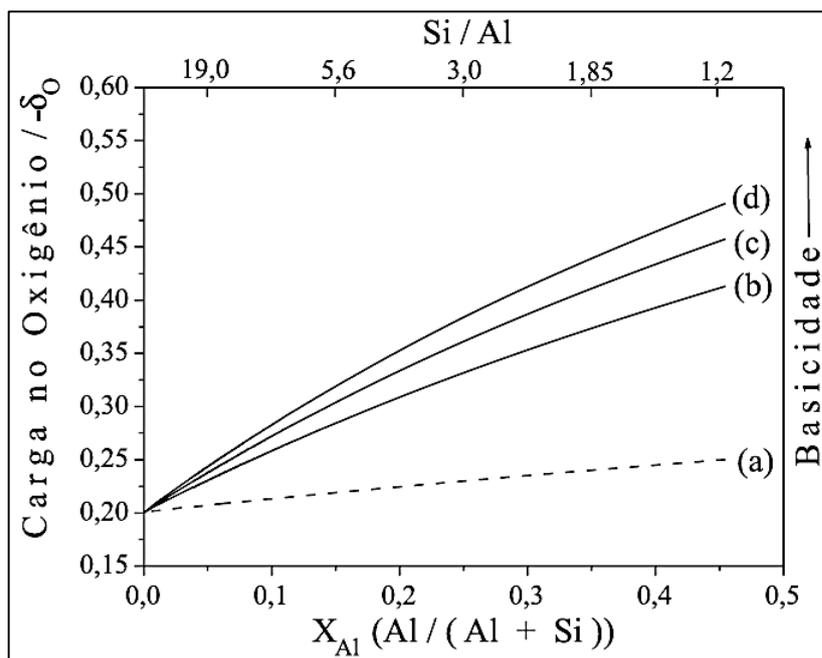
$$-\delta_{\text{oxigênio}} = \frac{(S_{\text{int}} - S_{\text{oxigênio}})}{2,08 \cdot (S_{\text{oxigênio}})^{1/2}} \quad (3)$$

Apesar que o emprego de tal metodologia preveja corretamente que a carga negativa aumenta, quando o teor de alumínio e o tamanho do cátion de compensação aumentam, ela não considera alguns fatores como: os ângulos e os comprimentos das ligações, a ionicidade da estrutura, os sítios cristalográficos do oxigênio e a localização dos átomos de alumínio. Tais parâmetros também afetam as cargas e a sua distribuição na estrutura. Em decorrência alguns átomos de oxigênio podem ser mais básicos que outros, gerando heterogeneidade de distribuição das cargas <sup>(65)</sup>. Portanto, a densidade de carga do oxigênio teórica pode não representar a basicidade efetiva da zeólita.

Cita-se como exemplo, os resultados experimentais das zeólitas modernita e beta que apresentaram uma basicidade maior do que a calculada pela metodologia de Sanderson <sup>(66,67)</sup>.

Estudos empregando a zeólita faujasita mostraram através de cálculos teóricos que os átomos de oxigênio pertencentes aos prismas hexagonais são mais básicos do que os pertencentes aos anéis duplos de quatro membros. E os átomos de oxigênio pertencentes aos prismas hexagonais com dois átomos de alumínio na posição meta são mais básicos do que os pertencentes aos prismas hexagonais com dois átomos de alumínio na posição para <sup>(68)</sup>.

**Figura 2.22** – Influência do teor de alumínio sobre a carga teórica localizada nos átomos de oxigênio ( $-\delta_{\text{Oxigênio}}$ ) para zeólitas protônicas (a) ou contendo Na (b), K (c) e Cs (d).



Fonte: Ref. <sup>(26,64)</sup>.

O aumento na basicidade pode ser conseguido através de modificações na composição química do material, como por exemplo, na modificação da razão Si/Al, como já discutido anteriormente, quanto maior o teor de alumínio da estrutura maior será o número de sítios básicos na zeólita. A vizinhança de um tetraedro de alumínio pode ser representada pela sequência  $[AlO(SiO)_aAlO]$ , onde  $a$  é o número de tetraedros de SiO. Desse modo, a força dos sítios pode ser classificada de acordo com o número de camadas de silício ( $a$ ) <sup>(69)</sup>:

$a = 1$ , a basicidade é forte devido à proximidade dos átomos de Al.

$a = 2$ , é média.

$a > 2$ , fraca.

Como as zeólitas possuem estrutura tridimensional, a força dos sítios não irá depender somente do valor de  $a$ , mas também de outros fatores estruturais, como o comprimento entre as ligações Si-O e Al-O existentes. Dentre as peneiras moleculares microporosas, a estrutura FAU permite a incorporação de um alto teor de alumínio ( $\text{Si/Al} \cong 1,0$ ) devido a este fator e associado ao fato de possuir o maior diâmetro de poros (acessível a um elevado número de moléculas), a zeólita faujasita tem se tornado alvo de inúmeros estudos envolvendo catálise básica.

## 2.7 GERAÇÃO DE SÍTIOS BÁSICOS EM ZEÓLITAS

Normalmente, duas metodologias principais têm sido pesquisadas para gerar e acentuar a basicidade em zeólitas <sup>(70)</sup>:

- A impregnação dos poros com espécies que agem como bases, gerando sítios básicos fortes.
- A troca iônica com cátions menos eletronegativos, que acentuam a basicidade intrínseca das zeólitas.

### 2.7.1 Impregnação

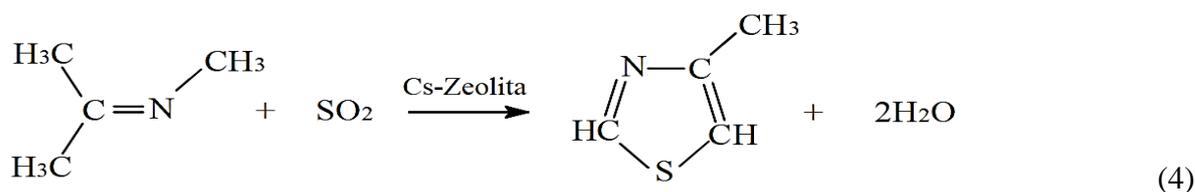
Na impregnação, a zeólita é colocada em uma solução concentrada do sal precursor, sob constante agitação e determinada temperatura até que ocorra completa evaporação do solvente. Em seguida os materiais são secos e posteriormente calcinados para formação do óxido.

A impregnação pode ser realizada de duas formas distintas, a primeira conhecida como impregnação convencional, que necessita de grandes quantidades de solvente, e a segunda denominada impregnação incipiente, que requer uma quantidade de solvente próxima ao volume de poros do suporte. Os materiais preparados através da impregnação incipiente apresentam uma melhor dispersão dos óxidos, porém as espécies superficiais possuem menor estabilidade térmica <sup>(1,71)</sup>.

Martens et al. (1985) <sup>(72)</sup> reportaram uma das primeiras pesquisas direcionadas a utilização da metodologia de impregnação para geração de propriedades básicas em zeólitas. Os pesquisadores impregnaram os poros da zeólita faujasita com sódio, sugerindo que o melhor método para obtenção dessas partículas básicas é através da decomposição térmica da azida de sódio ( $\text{NaN}_3$ ), na zeólita desidratada. O emprego de tal metodologia conduziu à geração de sítios básicos muito fortes e altamente ativos em inúmeras reações orgânicas. Porém, o grande problema com este tipo de catalisadores, situava-se na alta instabilidade dos sítios, pois quando expostos ao ar o sódio converte-se a óxido, conseqüentemente proporcionando a perda de sua atividade catalítica.

Hathaway e Davis (1989) <sup>(73)</sup> prepararam catalisadores com sítios mais estáveis à atmosfera oxidante e com basicidade média. Os autores sintetizaram as zeólitas X e Y na forma sódica e depois realizaram o procedimento de troca iônica com uma solução de hidróxido de céσιο. Posteriormente, os materiais apresentando o cátion  $\text{Cs}^+$  em sua composição foram colocados numa solução aquosa de acetato de céσιο e deixados sob agitação a 40 °C, até que ocorra a total evaporação da água. Em seguida, as amostras foram calcinadas a 450 °C para decompor o acetato a óxido de céσιο.

Os catalisadores foram avaliados na reação de desidratação do isopropanol. Este mesmo conceito aplica-se na preparação da única peneira molecular com propriedades básicas aplicada atualmente em escala industrial: a zeólita ZSM-5 impregnada com sulfato de céσιο, utilizada pelo grupo Merck na produção do 4-metil tiazol (Equação 4), um intermediário na síntese do tiabendazol (fungicida). Esta zeólita foi escolhida devido à sua alta estabilidade hidrotérmica, visto que a reação ocorre em fase vapor a 550-600°C <sup>(6)</sup>.



A impregnação para geração dos sítios básicos tem sido utilizada por inúmeros autores <sup>(5,16,74-80)</sup>, porém, tal técnica apresenta algumas complexidades, exigindo rígidos controles nos procedimentos, principalmente nas etapas envolvendo calcinação, como: temperatura, tempo e atmosfera. Citando-se como exemplos as amostras impregnadas com céσιο descritas anteriormente, que são calcinadas a 450 °C, caso a temperatura empregada seja superior, a formação de céσιο metálico será favorecida ( $2\text{Cs}_2\text{O} \rightarrow \text{Cs}_2\text{O} + 3\text{Cs}$ ). Como o dióxido



interação da estrutura e da energia de hidratação, ou seja, depende da energia de interação dos íons com a estrutura e com a solução de troca <sup>(81)</sup>.

Nas zeólitas, a troca iônica surge devido a presença dos cátions extraestruturais, situados nos canais e cavidades, que constituem a estrutura aniônica rígida. Quando a zeólita entra em contato com uma solução eletrolítica, os cátions presentes na estrutura zeolítica podem ser removidos dos seus locais e substituídos por outros cátions presentes na solução. O processo de substituição é estequiométrico, e desde que os procedimentos experimentais sejam adequados, a troca iônica pode ser completa ou parcial, dependendo da acessibilidade dos cátions a locais de troca específicos <sup>(81)</sup>.

Nas estruturas zeolíticas existem vários locais onde estão localizados os cátions, que diferem uns dos outros devido a sua posição na estrutura e, conseqüentemente, em energia de ligação. Isso pode afetar tanto a extensão quanto a cinética de troca catiônica. As trocas iônicas podem ser incompletas, em virtude dos tamanhos dos cátions (diâmetro ou volume) serem incompatíveis com as dimensões dos canais e cavidades, além do mais, um sítio pode torna-se inacessível em consequência do preenchimento de seus sítios vizinhos por cátions volumosos. A incapacidade de distribuição de carga negativa sobre a estrutura da zeólita, pode dificultar o acondicionamento de um determinado cátion <sup>(81)</sup>.

O processo de troca iônica pode ser descrito através da seguinte forma (Equação 6):

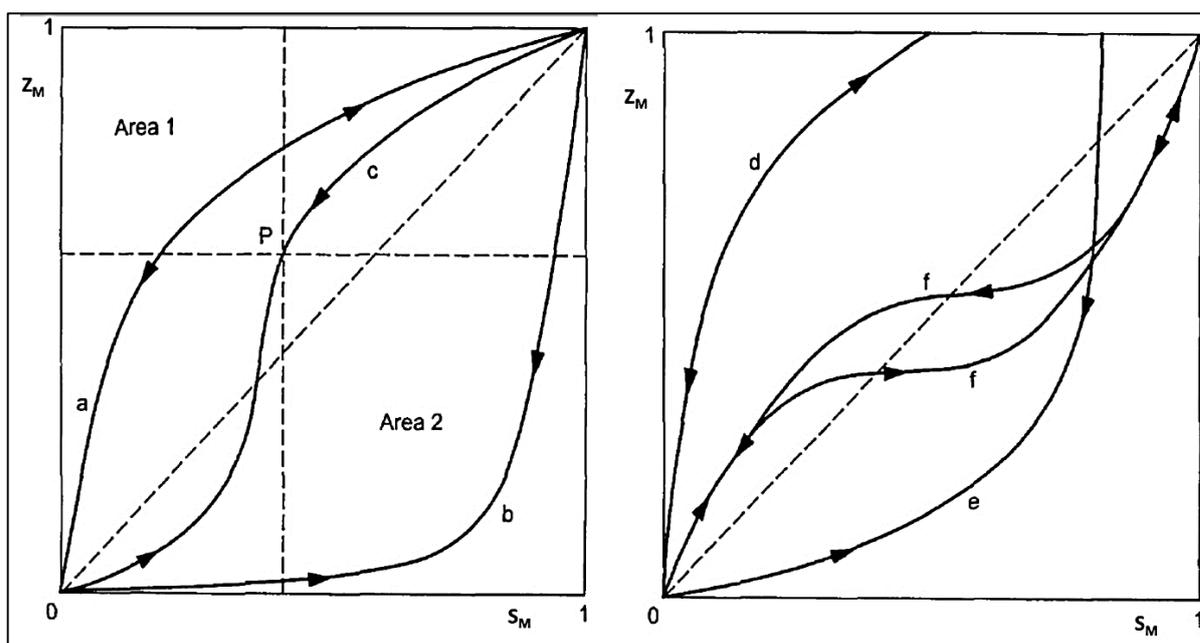


Onde  $m$  e  $n$  correspondem as valências dos cátions M e N, e os subscritos S e Z referem-se a solução e a zeólita, respectivamente.

Os dados experimentais referentes ao equilíbrio de troca iônica, sob temperatura e concentração de cátions na solução constantes, são geralmente representados graficamente, no qual o eixo das abcissas corresponde à fração molar final do cátion trocador ( $S_M$ ) e o eixo das ordenadas à fração desse cátion na zeólita ( $Z_M$ ). As curvas obtidas, conhecidas como **isotermas de troca iônica**, permitem uma avaliação imediata sobre a seletividade do cátion (M) em relação a outro (N). No entanto, deve ser lembrado que a soma das frações equivalentes dos componentes de cada fase é um ( $S_A + S_B = 1$  e  $Z_A + Z_B = 1$ ). Quatro tipos de perfis são observados com maior frequência para as isotermas de troca iônica (Figura 2.23), os quais são classificados da seguinte forma <sup>(81)</sup>:

- **Isoterma tipo I:** a curva **a**, completamente voltada para cima e a curva **b** voltada para baixo, indicam que a zeólita é seletiva ou não seletiva ao cátion trocador, respectivamente.
- **Isoterma tipo II:** a curva **c**, apresenta um perfil sigmoidal cruzando a diagonal em um ponto **P**. Este perfil indica que a seletividade é variável de acordo com fração do cátion trocador na solução de troca.
- **Isoterma tipo III:** as curvas **d** e **e**, possuem uma evidente seletividade ou não seletividade para o cátion trocador, porém, a troca é somente parcial.
- **Isoterma tipo IV:** a curva **f**, exibe uma histerese, significando que em um dado intervalo da fração molar do cátion na solução ( $S_M$ ), existem duas fases sólidas em equilíbrio com a solução.

**Figura 2.23** – Perfil típico de isotermas de troca iônica: (a) seletivo; (b) não seletivo; (c) seletividade reversa. (d) seletivo; (e) não seletivo; (f) laço de histerese com separação de fases.



Fonte: Adaptado Ref. <sup>(81)</sup>.

A troca iônica com cátions inorgânicos vem sendo relatada em diversos trabalhos, demonstrando-se bastante difundida, mas poucos ainda tem dado atenção para a troca com cátions orgânicos. Com exceção de dois trabalhos realizados na década 60, cujo foco era voltado apenas em estudar as isotermas de troca iônica com cátions de alquilamônios. Aproximadamente 40 anos se passaram sem que fossem encontrados relatos referentes as

propriedades das zeólitas contendo cátions orgânicos, até que em 2007 um grupo de pesquisadores do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), começaram a reportar resultados referentes a estes materiais. Portanto, a seguir serão apresentados os trabalhos relacionados à troca iônica com cátions orgânicos.

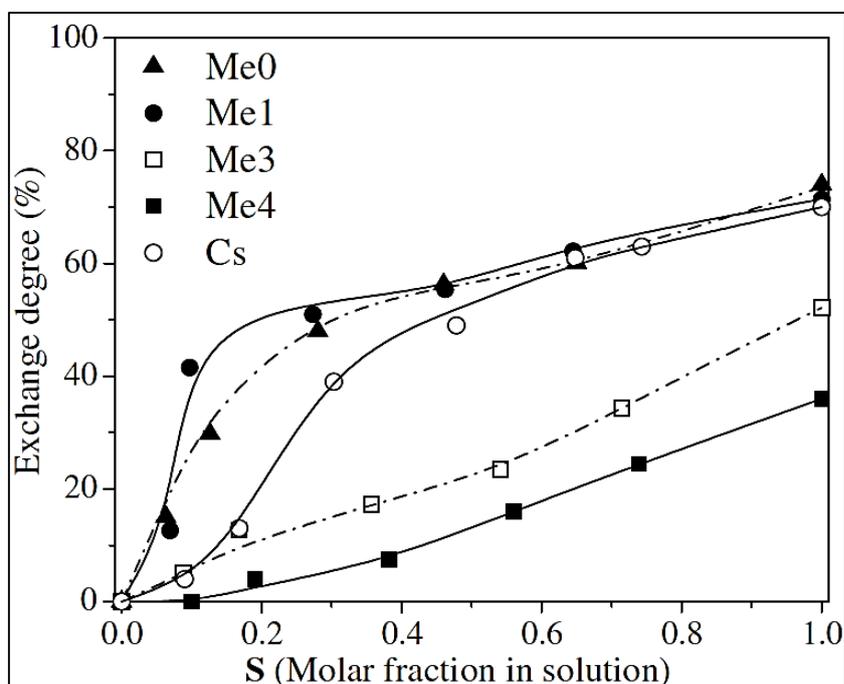
Barrer et al. (1967) <sup>(84)</sup> estudaram a cinética e o equilíbrio de troca iônica da clinoptilolita em sua forma sódica com diferentes cátions de alquilamônio. Foram construídas isotermas através da variação da fração molar do cátion alquilamônio presente na solução de troca. A troca iônica foi realizada em temperatura de 60 °C, sob agitação constante durante um período de 6 h, para os cátions mais volumosos o tempo foi elevado para 72 h, com o intuito de garantir a troca de todos os cátions sódio possíveis. Os resultados demonstraram que para nenhum dos cátions alquilamônios empregados, foi possível obter a troca iônica total. A troca foi restrita principalmente por dois fatores: impedimentos estéricos e efeito peneira da zeólita.

Theng et al. (1968) estudaram a troca iônica com cátions de alquilamônio lineares substituídos nas zeólitas X e Y na forma sódica. Primeiramente, as zeólitas foram colocadas em uma solução de cloreto de sódio, numa temperatura de 60 °C e sob agitação, a fim de garantir uma completa saturação com sódio. Posteriormente, as zeólitas foram inseridas em uma solução contendo cloreto de sódio e cloreto do cátion orgânico, sendo mantida sob agitação e temperatura ambiente. Por razões de impedimentos estéricos, nenhum dos cátions utilizados conseguiram trocar completamente os íons Na<sup>+</sup> inicialmente presentes na zeólita, sendo que a troca ficou restrita aos íons situados na grande cavidade. Observou-se que o grau máximo de troca iônica diminuiu com o aumento do peso molecular dos cátions. Além disso, os autores sugeriram que a distribuição dos íons sobre os diferentes sítios cristalográficos é governada pelas propriedades dos cátions alquilamônio e sódio.

Martins et al. (2007) <sup>(18)</sup> realizaram estudos de troca iônica na zeólita NaY com o cátion inorgânico Cs<sup>+</sup> e com cátions orgânicos de amônio e metilamônio em diferentes graus de troca. A obtenção das isotermas de troca iônica (Figura 2.24) consistiu na variação da fração do cátion (orgânico ou inorgânico) na solução de troca. A metodologia empregada foi a proposta por Colella <sup>(81)</sup>, realizada a 40 °C sob agitação constante durante 6 h. De acordo com os autores, a reação atinge o equilíbrio em 50 minutos para o cátion tetrametilamônio, apresentando uma distribuição homogênea ao longo da zeólita. A troca iônica restringiu-se a grande cavidade, devido a impedimentos estéricos nenhum dos cátions utilizados conseguiram substituir totalmente os cátions sódio presentes na zeólita. A troca iônica com os cátions de metilamônio provocou uma expansão da célula unitária, demonstrando um comportamento linear com o

aumento no volume do cátion. O volume de microporos diminuiu linearmente com o avanço do grau de troca.

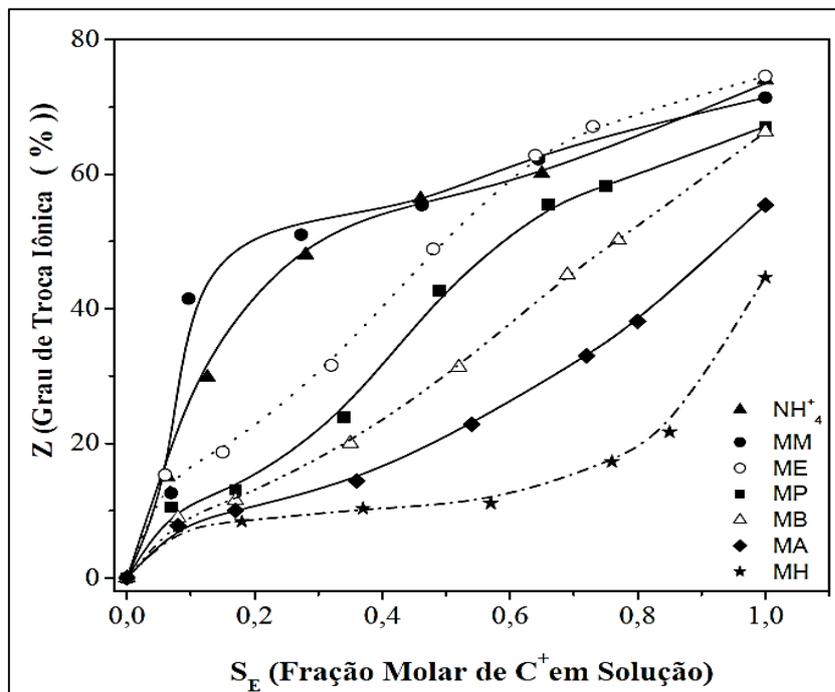
**Figura 2.24** – Isotermas de troca iônica da zeólita NaY com os cátions: (▲) amônio, (●) metilamônio, (□) trimetilamônio, (■) tetrametilamônio e (○) céσιο.



Fonte: Referência <sup>(18)</sup>.

Vieira et al. (2008) <sup>(19,85)</sup> efetuaram estudos de troca iônica na zeólita Y na forma sódica com diversos cátions de alquilamônio lineares (diferentes comprimentos de cadeia). O procedimento de troca iônica foi o mesmo utilizado por Martins et al. <sup>(18)</sup>, proposto por Colella <sup>(81)</sup>. As isotermas (Figura 2.25) demonstraram novamente que a troca iônica restringiu-se aos cátions situados na grande cavidade, não ocorrendo assim a substituição total dos cátions sódio presentes na zeólita, em virtude da inacessibilidade dos cátions trocadores. A redução no máximo grau de troca e, conjuntamente no volume de microporos foram observados à medida que o comprimento da cadeia dos cátions foi aumentado.

**Figura 2.25** – Isotermas de troca iônica da zeólita Y na forma sódica com cátions de alquilamônio lineares: ( $\blacktriangle$ ) amônio, ( $\bullet$ ) monometilamônio, ( $\circ$ ) monoetilamônio, ( $\blacksquare$ ) monopropilamônio, ( $\triangle$ ) monobutilamônio, ( $\blacklozenge$ ) monopentilamônio e ( $\star$ ) monohexilamônio.

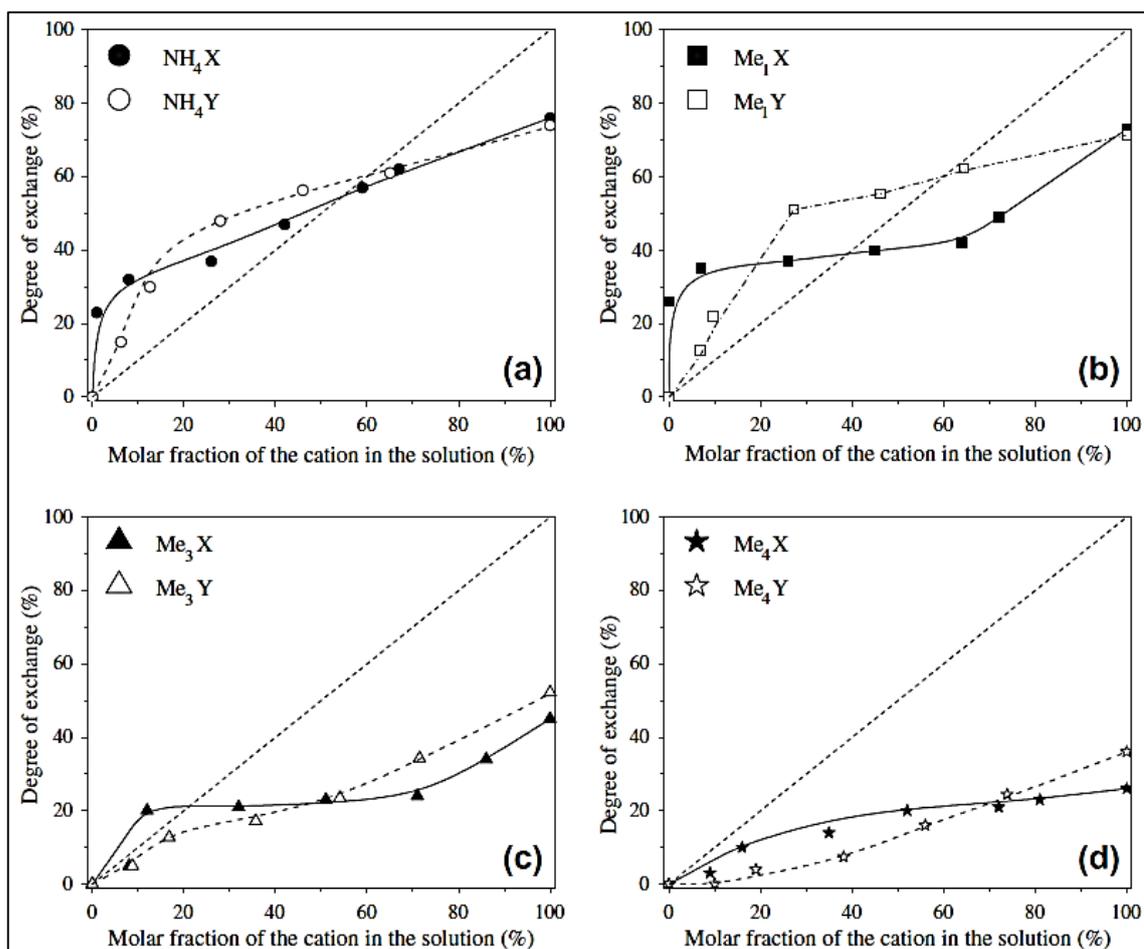


Fonte: Referência <sup>(85)</sup>.

Almeida et al. (2012) <sup>(20,71)</sup> avaliaram a influência da razão Si/Al das zeólitas X e Y na forma sódica, quando trocadas com cátions de metilamônio. A sistemática adotada para reação de troca, mais uma vez, foi a proposta por Colella <sup>(81)</sup>. Através das isotermas (Figura 2.26) é verificado que nenhum dos cátions utilizados consegue trocar todos os íons sódio presentes em ambas as zeólitas, ficando a troca limitada à grande cavidade, em virtude da inacessibilidade aos prismas hexagonais e às cavidades sodalitas. À medida que ocorre o aumento no diâmetro dos cátions, há uma diminuição no máximo grau de troca obtido.

Adicionalmente, para os cátions mais volumosos (tri e tetrametilamônio), o grau de troca é menor na zeólita X que na Y, mostrando que o maior teor de alumínio influi no máximo grau de troca. O volume de microporos na zeólita Y decresce linearmente à medida que ocorre o aumento no grau de troca, já para a zeólita X este comportamento não é observado. Para baixos valores de grau de troca (< 20 %) o volume de microporos praticamente não sofre alterações, somente a partir desse valor que os cátions de metilamônio apresentam comportamento similar ao apresentado pela zeólita Y, no qual o volume de microporos diminui à medida que o grau de troca e volume do cátion são aumentados.

**Figura 2.26** – Isotermas de troca iônica das zeólitas NaX e NaY com cátions: (a) amônio, (b) metilamônio, (c) trimetilamônio e (d) tetrametilamônio.



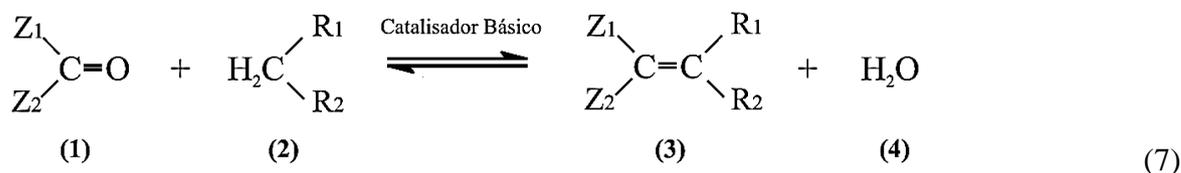
Fonte: Referência <sup>(85)</sup>.

## 2.8 A REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO DE KNOEVENAGEL

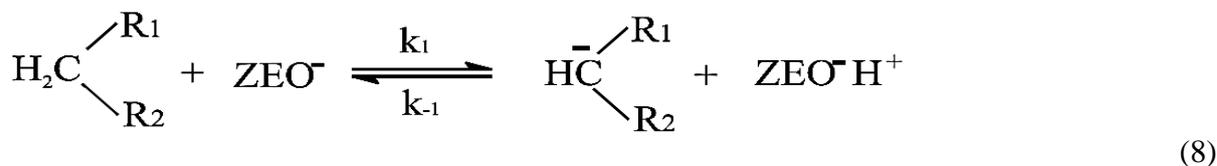
Uma técnica muito popular para caracterização dos sítios básicos presentes em catalisadores sólidos, em especial nas peneiras moleculares, é a utilização de reações modelo. O emprego de tais reações possibilita que além da avaliação das propriedades catalíticas do material, sejam analisados seu potencial para aplicação como catalisador. Entretanto, é necessário que as mesmas possuam algumas características particulares, como por exemplo, uma rota reacional conhecida, permitindo assim identificar a função de cada sítio na formação dos produtos <sup>(26,86,87)</sup>. Uma reação que atende todas essas necessidades é a reação de condensação de Knoevenagel, a qual foi escolhida para avaliar os catalisadores desenvolvidos no presente trabalho.

Comercialmente, essa reação é muito utilizada para a preparação de intermediários envolvendo química fina, como ácidos, nitrilas que são usadas na polimerização aniônica, ésteres  $\alpha$ - $\beta$  insaturados que são empregados na síntese de várias drogas terapêuticas, como por exemplo, nifedipina e nitrendipina e na produção de produtos farmacológicos, como anti-hipertensivos. Rotineiramente, a reação ocorre na presença de catalisadores básicos homogêneos, como por exemplo, sais de amônia, aminas primárias, secundárias e terciárias, fluoreto de potássio, piperidinas e piridinas. Na catálise heterogênea têm sido utilizados catalisadores suportados sobre alumina, óxidos de zinco, magnésio e céσιο, zeólitas trocadas com cátions inorgânicos, entre outros <sup>(88-91)</sup>.

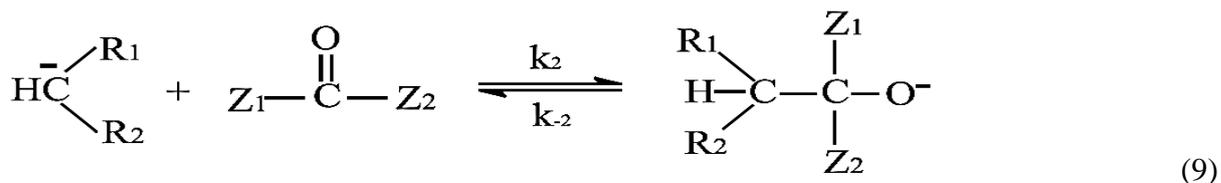
A reação de condensação de Knoevenagel (Equação 7) ocorre entre um composto carbonílico (aldeídos ou cetonas, composto **1**, na Equação 7) e moléculas contendo grupos metilênicos ativados (composto **2**), formando compostos de alto peso molecular (composto **3**), que apresentam características muito importantes nas indústrias farmacêuticas e de aromas. Como reação modelo, uma importante vantagem é a sua ocorrência em fase líquida, possibilitando o uso de reagentes com caráter ácido diferenciado, permitindo assim a caracterização dos catalisadores em uma larga escala de basicidade. Convencionalmente, esta reação é catalisada por bases fracas, tal como aminas em meio homogêneo <sup>(26,86,87)</sup>.



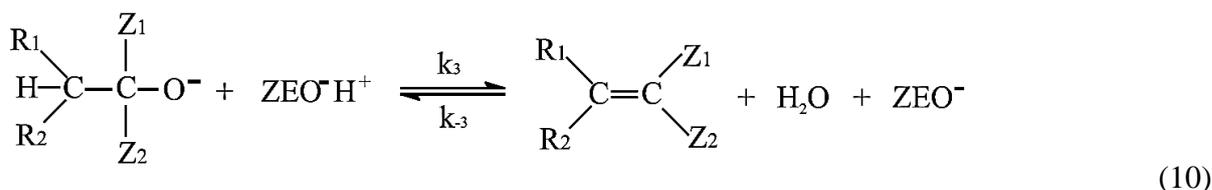
A primeira etapa na condensação de Knoevenagel é a formação de um carbânion a partir do composto metilênico, pela abstração de um próton pelo sítio básico do catalisador (Equação 8).



Na segunda etapa, o carbânion então ataca o átomo de carbono do grupo carbonílico, formando uma ligação C-C (Equação 9).



Finalmente, na última etapa ocorre a eliminação de uma molécula de água e a formação de uma ligação C=C (Equação 10). Nesta etapa o catalisador é recuperado.



Numerosos trabalhos na literatura utilizam a reação de condensação de Knoevenagel com zeólitas contendo cátions inorgânicos. Corma et al. (1990)<sup>(92)</sup> observaram o desempenho das zeólitas X e Y, trocadas com céσιο, na condensação entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila. Os materiais apresentaram atividade na condensação de Knoevenagel, mas devido à limitação de espaço em suas cavidades, ao contrário dos demais sólidos básicos, o produto formado não é consumido na reação série-paralela, de adição de Michael. Veloso et al. (2001)<sup>(93)</sup> investigaram a zeólita X trocada e impregnada com espécies de céσιο na reação entre o aldeído derivado da hidroformilação do limoneno e o acetato de etila, a qual gerou produtos de interesse na síntese de intermediários de química fina com conversões de 90%, após 4 h de reação a 130 °C.

A condensação de Knoevenagel do citral e da citronela com a malonitrila na zeólita beta trocada com o cátion céσιο, a temperatura ambiente, foi elucidada por Volcho et al. (2003)<sup>(94)</sup>. Recentemente, Inagaki et al.(2014)<sup>(36)</sup> utilizaram a condensação entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila, a fim de acompanhar e avaliar cataliticamente a cristalização da zeólita X durante o período de 0 a 14 dias, os autores reportaram que o melhor desempenho catalítico é obtido no 5º dia de síntese, para uma fase amorfa, mediante aos resultados de difração de raios X.

Porém, poucos são os trabalhos que utilizam zeólitas contendo cátions orgânicos. Os próximos trabalhos, descritos a seguir, compararam os resultados dos cátions orgânicos frente ao cátion inorgânico céσιο, obtendo que os melhores desempenhos são sempre apresentados pelos cátions orgânicos.

Martins et al. (2007) <sup>(18)</sup> estudaram o comportamento da zeólita NaY (Si/Al = 2,5) trocada com diversos cátions de metilamônio em diferentes graus de troca como catalisadores na condensação de Knoevenagel. A reação foi conduzida mediante a utilização de uma solução equimolar de benzaldeído e cianoacetato de etila na presença de 2% em massa de catalisador, em um sistema sob agitação constante a 100°C durante 3 h. Para o máximo grau de troca iônica, a conversão aumenta à medida que o volumes dos cátions são aumentados.

Vieira et al. (2008) <sup>(19,85)</sup> utilizaram também a zeólita NaY (Si/Al = 2,5) trocada com cátions de alquilamônio lineares com diferentes comprimentos de cadeia carbônica e graus de trocas na condensação de Knoevenagel. As condições e reagentes utilizados para a reação foram as mesmas reportadas por Martins et al. <sup>(18)</sup> e os resultados com os cátions alquilamônio lineares apresentaram melhores desempenhos catalíticos. As conversões aumentaram consideravelmente com o grau de troca, até para os cátions com dois carbonos na cadeia, a partir do cátion monopropilamônio a conversão atinge um ponto máximo em aproximadamente 55% de grau de troca, onde não são mais observadas modificações. Tal fator é referente ao preenchimento das cavidades da zeólita, o embasamento dessa teoria se dá, que a partir desse grau de troca foi apresentado um menor volume de microporos.

Almeida et al. (2012) <sup>(20,71)</sup> estudaram as zeólitas X e Y com razão Si/Al = 1,4 e 2,5 respectivamente, trocadas com cátions metilamônio em diferentes graus de troca. Os materiais foram utilizados como catalisadores na condensação de Knoevenagel. A metodologia empregada para reação consistiu na utilização de uma solução equimolar de butiraldeído e cianoacetato de etila, contendo 3% em massa de catalisador, em um sistema a 50°C, durante 1 h, mantido sob de agitação constante.

Os resultados de conversão para o máximo grau de troca apresentados pela zeólita X, quando comparados com a estrutura Y, independente de qual seja o cátion orgânico, foram sempre superiores. Este efeito deve-se ao fato da zeólita X possuir um maior teor de alumínio em sua rede, assim sendo, quanto maior esse teor, maior o número e a força dos sítios com propriedades básicas. A zeólita Y apresentou perfil semelhante aos demonstrados por Martins et al. <sup>(18)</sup>, para o máximo grau de troca, a conversão aumenta à medida que os cátions de metilamônio tornam-se mais volumosos. Porém, tal comportamento não foi observado na zeólita X, que obtém uma máxima conversão para o cátion monometilamônio, e diminui à medida que o volume do cátion orgânico é aumentado. Essa passagem por um máximo, pode ser atribuído ao fato da zeólita X possuir maior teor de alumínio na rede, e conseqüentemente, maior número cátions de compensação. Portanto, ao se aumentar o raio do cátion, esses passam a dificultar a entrada dos reagentes, dificultando assim a acessibilidade aos sítios catalíticos.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 SÍNTESE DA ZEÓLITA FAUJASITA NANOMÉTRICA

Utilizou-se a composição e o procedimento experimental descritos por Chaves et al. (2012) <sup>(14)</sup> para a síntese da zeólita faujasita nanométrica, contendo a seguinte proporção 8,5 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 foi desenvolvida para os cálculos, a mesma encontra-se no APÊNDICE A do presente trabalho.

Os reagentes utilizados na síntese foram sílica Aerosil 380 (Degussa) como fonte de silício, 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 deionizada. Após pesadas as massas de acordo com a estequiometria apresentada acima, os reagentes foram misturados seguindo a mesma ordem e os procedimentos descritos a seguir:

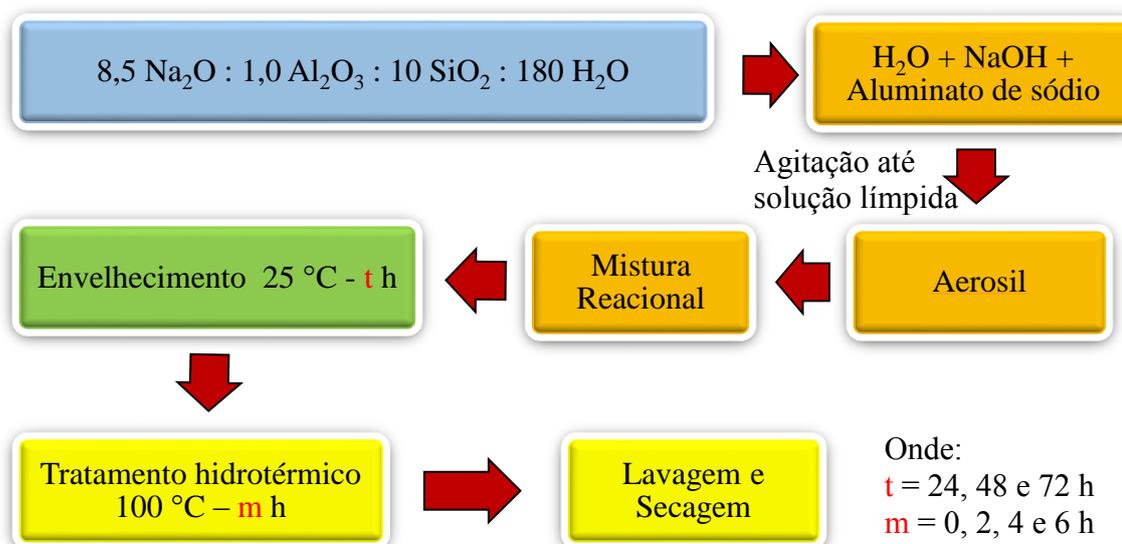
1. O hidróxido de sódio foi adicionado na quantidade adequada de água deionizada, e em seguida levado a um agitador magnético;
2. Depois da completa dissolução do hidróxido de sódio, adicionou-se o aluminato de sódio, mantendo agitação constante até a obtenção de uma solução límpida;
3. Na solução límpida foi acrescentado a fonte de sílica gradativamente, sob agitação manual até que a mistura reacional tornar-se homogênea.
4. A mistura reacional foi colocada em um banho termostático, por um determinado período de envelhecimento (24, 48 ou 72 h) a 25 °C, outras temperaturas são realizadas no item 3.1.2.
5. Após este período a mistura reacional foi transferida para uma autoclave de aço inox, contendo um copo de teflon revestido de aço inox, fechada e deixada em estufa a 100 °C por 6 h, outros tempos são apresentadas no item 3.1.2.
6. Decorrido o tempo, a autoclave foi resfriada e aberta, o precipitado obtido foi submetido a diversas lavagens com água deionizada, em ciclos de centrifugação até pH ≤ 8.
7. Depois da lavagem o sólido foi seco em estufa a 60 °C durante 12 h, acondicionado adequadamente e caracterizado.

### 3.1.1 Curva de cristalização

Para a determinação do tempo ótimo de cristalização, preparou-se uma mistura reacional com a composição descrita no item 3.1. Essa mistura foi dividida em três partes iguais e colocadas em um banho termostático, sendo envelhecidas por diferentes tempos de 24, 48 e 72 h a 25 °C. Decorrido cada tempo de envelhecimento, a amostra respectiva foi distribuída igualmente em três diferentes autoclaves, onde foram colocadas na estufa a 100 °C. Transcorrido o tempo, uma autoclave foi retirada nos instantes de 0, 2, 4 e 6 h de tratamento hidrotérmico.

Essa série de amostras foi denominada E  $t$ h - 25°C -  $m$ h T.h, onde  $t$  é o tempo de envelhecimento e  $m$  é o período de tratamento hidrotérmico, ambos sendo expressos em h. Assim a amostra envelhecida durante 24 h a 25°C e submetida a 4 h de tratamento hidrotérmico foi denominada E 24h - 25°C - 4h T.h. Quando a letra R surgir antecedendo as nomenclaturas das amostras, significa que a síntese foi reproduzida. O fluxograma desse procedimento de síntese pode ser visualizado na Figura 3.1.

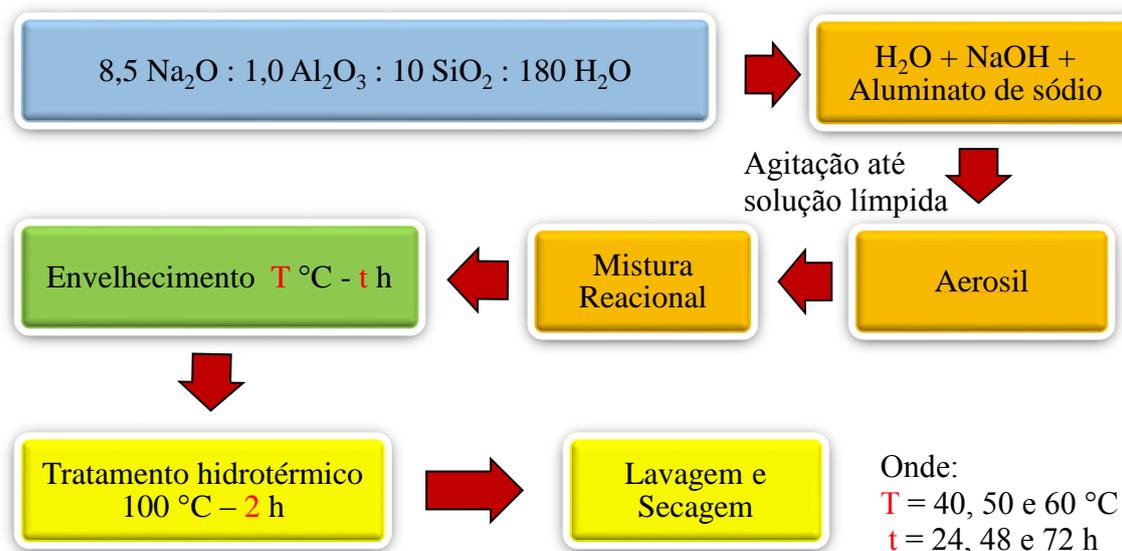
**Figura 3.1** – Fluxograma do procedimento experimental para obtenção da curva de cristalização.



### 3.1.2 Influência da temperatura de envelhecimento

Verificou-se o efeito da temperatura de envelhecimento utilizando a mesma composição molar descrita anteriormente. Depois de preparadas nove misturas reacionais, as mesmas foram direcionadas para o banho termostático, por períodos de 24, 48 e 72 h, sob temperaturas variáveis de 40, 50 e 60 °C. Após o tempo de envelhecimento, as amostras foram então transferidas para diferentes autoclaves, onde foram acondicionadas na estufa a 100 °C por 2 h. Esse conjunto de amostras foi denominado E  $t$ h -  $T$ °C - 2h T.h., onde  $t$  é o tempo e  $T$  é a temperatura na qual ocorre o envelhecimento. Portanto, a amostra com nomenclatura E 48h – 50°C – 2 h T.h., foi envelhecida por 48 h a 50°C e submetida a 2 h de tratamento hidrotérmico a 100 °C. O fluxograma desse procedimento pode ser observado na Figura 3.2.

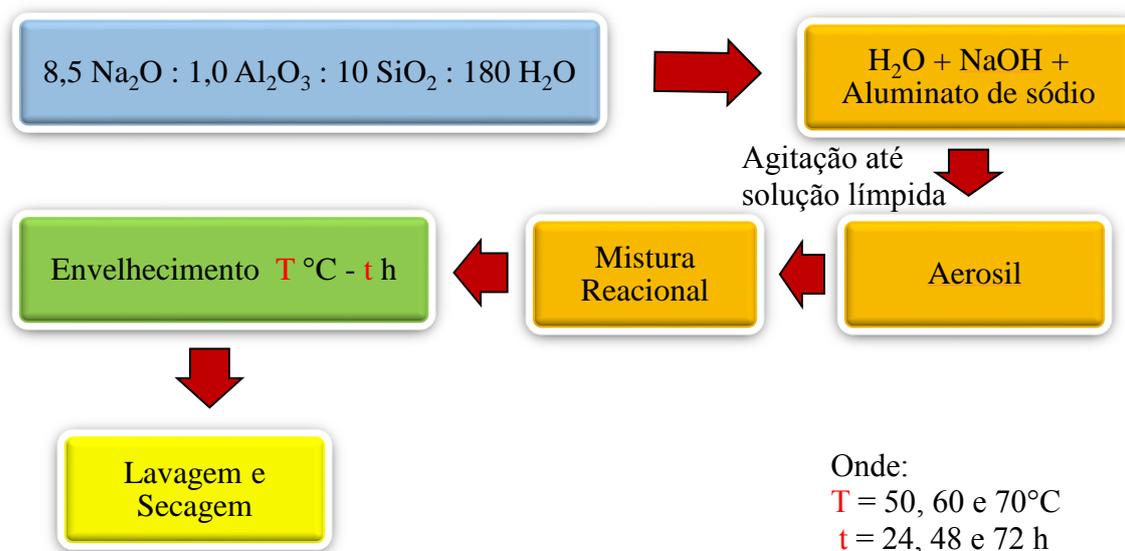
**Figura 3.2** – Fluxograma do procedimento experimental para avaliar a influência da temperatura de envelhecimento na síntese.



Foi realizado o estudo para verificar a possibilidade de cristalização antes da etapa de tratamento hidrotérmico, mediante o efeito da temperatura de envelhecimento. Sendo assim, preparam-se novamente nove misturas reacionais com a mesma composição molar. Depois do preparo, as amostras foram colocadas no banho termostático sob temperaturas de 50, 60 e 70 °C em tempos de 24, 48 e 72 h. Após esta etapa, realizou-se a lavagem e secagem das amostras, portanto, não sendo submetidas ao tratamento hidrotérmico de 100 °C. Essa série de amostras foi denominada E  $t$ h -  $T$ °C, onde  $t$  é o tempo de envelhecimento e  $T$  é a temperatura de

envelhecimento. Desse modo, na amostra designada como E 72h – 60°C, ocorreu o envelhecimento por 72 h a 60 °C. O fluxograma desse procedimento pode ser observado na Figura 3.3.

**Figura 3.3** – Fluxograma do procedimento experimental da influência da temperatura de envelhecimento, sem a etapa de tratamento hidrotérmico.



Uma tabela resumindo as variáveis estudadas em cada uma das amostras sintetizadas, encontra-se no APÊNDICE B do presente trabalho.

### 3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Objetivando a obtenção de catalisadores com propriedades básicas utilizou-se o método de troca iônica descrito por Colella<sup>(81)</sup>, empregando-se duas zeólitas faujasitas na forma sódica. A primeira distribuída pela empresa Aldrich, que apresenta partículas micrométricas e a segunda sendo a zeólita nanométrica desenvolvida no presente trabalho, ambos os materiais apresentam razão global Si/Al = 1,4.

Neste trabalho, os cátions sódio presentes nas zeólitas foram trocados ionicamente pelos cátions de amônio e metilamônio, a seguinte nomenclatura foi utilizada para identificar os cátions  $\text{Me}_i$ , onde  $i$  representa o número de grupos metilas. Os cloretos usados foram

fabricados pela Aldrich ( $i = 0 \geq 99,5 \%$ ), Acros Organic ( $i = 1, > 98 \%$ ), Fluka ( $i = 3, > 97\%$ ) e Aldrich ( $i = 4, > 97 \%$ ).

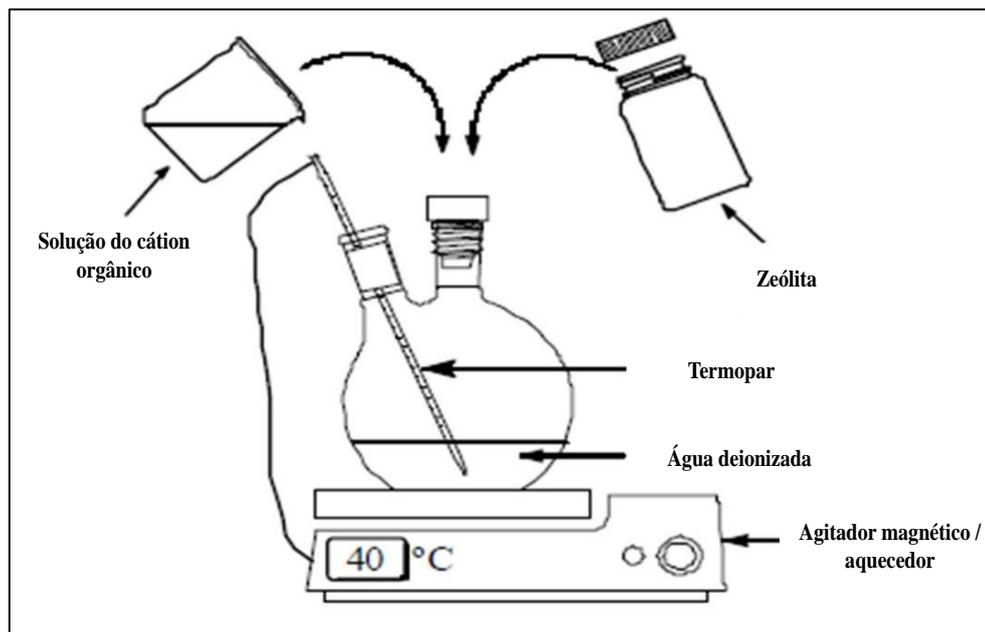
Os cátions inorgânicos não foram utilizados no trabalho para geração de sítios básicos nos materiais, devido ao fato de trabalhos recentes demonstrarem que os cátions orgânicos geram sítios catalíticos com propriedades básicas mais elevadas <sup>(4,18-20,71,85)</sup>, proporcionando assim, que melhores desempenhos catalíticos sejam alcançados na reação de condensação de Knoevenagel. A Tabela 3.1 apresenta os cátions utilizados e a nomenclatura designada para os catalisadores.

**Tabela 3.1** – Cátions utilizados e a nomenclatura empregada para as amostras.

Cátion	Nomenclatura	
	Zéolita comercial	Zéolita nanométrica
$\text{Na}^+$	Na X	N. - Na X
$\text{NH}_4^+$	$\text{Me}_0 \text{X}$	N. - $\text{Me}_0 \text{X}$
$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	$\text{Me}_1 \text{X}$	N. - $\text{Me}_1 \text{X}$
$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	$\text{Me}_3 \text{X}$	N. - $\text{Me}_3 \text{X}$
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	$\text{Me}_4 \text{X}$	N. - $\text{Me}_4 \text{X}$

Em balões de fundo chato foram colocados sob agitação 500 mL de solução contendo o respectivo cátion orgânico até a temperatura atingir 40 °C, logo após 2 g de zeólita foram adicionados a essas soluções. Visando a obtenção das amostras com o máximo grau de troca, foram realizadas três trocas consecutivas, durante um período de 6 h. Em cada reação foi utilizada a solução de troca iônica com concentração igual a 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Com a utilização dessa metodologia sugere-se que sejam trocados todos os possíveis cátions Na<sup>+</sup> presentes nas zeólitas.

Decorrido o tempo do procedimento experimental, as zeólitas já trocadas foram separadas das soluções de troca, mediante a filtração a vácuo para os catalisadores com partículas micrométricas e por ciclos de centrifugação para os materiais nanométricos. Após a separação, os sólidos foram secos em estufa a 60 °C durante 12 h, acondicionados adequadamente e caracterizados. A Figura 3.4 ilustra o procedimento de troca iônica.

**Figura 3.4** – Ilustração do procedimento experimental de troca iônica.

Fonte: Adaptado ref. <sup>(71)</sup>.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO

#### 3.3.1 Difratomia de raios X (DRX)

A obtenção dos difratogramas de raios X foi pelo método do pó, em um difratômetro Rigaku (Multiflex ou Miniflex) com tubo de Cu e filtro de Ni, operando com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$ ). Para o cálculo do parâmetro de cela unitária  $a_0$  foi utilizado um difratômetro Miniflex, no qual realizou-se um estudo para determinação da influência da velocidade do goniômetro na determinação do parâmetro  $a_0$  (APÊNDICE C). Assim, definiu-se a velocidade de  $2^\circ 2\theta.\text{min}^{-1}$  como ideal. A mesma taxa foi empregada para o cálculo do diâmetro médio dos cristais, porém as medidas foram realizadas em um difratômetro Multiflex. Em ambos os equipamentos a variação do ângulo ocorreu na faixa de  $5$  a  $35^\circ (2\theta)$ .

A determinação do parâmetro  $a_0$  das amostras foi feito através da utilização das equações de Bragg (Equação 11) e da distância interplanar (Equação 12). Foi realizado o cálculo de  $a_0$  para cada plano (h, k, l) e depois feito um ajuste matemático linear (Apêndice C). Utilizou-se 15 % em massa de silício elementar como padrão interno misturado fisicamente com a amostra previamente hidratada por 24 h, em uma atmosfera saturada por uma solução

concentrada de  $\text{CaCl}_2$ . Os picos referentes à reflexão dos planos hkl (220), (311), (331), (440), (533) e (642) foram avaliados para determinação do parâmetro.

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \text{sen}(\theta)} \quad (11)$$

$$a_0 = d (h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

Para o cálculo do diâmetro médio de domínio cristalográfico para um plano hkl, foi utilizada a equação de Scherrer (Equação 13):

$$D_{\text{hkl}}(\text{nm}) = \frac{(K \cdot \lambda)}{(\beta \cdot \cos\theta)} \quad (13)$$

Onde:

$D_{\text{hkl}}$  = Diâmetro médio.

$K$  = Constante (0,9; assumindo formato esférico).

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

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

$\beta = [(L_{\text{OBS}})^2 - (L_{\text{PAD}})^2]$  (parâmetro empírico utilizado para correção dos erros experimentais)

onde:

$L_{\text{OBS}}$  = Largura à meia altura do pico de difração da amostra.

$L_{\text{PAD}}$  = Largura à meia altura do pico de difração mais intenso do silício metálico (padrão externo).

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

### 3.3.2 Cristalinidade relativa (%)

A determinação da cristalinidade relativa percentual das amostras sintetizadas foi realizada utilizando a equação abaixo (Equação 14):

$$CR(\%) = \frac{I_{OBS}}{I_{PAD}} \cdot 100 \quad (14)$$

Onde:

CR (%) = cristalinidade relativa percentual:

$I_{OBS}$  = Intensidade dos picos de difração da amostra ( $hkl = 331 - 2\theta \approx 15^\circ$ ,  $533 - 2\theta \approx 23^\circ$ ,  $642 - 2\theta \approx 27^\circ$ ).

$I_{PAD}$  = Intensidade dos picos de difração da amostra padrão ( $hkl = 331 - 2\theta \approx 15^\circ$ ,  $533 - 2\theta \approx 23^\circ$ ,  $642 - 2\theta \approx 27^\circ$ ). Foi utilizado como padrão a zeólita NaX, distribuída pela Aldrich.

A CR (%) foi calculada usando os resultados de intensidade para cada plano de difração, tal valor médio foi obtido através da média aritmética entre os valores calculados para cada plano hkl.

### 3.3.3 Rendimento

O rendimento de síntese do sólido obtido foi calculado por duas equações (Equação 15 e 16) da seguinte maneira:

➤ Base úmida: considerou-se a massa total da mistura reacional e quanto foi recuperado em sólido após a síntese.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{massa de sólido obtido}}{\text{massa total da mistura reacional}} \cdot 100 \quad (15)$$

➤ Base seca: considerou-se a massa de todos os reagentes exceto água e quanto foi recuperado em sólido após a síntese.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{massa de sólido obtido}}{\text{massa total da mistura reacional} - \text{massa de água na mistura reacional}} \cdot 100 \quad (16)$$

### 3.3.4 Fisissorção de nitrogênio

As medidas de fisissorção de nitrogênio para os materiais sintetizados foram realizadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (-196 °C), em um equipamento da Micromeritics (ASAP - 2020). As amostras foram acondicionadas no porta amostra e tratadas a vácuo, sob temperatura de 200 °C por 2 h visando a eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos. O volume de microporos e a área externa foram determinados utilizando-se o método t-plot. O percentual de volume de microporos relativo foi calculado através da Equação 17.

$$V_{\text{micro}}(\%) = \frac{V_{\text{microAmostra}}}{V_{\text{microPadrão}}} \cdot 100 \quad (17)$$

Onde:

$V_{\text{micro}}(\%)$  = volume de microporos relativo percentual.

$V_{\text{micro Amostra}}$  = volume de microporos determinado para a amostra.

$V_{\text{micro Padrão}}$  = volume de microporos determinado para amostra padrão. Foi utilizado como padrão a zeólita NaX, produzida pela Aldrich.

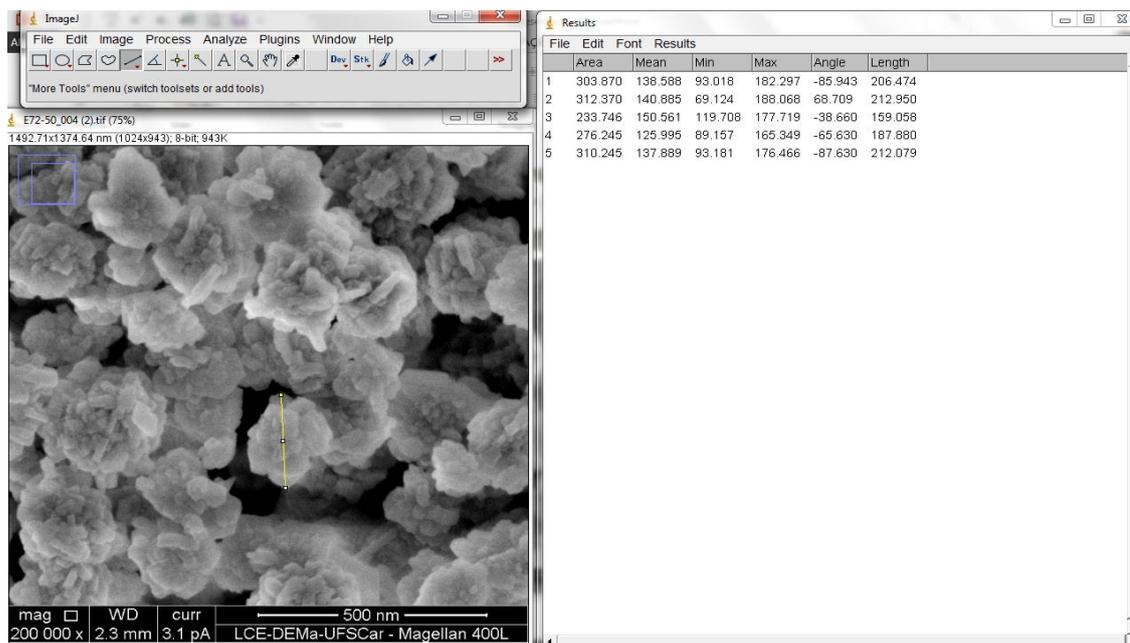
### 3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada com o intuito de verificar o formato e a distribuição do tamanho das partículas dos materiais sintetizados. 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 gotejadas, poucas gotas do sobrenadante sobre o porta amostra de alumínio até observar a deposição do sólido e esperou-se a completa evaporação do solvente. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) DEMa/UFSCar em um microscópio eletrônico FEI Magellan 400 L, o equipamento foi operado em 2 kV.

### 3.3.6 Cálculo do tamanho médio das partículas

As medidas foram feitas com o programa computacional de tratamento de imagens ImageJ 1.47v. Para cada amostra foram analisadas as imagens de MEV correspondente, sendo escolhidos um total de 90 partículas com boa evidência (partículas não sobrepostas) e de forma aleatória. A calibração do programa é uma etapa essencial para fazer medidas acuradas das estruturas nas imagens. O processo faz uma associação do número de pixels na imagem com medidas reais do mundo físico (cm,  $\mu\text{m}$ , nm). Após a calibração as partículas foram medidas através da ferramenta “Straight” para que o programa calculasse o diâmetro de cada uma (Figura 3.5). Através do diâmetro das partículas calculou-se a média e o desvio padrão para cada amostra e também construiu-se os respectivos histogramas de distribuição e frequência.

**Figura 3.5** – Micrografia eletrônica de varredura da amostra sintetizada E 72h - 50°C - 2h T.H. exemplificando como foi realizado o método do tamanho de partícula para cada amostra.



### 3.3.7 Análise química

A composição química global das amostras trocadas com cátions orgânicos contendo sódio e alumínio, foi determinada pelas técnicas de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

Para a técnica de EDS, as amostras analisadas foram dispersas em fitas duplas de carbono cada uma em seu respectivo porta amostra. O equipamento utilizado para a realização da microanálise EDS foi o microscópio eletrônico FEI Magellan 400 L, operando a uma tensão de 2 kV. Para cada amostra foram obtidos três espectros de diferentes regiões da amostra, sendo que os valores de composição química apresentados no presente trabalho, referem-se a média aritmética do valor de todos pontos para cada amostra.

Na análise por ICP-OES utilizou-se um espectrômetro vista axial da Varian, localizado no Departamento de Química (DQ) da UFSCar. As amostras foram digeridas pelo seguinte procedimento: foram colocadas em cadinhos de teflon 100 mg das amostras, previamente calcinadas a 600 °C sob fluxo de ar durante 8 h; depois adicionou-se 5 gotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Synth, 98 % p/p) e 1 mL de HF (Sigma-Aldrich, ≥ 40 % p/p). Os cadinhos foram deixados em banho de areia a 200 °C até a eliminação do silício na forma de SiF<sub>4</sub> e do excesso de HF. Após a evaporação total do HF, adicionou-se 2 mL de H<sub>2</sub>O e 2 mL HNO<sub>3</sub> (Synth, 70 % p/p), novamente os cadinhos foram submetidos a aquecimento em banho de areia até a dissolução total. A seguir, acrescentou-se 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Merck, 30 % m/m), para aumentar o poder oxidativo da mistura ácida, a qual foi aquecida por mais 1 h. O precipitado branco formado, foi dissolvido em quantidade suficiente de água deionizada para concentrações próximas a faixa de operação do equipamento.

O grau de troca iônica obtido para todos os materiais, foi determinado através da Equação 18:

$$GT (\%) = \left(1 - \frac{C_{Na}}{C_{Al}}\right) \cdot 100 \quad (18)$$

Onde: C<sub>Na</sub> e C<sub>Al</sub>, são as concentrações de sódio e alumínio expressos em g/mL, respectivamente. Determinados por espectroscopias de energia dispersiva e absorção atômica.

### 3.3.8 Análise termogravimétrica

As medidas de análise termogravimétrica foram realizadas em um aparelho da TA Instruments modelo SDT Q600, empregando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> até 900 °C e uma vazão de N<sub>2</sub> de 40 mL.min<sup>-1</sup>. Esta análise foi aplicada principalmente para avaliar

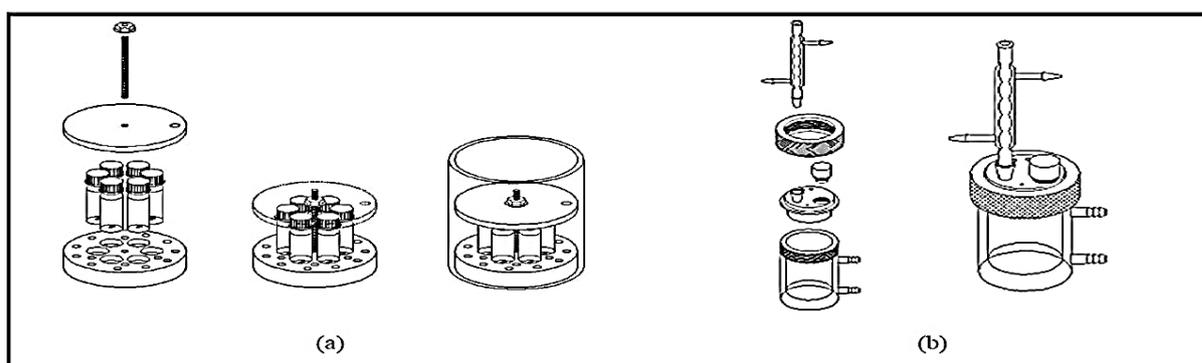
e comparar a remoção do composto orgânico e sua interação com a estrutura dos materiais que apresentam cristais com dimensões distintas.

### 3.3.9 A condensação de Knoevenagel

A reação de condensação de Knoevenagel foi realizada em dois sistemas reacionais distintos. O sistema mostrado na Figura 3.6 (a) permite a realização de seis reações simultaneamente em reatores batelada de 2 mL, sob as mesmas condições, minimizando assim os erros experimentais. Entretanto, a desvantagem desse sistema é que o volume de cada reator é limitado, o que impede a retirada de alíquotas intermediárias.

O sistema mostrado na Figura 3.6 (b) consiste de um reator encamisado, de aproximadamente 50 mL, acoplado a um condensador. Permite somente o teste de um catalisador por vez, entretanto, alíquotas podem ser retiradas ao longo do tempo. Este reator foi utilizado para o estudo cinético dos catalisadores, permitindo assim a avaliação da conversão em função tempo, para isso a cada 5 minutos foram retiradas alíquotas, em seguida a mistura reacional foi centrifugada e separada do catalisador. Este tipo de reator foi empregado também, para testar a estabilidade do catalisador mediante reações de reuso.

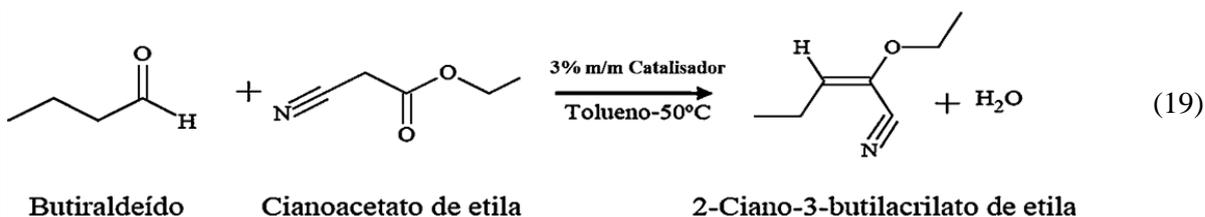
**Figura 3.6** – Ilustração do sistema reacional: (a) reatores e (b) reator encamisado acoplado ao condensador.



Fonte: Adaptado ref. <sup>(71)</sup>.

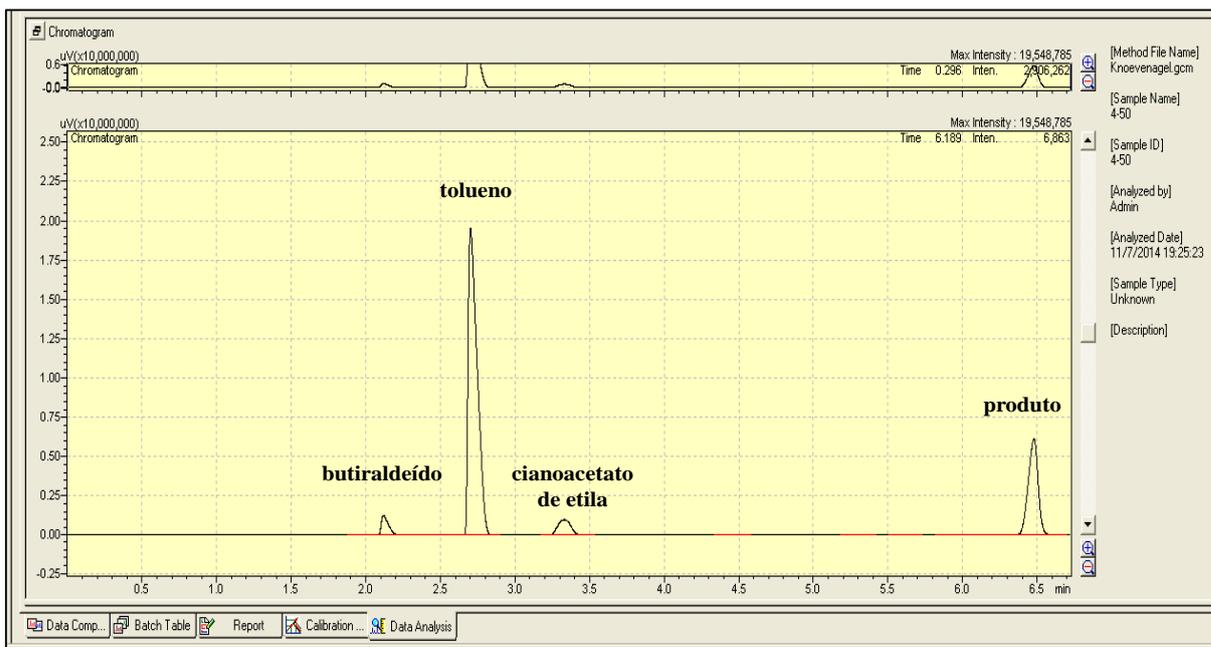
A condensação de Knoevenagel (Equação 19) foi realizada utilizando tolueno (Merck) como solvente a uma solução equimolar contendo 2,4 mmol de butiraldeído (Acros 99 %) e 2,4 mmol de cianoacetato de etila (Acros 99 %), foram adicionados 3% m/m de catalisador com base na massa dos reagentes. A mistura reacional foi mantida sob agitação constante, durante 1

h. Utilizou-se diferentes temperaturas de 10, 30, 50 e 70 °C na avaliação catalítica, porém, as avaliações de cinética e estabilidade dos catalisadores foram realizadas somente a 50 °C.



A análise quantitativa do produto 2-ciano-3-butilacrilato de etila foi realizada por cromatografia gasosa utilizando o cromatógrafo SHIMADZU modelo GC 2010, com detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar RTX-1 de 29,9 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro e filme com espessura de 3 µm. Para separação dos reagentes e do produto a coluna foi mantida nas seguintes condições: 180 °C por 4,3 min e 250 °C por 7,4 min; utilizando hélio como gás de arraste, a configuração completa do método utilizado no cromatógrafo é exibida no APÊNDICE D. A Figura 3.7 apresenta um cromatograma típico da condensação de Knoevenagel entre o butiraldeído e o cianoacetato de etila.

**Figura 3.7** – Cromatograma típico obtido dos reagentes e produto da condensação de Knoevenagel entre o butiraldeído e o cianoacetato de etila.



A Tabela 3.2 exhibe os tempos de retenção dos reagentes e produtos na análise por cromatografia gasosa.

**Tabela 3.2** – Tempo de retenção dos reagentes e produto por cromatografia gasosa.

Composto	Descrição	Tempo (min)
butiraldeído	reagente	2,1
tolueno	solvente	2,7
cianoacetato de etila	reagente	3,3
2-ciano-3butilacrilato de etila	produto	6,5

➤ Estabilidade dos catalisadores

Para os testes de estabilidade dos catalisadores, foram realizadas quatro reações em série seguindo o procedimento descrito anteriormente. Após cada ciclo de uso do catalisador, a amostra foi separada da mistura reacional e lavada com acetona sob agitação magnética, seca em estufa e posteriormente pesada.

➤ Cálculos de conversão, seletividade e estabilidade

A conversão (X), seletividade (S) e estabilidade (E) na condensação de Knoevenagel, foram calculadas através das Equações 20, 21 e 22, respectivamente:

$$X (\%) = \frac{\text{Mol de butiraldeído}_{\text{Inicial}} - \text{Mol de butiraldeído}_{\text{Final}}}{\text{Mol de butiraldeído}_{\text{Inicial}}} \cdot 100 \quad (20)$$

$$S (\%) = \frac{\text{Mol de produto}}{\text{Mol de butiraldeído}_{\text{Inicial}} - \text{Mol de butiraldeído}_{\text{Final}}} \cdot 100 \quad (21)$$

$$E (\%) = \frac{X_{4^{\circ} \text{ uso}}}{X_{1^{\circ} \text{ uso}}} \cdot 100 \quad (22)$$

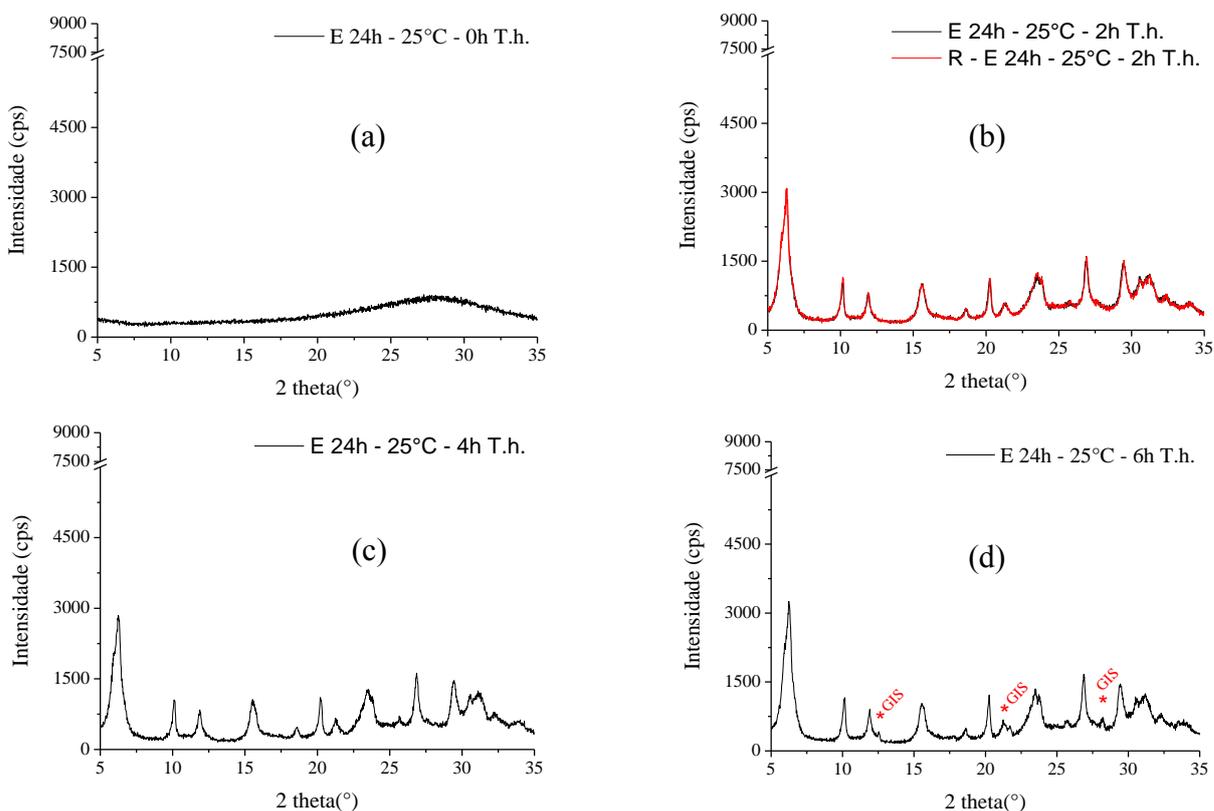
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 SÍNTESE DA ZEÓLITA FAUJASITA NANOMÉTRICA

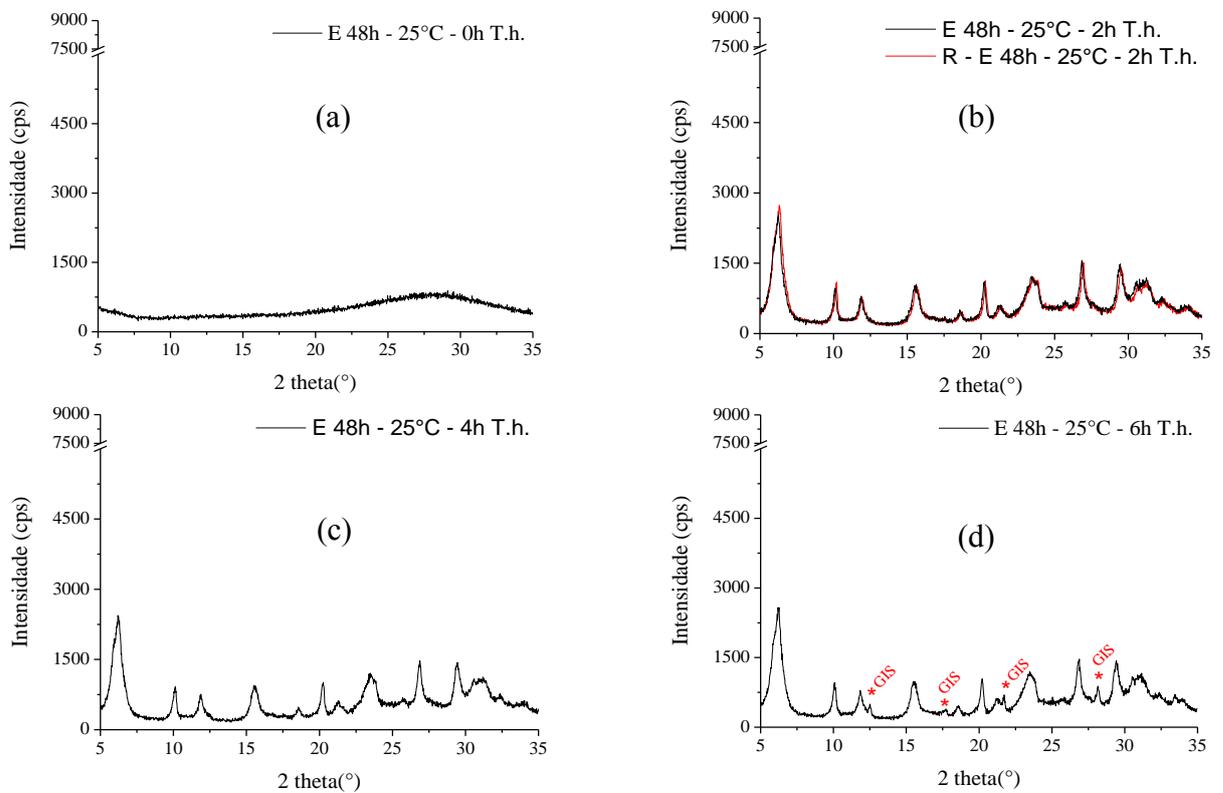
#### 4.1.1 Curva de cristalização

Realizou-se uma curva de cristalização individual para os tempos de 24, 48 e 72 h de envelhecimento na temperatura de 25 °C, objetivando determinar o tempo ótimo de tratamento hidrotérmico no método proposto por Chaves et al. (2012) <sup>(14)</sup>, e assim poder interromper a reação sem favorecer o crescimento dos cristais. Os difratogramas de raios X obtidos para cada período de envelhecimento e tratamento hidrotérmico estudados estão apresentados nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3.

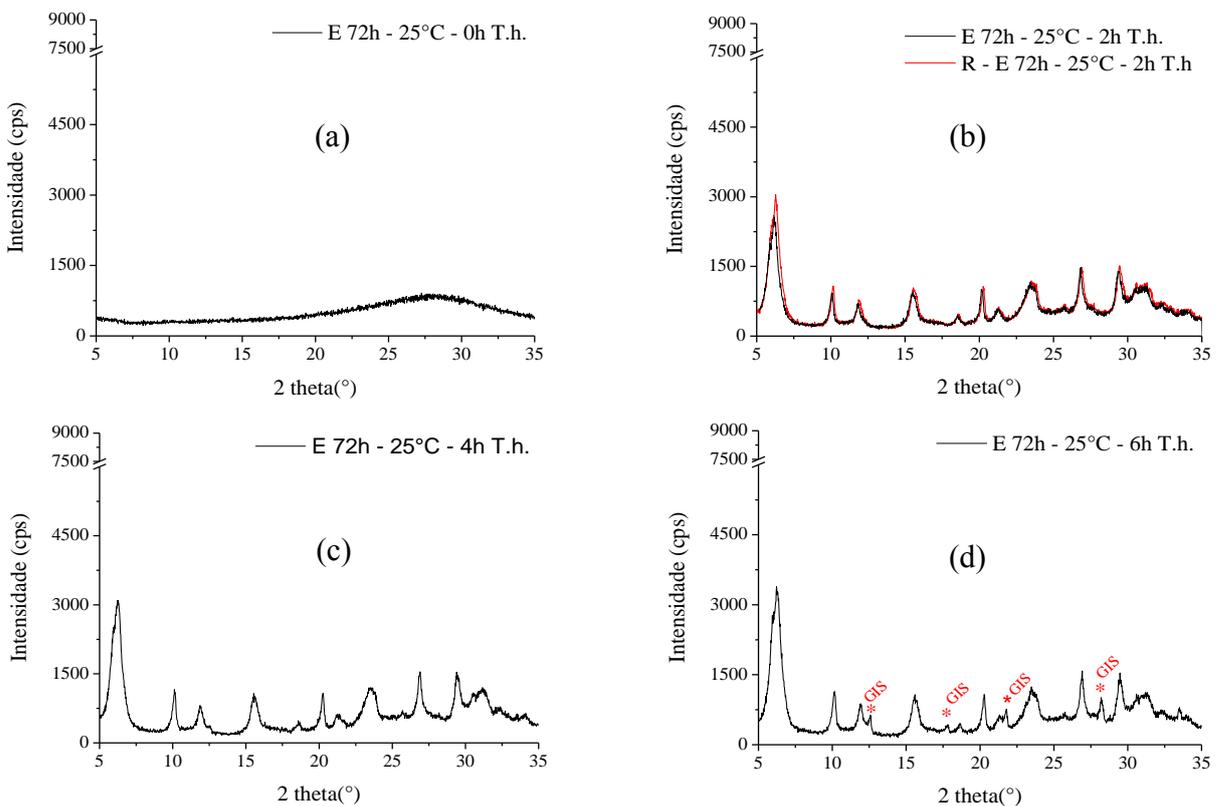
**Figura 4.1** – Difratogramas de raios X da curva de cristalização das amostras envelhecidas a 24 h sob tempos de 0 (a), 2 (b), 4 (c) e 6 (d) h de tratamento hidrotérmico a 100 °C.



**Figura 4.2** – Difratogramas de raios X da curva de cristalização das amostras envelhecidas a 48 h sob tempos de 0 (a), 2 (b), 4 (c) e 6 (d) h de tratamento hidrotérmico a 100 °C.



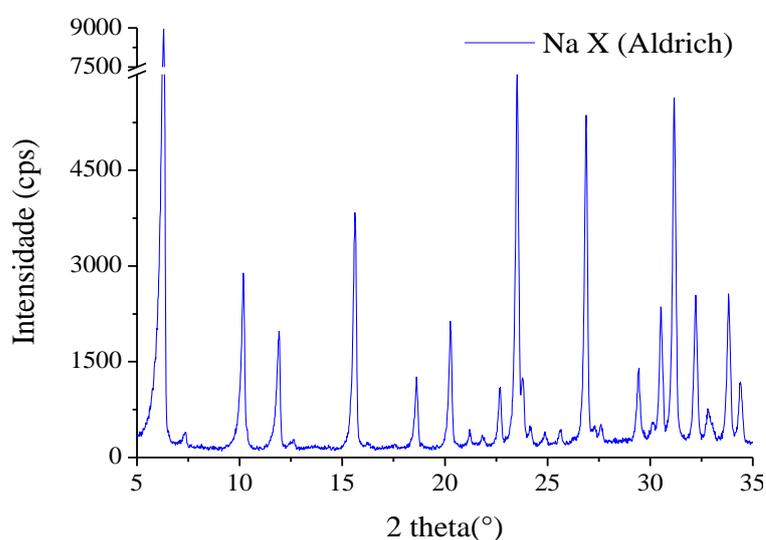
**Figura 4.3** – Difratogramas de raios X da curva de cristalização das amostras envelhecidas a 72 h sob tempos de 0 (a), 2 (b), 4 (c) e 6 (d) h de tratamento hidrotérmico a 100 °C.



Avaliando os difratogramas, é possível observar que os picos de difração são pertencentes a estrutura faujasita, segundo comparação com a amostra NaX comercial (Figura 4.4) e com o padrão da IZA (IZA, 2014). Entretanto, para as amostras que não foram submetidas ao tratamento hidrotérmico não foi evidenciada a formação de materiais cristalinos. Para as amostras submetidas ao tempo de tratamento hidrotérmico de 6 h ocorreu a formação de picos que não pertencem a estrutura FAU (demarcados com \* GIS). Estes picos tornam-se mais intensos com o progresso do tempo de envelhecimento, sendo identificados como referentes à zeólita NaP1 (tipo Gismondita (GIS)), que é a fase concorrente da Faujasita <sup>(95)</sup>. Desse modo, apenas os tempos de 2 e 4 h de tratamento térmico caracterizam-se pela obtenção da zeólita FAU pura.

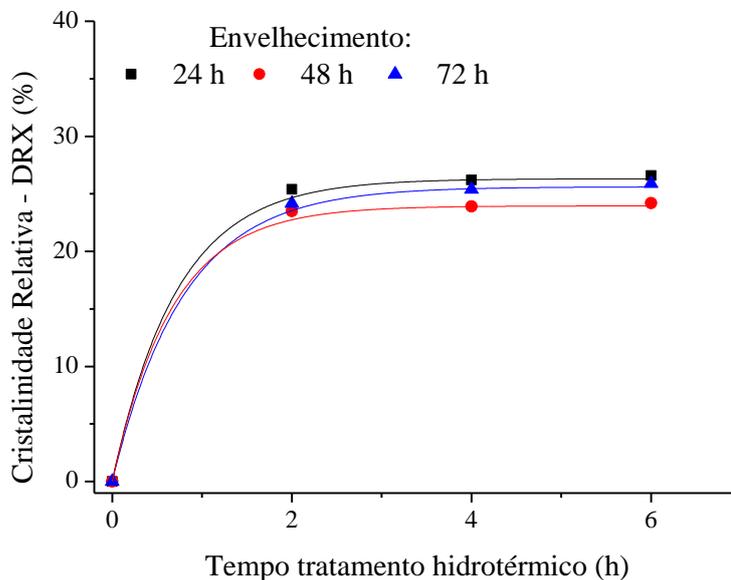
Foram realizadas reproduções das sínteses (difratogramas em vermelho exibidos na Figura 4.1, 4.2 e 4.3) para o menor tempo de tratamento hidrotérmico (2 h), a fim de avaliar a reprodutibilidade e a confiabilidade dos resultados obtidos. Os rendimentos apresentados na síntese por todas as amostras estiveram sempre próximos a 7 e 26 % em relação a base úmida e seca, respectivamente.

**Figura 4.4** – Difratograma de raios X da amostra padrão produzida pela Aldrich (Na X).



Referindo-se à cristalização do material, observa-se que o aumento no tempo de tratamento hidrotérmico para todos os períodos de envelhecimento, não produz significativas mudanças na intensidade dos picos. Porém, utilizando os difratogramas acima e a Equação 14, foi possível construir as curvas de cristalização para os períodos de envelhecimento de 24, 48 e 72 h, as quais podem ser visualizadas na Figura 4.5.

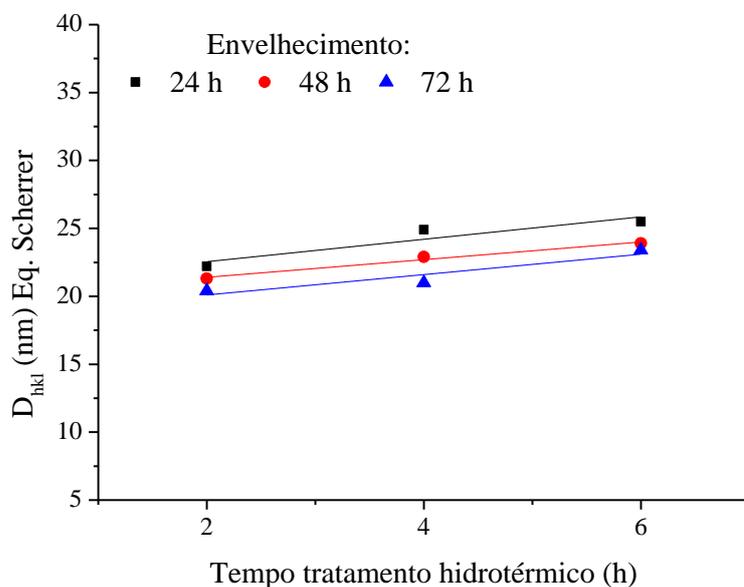
**Figura 4.5** – Curvas de cristalização obtida a partir dos difratogramas das amostras envelhecidas a 25°C durante 24, 48 e 72 h e submetidas à 0, 2, 4 e 6 h de tratamento hidrotérmico a 100°C.



É possível observar que o tempo de 2 h de tratamento hidrotérmico é o suficiente para que ocorra a cristalização do material dentre todos os tempos de envelhecimento estudados. Além disso, o avanço no tempo de tratamento hidrotérmico não produz significativas modificações quanto a cristalinidade relativa das amostras.

Desse modo, o emprego da equação de Scherrer foi necessária para determinar o diâmetro médio dos cristais, a fim de consolidar-se o tempo ideal de tratamento hidrotérmico, pois o principal objetivo é a obtenção de cristais com menores dimensões possíveis. Na Figura 4.6 são apresentados os diâmetros médios dos cristais em função do tempo de tratamento hidrotérmico para as amostras envelhecidas a 24, 48 e 72 h.

**Figura 4.6** – Diâmetro médio dos cristais em função do tempo de tratamento hidrotérmico para as amostras submetidas a períodos de envelhecimento de 24, 48 e 72 h sob 25°C.



O tamanho dos cristais não sofreu significativas alterações em função do tempo de tratamento hidrotérmico, independentemente do período de envelhecimento. Entretanto, uma tendência linear de crescimento dos cristalitos em função do aumento do tempo de tratamento hidrotérmico é observada.

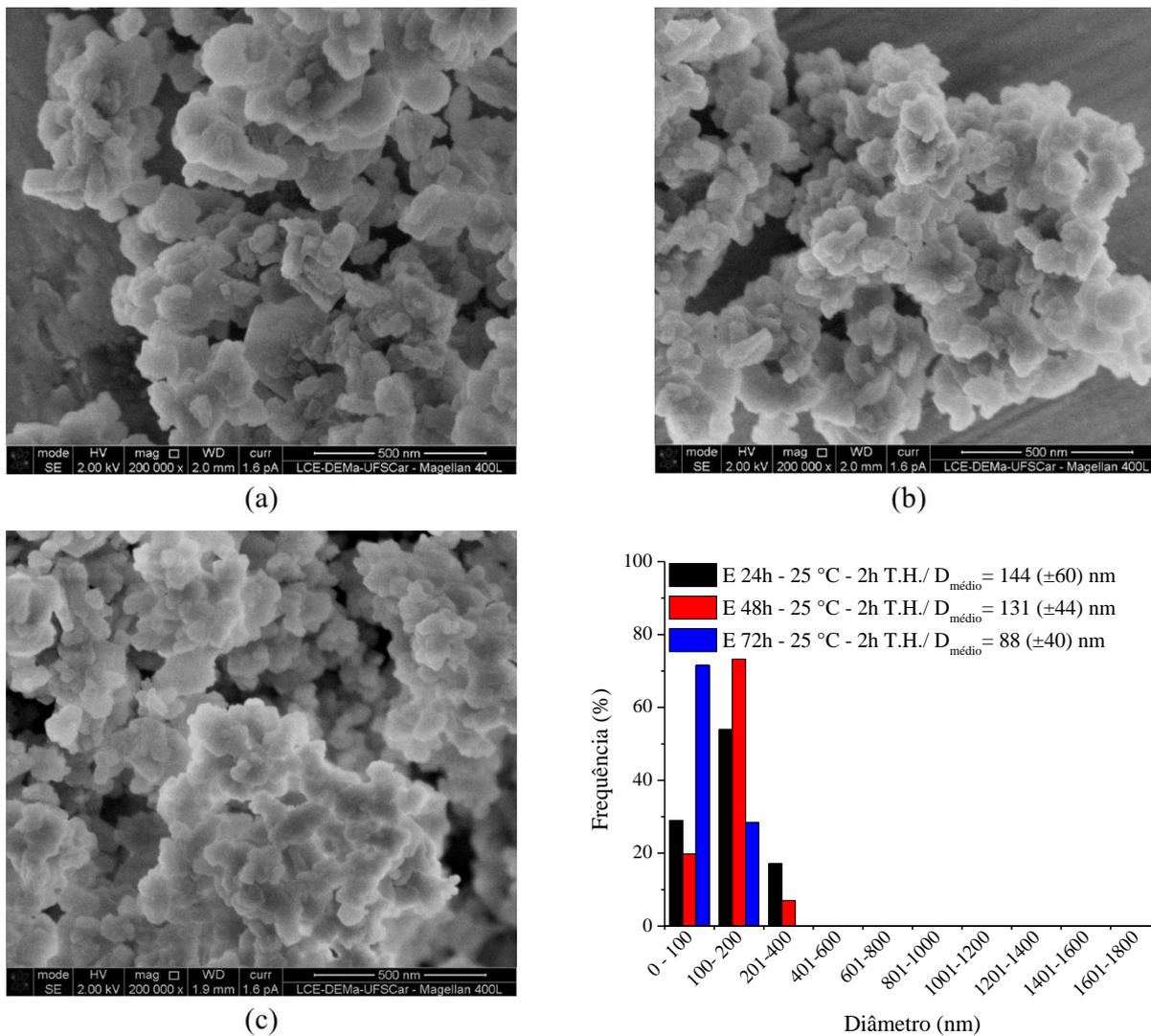
Portanto, é possível trabalhar em curtos períodos pois a interrupção da etapa de tratamento hidrotérmico não infere no tamanho dos cristais, sendo os menores tamanho de cristalitos obtidos (aproximadamente 20 – 23 nm) em 2 h, estabelecendo assim uma concordância com os resultados encontrados na literatura<sup>(35,50,51)</sup>. Para os materiais submetidos ao menor tempo de tratamento hidrotérmico analisou-se a forma, o tamanho e a distribuição das partículas por microscopia eletrônica de varredura das amostras envelhecidas por 24, 48 e 72 h. As micrografias são apresentadas na Figura 4.7.

Através da análise das micrografias evidencia-se relativas diferenciações à medida que o tempo de envelhecimento aumenta. Assim, observa-se que as partículas vão diminuindo suas dimensões e sendo constituídas de aglomerados de cristais com morfologia mais homogênea. Para o tempo de envelhecimento de 72 h, obtém-se a maior frequência de partículas com dimensões inferiores a 100 nm.

Alguns trabalhos da literatura<sup>(31,46,47,96)</sup> reportam resultados similares, onde o aumento no tempo de envelhecimento em temperaturas brandas (< 100°C) e em sistemas de alta alcalinidade, gera condições favoráveis para a formação de um maior número de núcleos, proporcionando assim a redução do tamanho dos cristais e das partículas.

Chaves et al. (2012) <sup>(14)</sup> obtiveram a zeólita FAU envelhecida a 25°C por 72 h, submetida a 6 h de tratamento hidrotérmico a 100 °C com partículas de diâmetro médio de 100 nm.

**Figura 4.7** – Micrografias e histograma de frequência das amostras submetidas a 2 h de tratamento hidrotérmico e envelhecimento de 24 (a), 48 (b) e 72 (c) h.



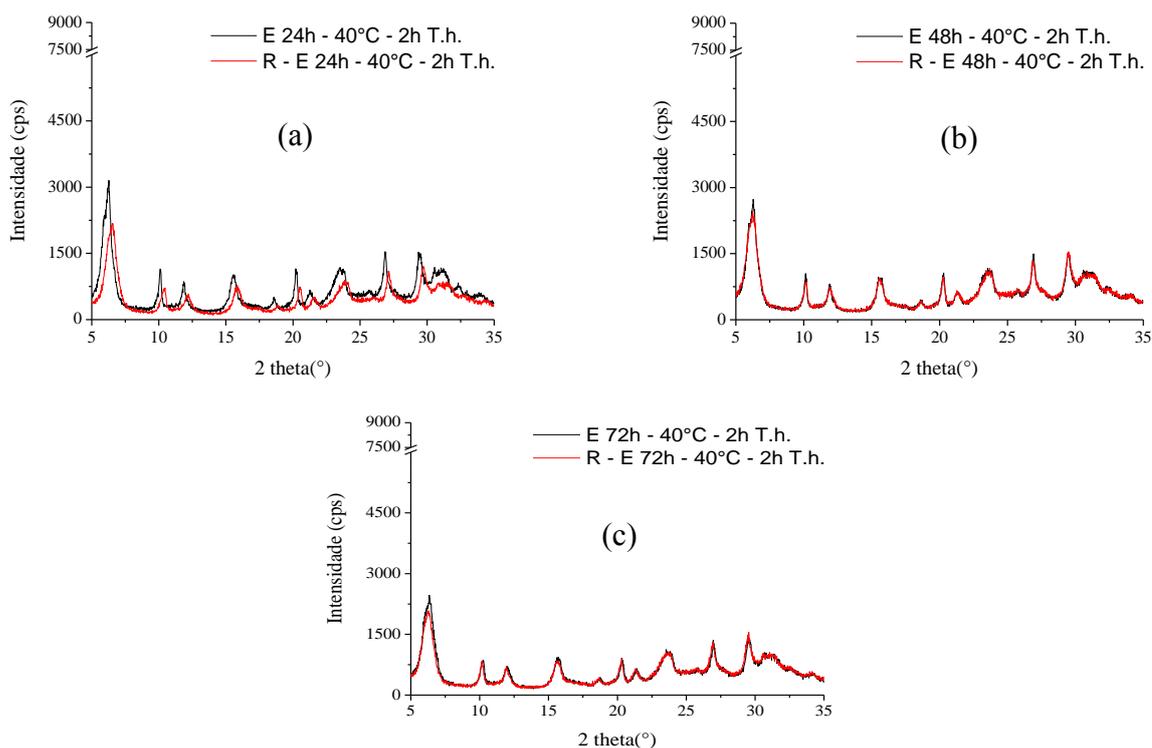
Diante de tais resultados e de acordo com objetivo do trabalho de se obter a zeólita FAU nanométrica, determinou-se que 2 h é o tempo ótimo de tratamento hidrotérmico para a metodologia de síntese adotada.

#### 4.1.2 Influência da temperatura de envelhecimento

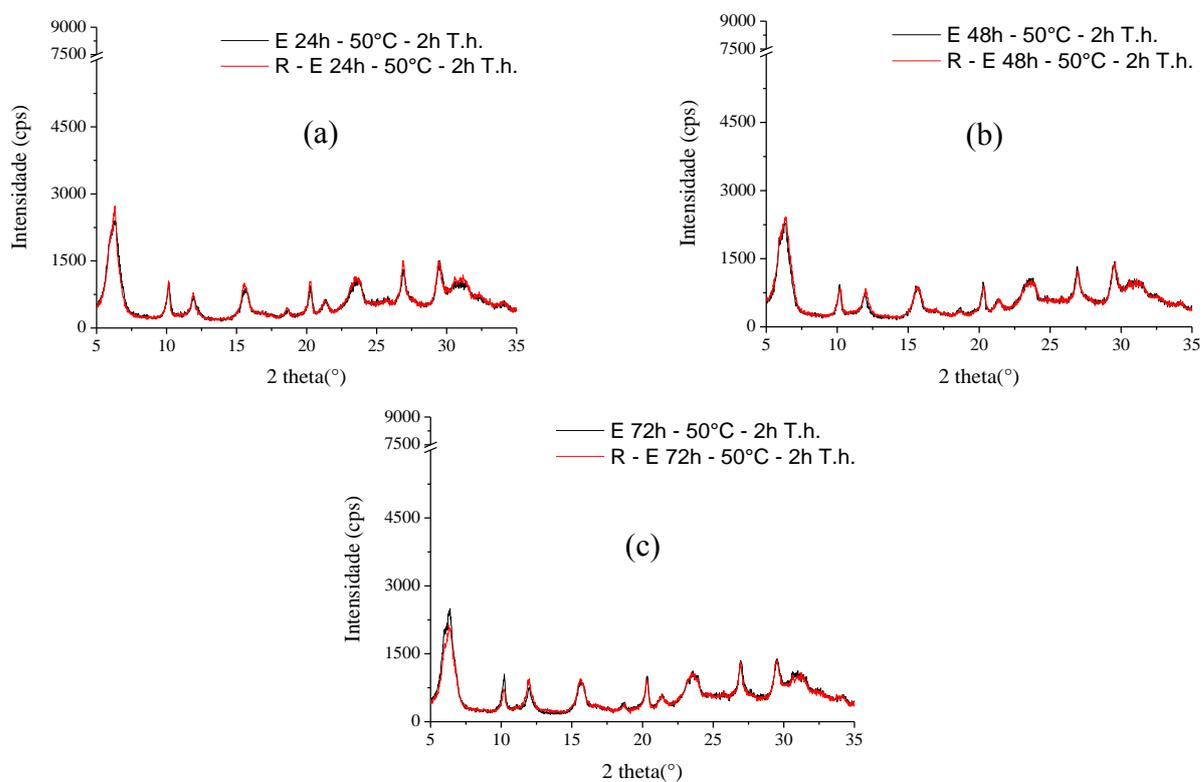
O envelhecimento da mistura reacional como descrito anteriormente é um importante parâmetro na síntese de zeólitas nanométricas. A temperaturas baixas (por exemplo, 25 °C) o envelhecimento pode aumentar a taxa de nucleação da mistura precursora, ou seja, a taxa de crescimento de um cristal em temperaturas baixas é muito lenta. Na busca pelo menor tamanho de cristalito e tempo de síntese, três temperaturas de envelhecimento foram estudadas (40, 50 e 60°C) com o objetivo de verificar até que temperatura a nucleação é favorecida e, conseqüentemente, a redução do tamanho dos cristais.

Para tal, as amostras foram colocadas em um banho termostático por períodos de 24, 48 e 72 h e em seguida submetidas ao tratamento hidrotérmico por 2 h (determinado no item 4.1.1) a 100°C. Os resultados foram então comparados com os materiais envelhecidos a 25 °C. A elevação da temperatura não proporcionou aumento na solubilidade do sistema, pois para esta série de amostras os rendimentos novamente mantiveram-se em torno de 7% e 26 % para base seca e úmida, respectivamente. Os difratogramas de raios X são apresentados nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10.

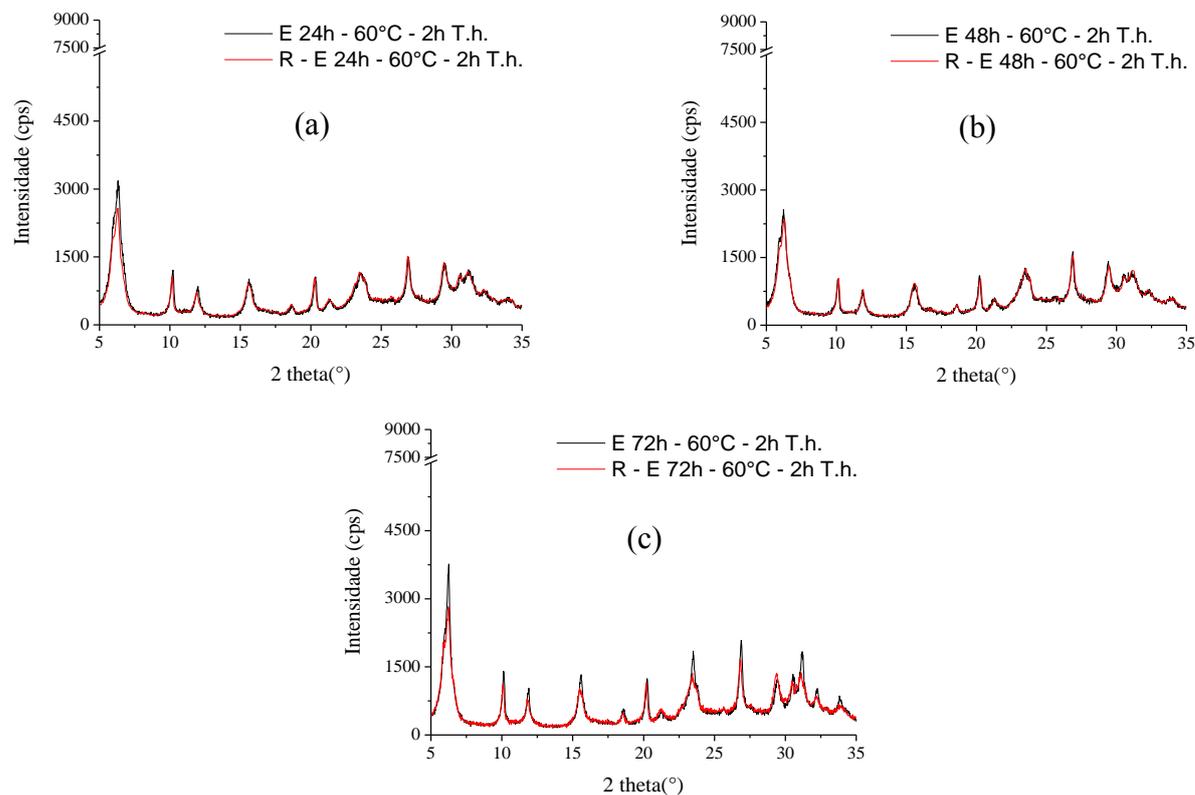
**Figura 4.8** – Difratogramas de raios X das amostras envelhecidas a 40 °C durante períodos de 24 (a), 48 (b) e 72 (c) h.



**Figura 4.9** – Difratogramas de raios X das amostras envelhecidas a 50 °C durante períodos de 24 (a), 48 (b) e 72 (c) h.



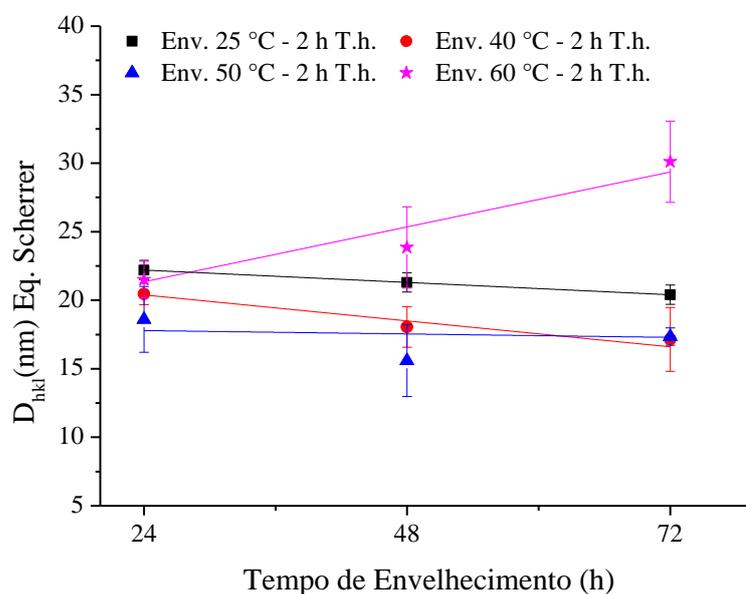
**Figura 4.10** – Difratogramas de raios X das amostras envelhecidas a 60 °C durante períodos de 24 (a), 48 (b) e 72 (c) h.



Os difratogramas obtidos para todas as temperaturas de envelhecimento são característicos da formação da fase FAU pura, evidenciando assim a ausência de picos referentes a fases concorrentes. As réplicas apresentadas em vermelho mostram alta reprodutibilidade com diferença apenas nos valores de intensidade dos picos. Para as amostras com temperaturas de envelhecimento de 40 e 50 °C são observados difratogramas similares com baixas intensidades e picos alargados característicos de materiais que possuem cristais relativamente pequenos.

Porém, para as amostras envelhecidas a 60°C é possível observar um estreitamento na largura à meia altura dos picos, e estes tornam-se mais evidentes em função do aumento no tempo de envelhecimento, dando indícios que o crescimento dos cristais possa ter ocorrido. Para uma melhor compreensão do efeito que a temperatura de envelhecimento exerce sob o tamanho dos cristais, um gráfico de diâmetro médio em função do tempo de envelhecimento pode ser visto na Figura 4.11.

**Figura 4.11** – Diâmetro médio das amostras envelhecidas a 25, 40, 50 e 60°C em função do tempo envelhecimento.

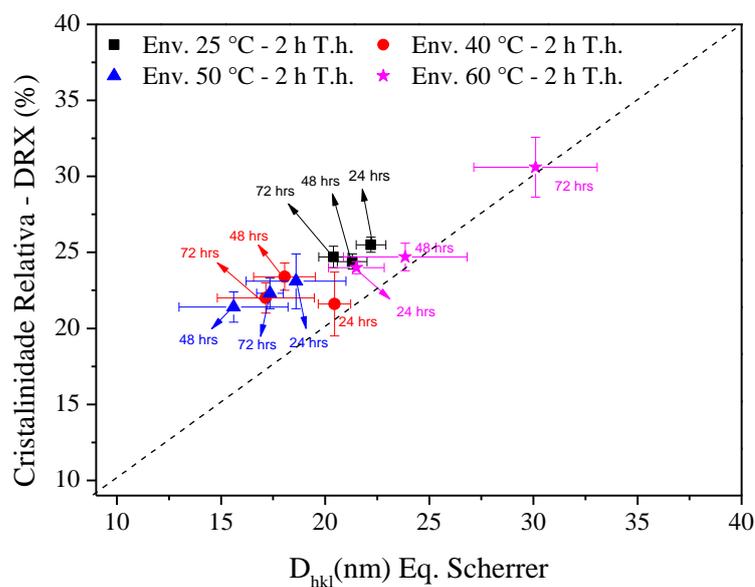


As amostras envelhecidas a 25 e 40 °C apresentam uma tendência linear similar de redução do diâmetro médio dos cristais em função do tempo de envelhecimento. Nestas séries de amostras a elevação de 15°C na temperatura de envelhecimento contribui para obtenção de menores diâmetros de cristais. Sugerindo que uma pequena elevação na temperatura de envelhecimento fornece uma maior energia ao sistema proporcionando um aumento nas taxas de nucleação e, conseqüentemente, a formação de cristais menores.

Para os materiais submetidos à temperatura de envelhecimento de 50 °C, um perfil distinto foi obtido em relação a série de amostras envelhecidas a 25 e 40 °C, caracterizando-se pela a estabilização do diâmetro dos cristalitos em torno de 18 nm para todos os tempos de envelhecimento. Esperava-se que com o avanço no período de envelhecimento o tamanho dos cristais iria reduzir, entretanto, ocorreu o fenômeno de estabilização do diâmetro dos cristais, indicando que a partir desta temperatura a etapa crescimento dos cristais torna-se predominante e os efeitos da nucleação tornem-se menos evidentes.

Para as amostras submetidas ao envelhecimento de 60 °C, a hipótese de favorecimento do fenômeno de crescimento dos cristais foi constatada, caracterizando-se pelo crescimento linear dos cristalitos em função do tempo envelhecimento. Na Figura 4.12 é exibido um gráfico da cristalinidade relativa em função do diâmetro médio apresentado pelos cristalitos.

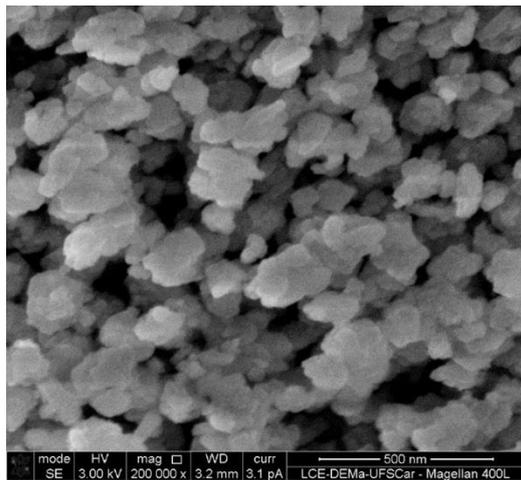
**Figura 4.12** – Cristalinidade relativa em função do diâmetro médio para os materiais envelhecidos a 25, 40, 50 e 60 °C, durante 24, 48 e 72 h sob 2 h de tratamento hidrotérmico a 100°C.



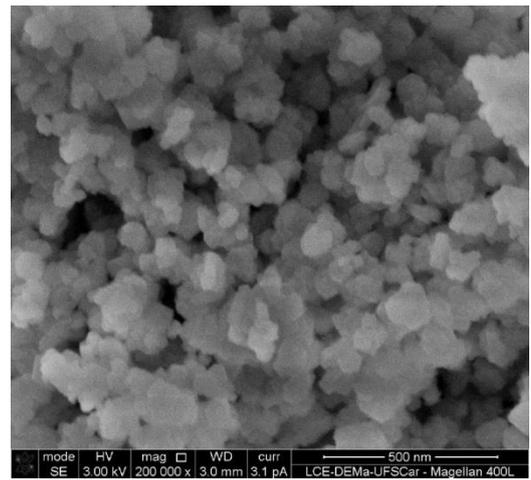
Observa-se que o aumento da temperatura de envelhecimento não promove significativas modificações quanto a organização do material, com exceção da amostra E 72h – 60°C – 2h T.h as demais apresentaram cristalinidade relativa em torno de 20 a 25%. Assim, estabelece concordância como os resultados da Figura 4.11, pois embora ocorra perfis de redução, estabilização e crescimento dos cristais decorrentes da variação da temperatura de envelhecimentos os diâmetros apresentados encontram-se dentro de uma pequena faixa de variação.

Nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 são apresentados as imagens de microscopia eletrônica de varredura e os respectivos histogramas de frequência das amostras envelhecidas a 40, 50 e 60 °C por períodos de 24, 48 e 72 h.

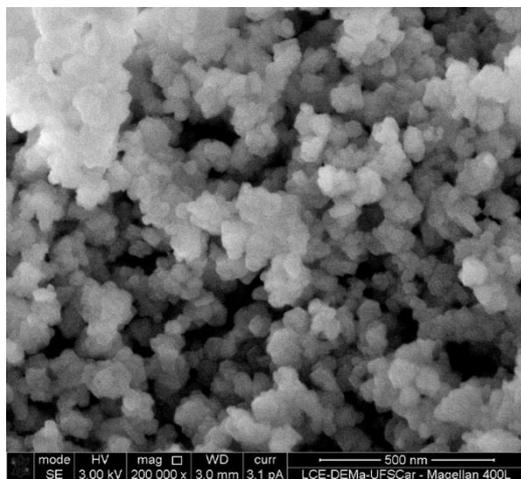
**Figura 4.13** – MEV e histograma de frequência das amostras envelhecidas a 40 °C por 24 (a), 48 (b) e 72 (c) h.



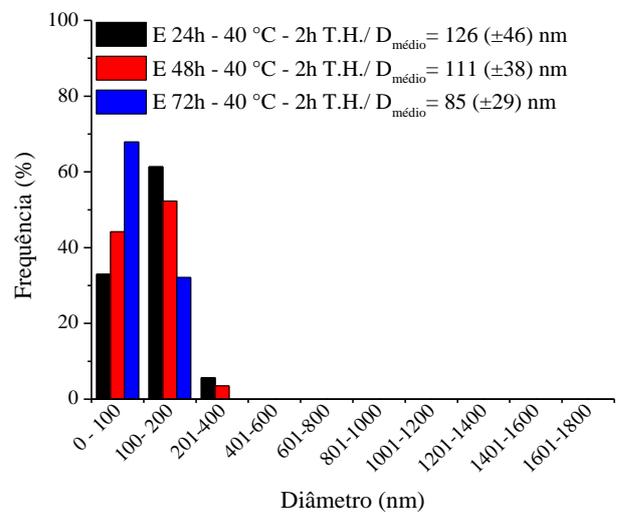
(a)



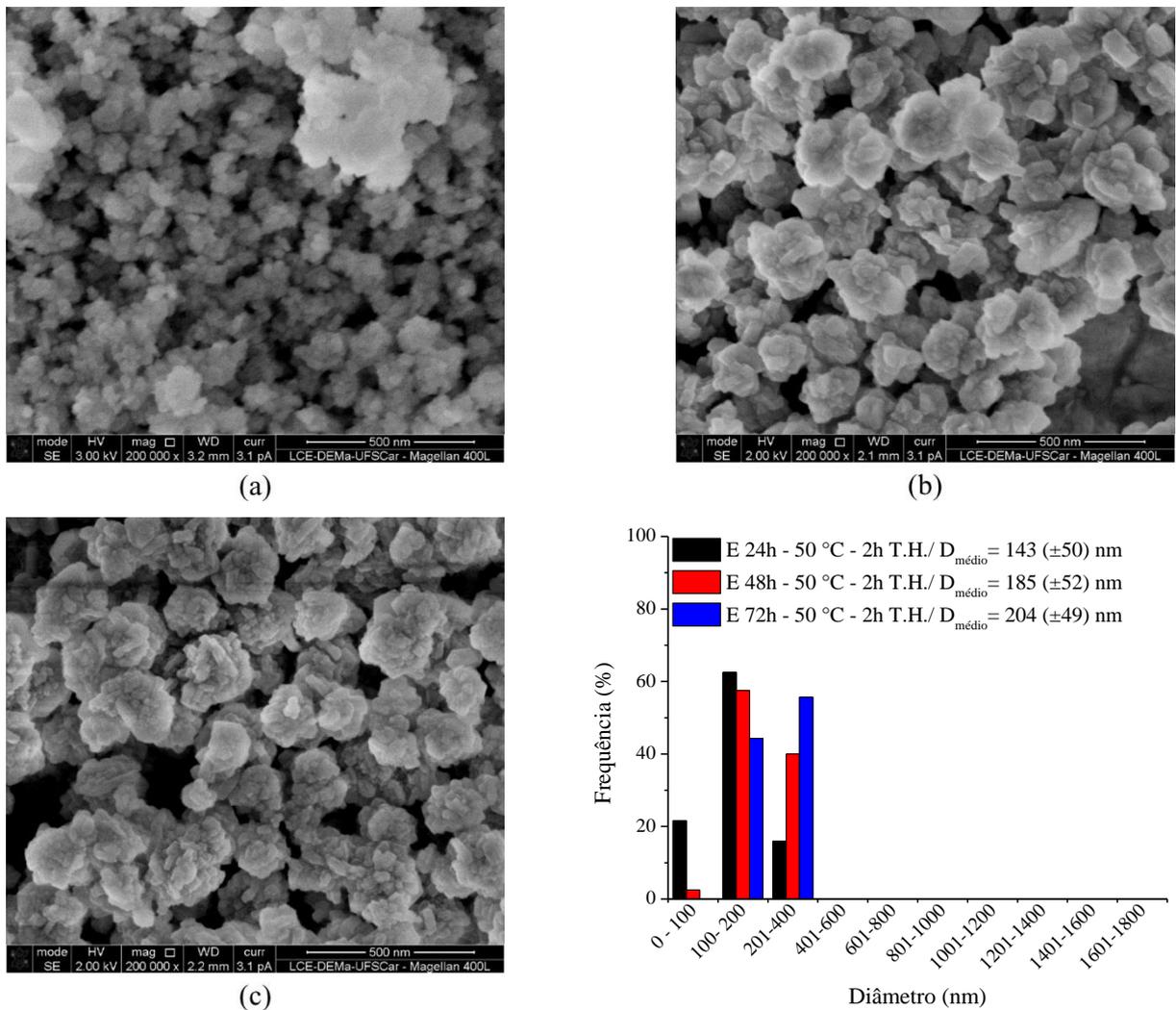
(b)



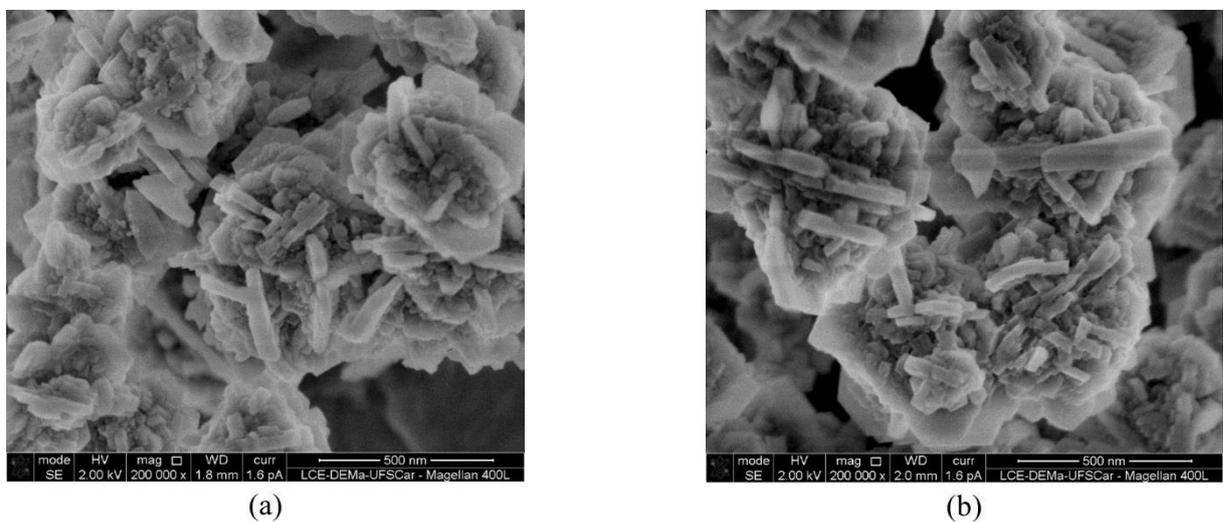
(c)



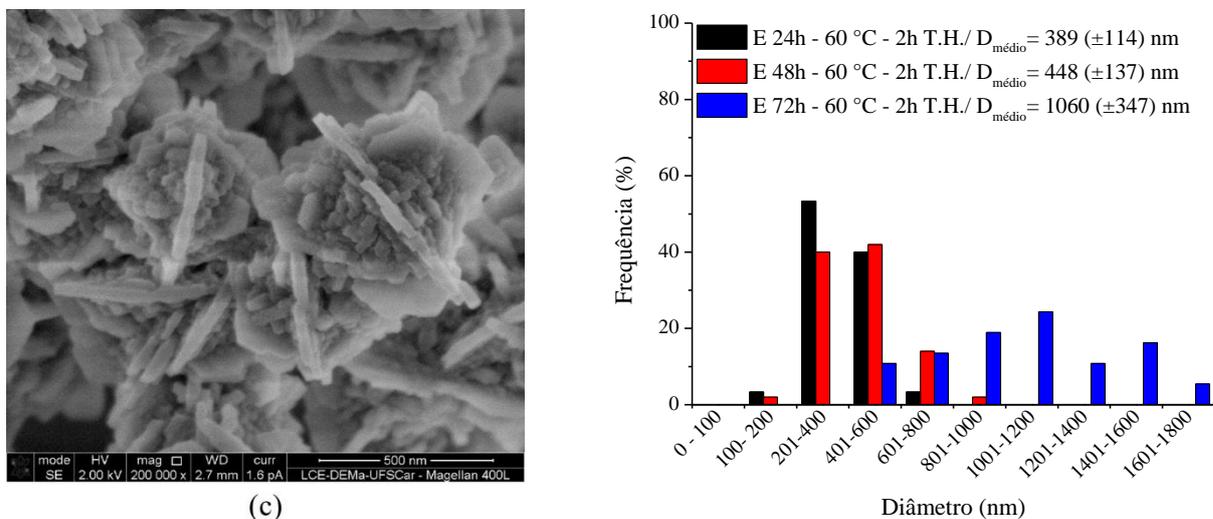
**Figura 4.14** – MEV e histograma de frequência das amostras envelhecidas a 50 °C por 24 (a), 48 (b) e 72 (c) h.



**Figura 4.15** – MEV e histograma de frequência das amostras envelhecidas a 60 °C por 24 (a), 48 (b) e 72 (c) h.



**Figura 4.15** – MEV e histograma de frequência das amostras envelhecidas a 60 °C por 24 (a), 48 (b) e 72 (c) h (continuação).

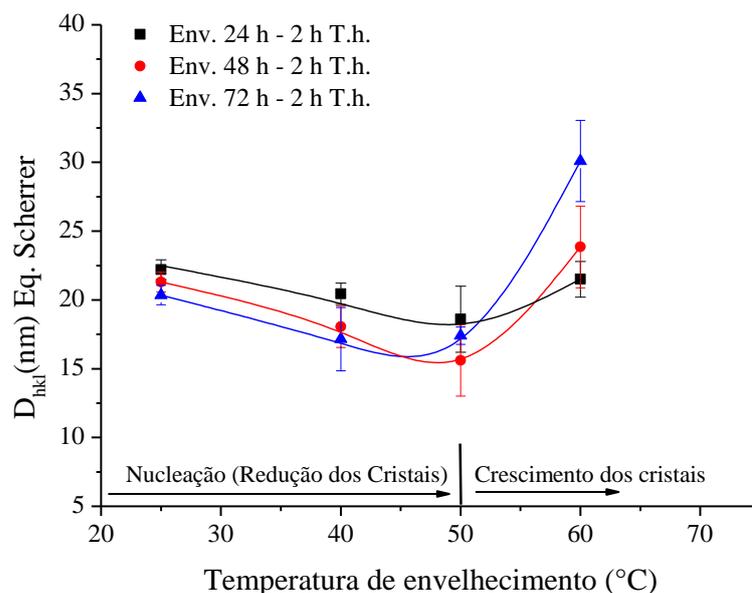


O aumento na temperatura de envelhecimento causou significativas modificações quanto o formato, o tamanho e a distribuição das partículas. As amostras envelhecidas a 40 °C apresentaram morfologias com tendência esférica, constituídas de partículas com tamanhos médios de 126 e 86 nm para os tempos de 24 e 72 h, respectivamente. Tais resultados foram melhores do que os apresentados pela síntese realizada a 25 °C, onde obteve-se partículas com dimensões de 186 e 88 nm para 24 e 72 h, respectivamente.

Em 50 °C, as partículas apresentaram formato mais irregular, sem significativas modificações em relação as suas dimensões em virtude do avanço do tempo de envelhecimento. Para 60 °C, os materiais exibiram uma ampla faixa de distribuição de tamanho partícula, tendo em tempos maiores de envelhecimento, partículas com dimensões na escala de micrômetros.

Bo et al. (1998) <sup>(50)</sup> apresentaram resultados com comportamento equivalente em relação ao tamanho das partículas, ao sintetizarem a zeólita NaY sob temperaturas de envelhecimento variando entre 30 e 80°C. O tamanho das partículas demonstrou comportamento praticamente linear de crescimento em função da elevação da temperatura, no qual foram obtidos valores de 150 e 550 nm para os aglomerados envelhecidos a 30 e 80 °C, respectivamente.

Com o objetivo de avaliar até qual temperatura de envelhecimento a etapa de nucleação é favorecida e, conseqüentemente, os menores tamanhos de cristais são obtidos, construiu-se um gráfico de diâmetro médio dos cristais em função da temperatura de envelhecimento para os tempos de 24, 48 e 72 h (Figura 4.16).

**Figura 4.16** – Diâmetro médio dos cristais em função da temperatura envelhecimento.

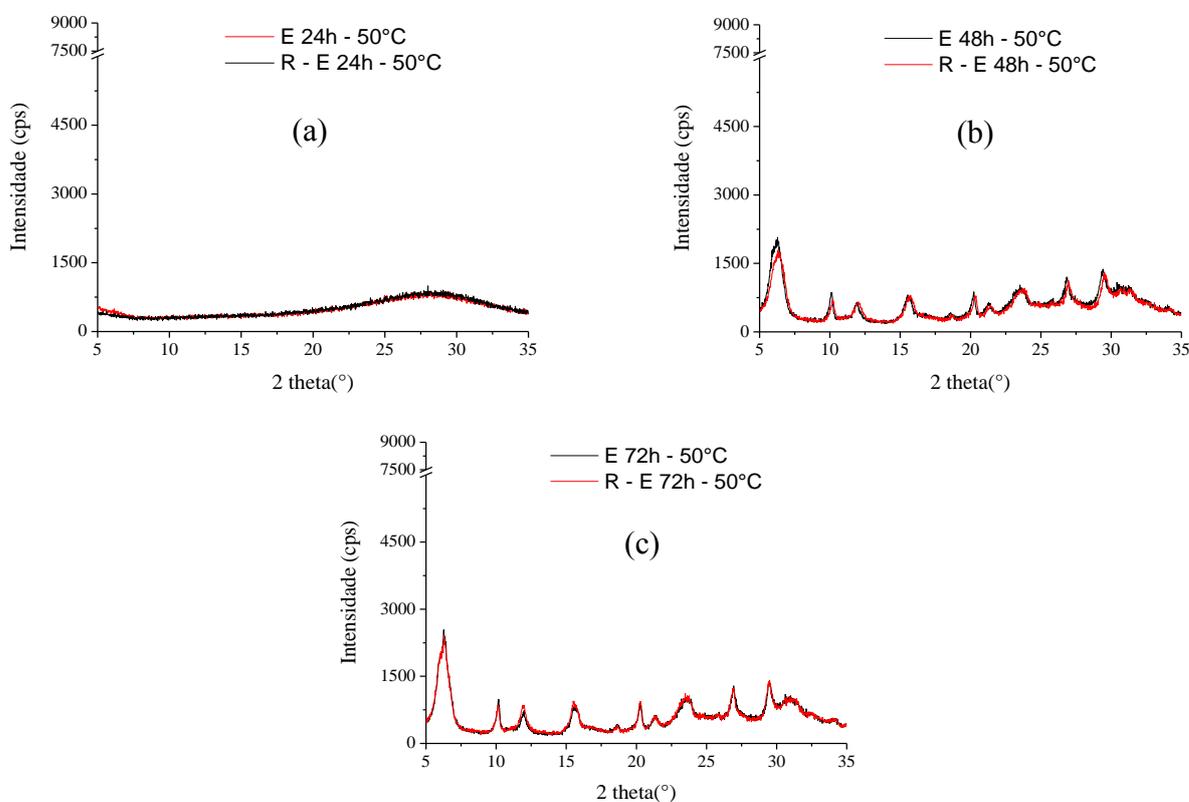
Diante dos resultados anteriores e dos apresentados pela Figura 4.11, constatou-se que os diâmetros médios dos cristais são influenciados pela temperatura na qual a etapa de envelhecimento é realizada. Exposto tal fato, sugere-se que para a composição molar e a metodologia de síntese adotada, convém-se trabalhar em temperaturas de envelhecimento igual ou inferior à 50°C, para que a nucleação seja predominante e deste modo obtenha-se cristais menores.

Recentemente, Selvin et al. (2011)<sup>(97)</sup> obtiveram resultados similares ao estudarem o efeito da temperatura de envelhecimento na síntese da zeólita ZSM-5 nanométrica. Quatro temperaturas foram avaliadas (25, 50, 75 e 100 °C), após o envelhecimento as amostras foram submetidas ao tratamento hidrotérmico a 180 °C. Os autores reportaram que quando as temperaturas de envelhecimento são baixas (ou seja, < 75 °C), uma maior quantidade de núcleos é formada, e estes dão origem a cristais de aproximadamente 50 nm. Todavia, em temperaturas mais elevadas a quantidade de núcleos formados é consideravelmente menor, o que resulta no crescimento dos cristais.

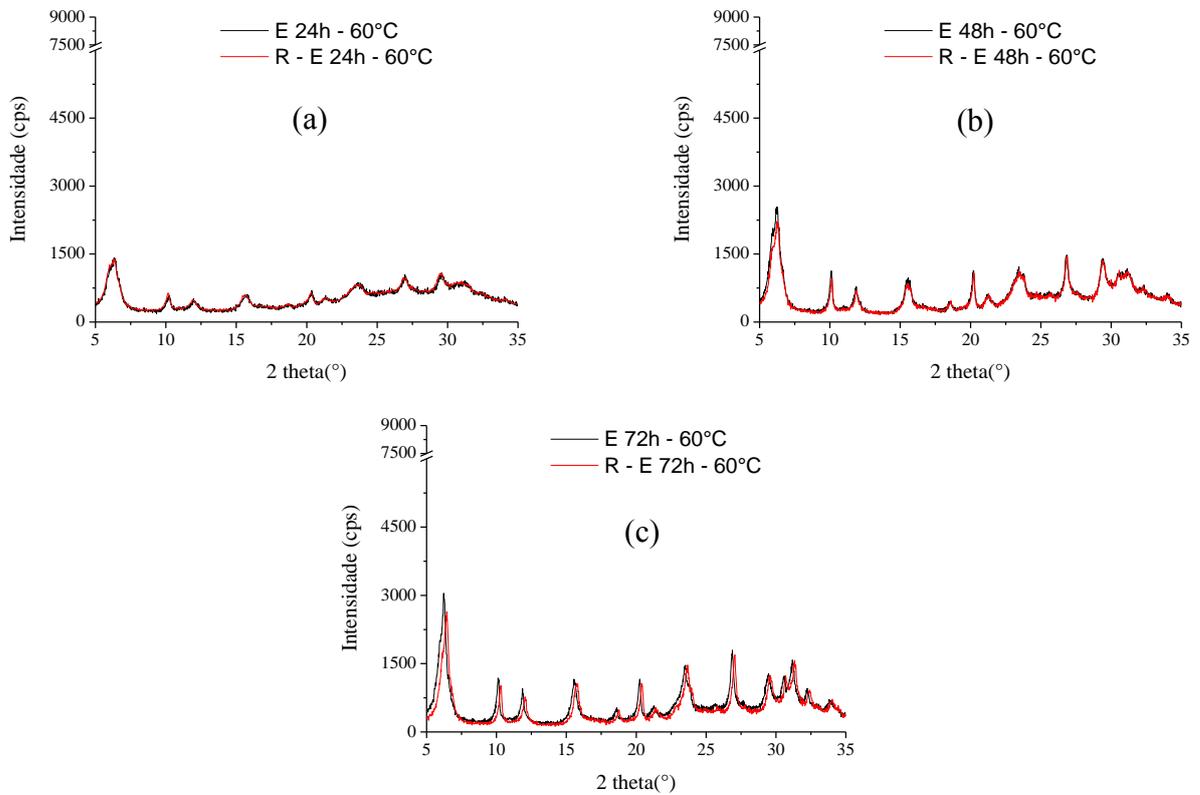
Neste trabalho a temperatura de 50 °C de envelhecimento é o ponto ideal para a estagnação na redução do tamanho dos cristais, pois a partir deste ponto são obtidos somente cristalitos com diâmetros maiores. Em virtude do aumento do tamanho dos cristais a partir da temperatura de envelhecimento a 50 °C, é possível que as amostras apresentem certo grau de organização com relativa cristalinidade, antes mesmo da efetuação da etapa de tratamento hidrotérmico.

Logo, a fim de verificar a ocorrência de cristalização durante o envelhecimento, novas sínteses foram realizadas, que consistiram do preparo de nove misturas reacionais. Estas foram direcionadas para o banho termostático por períodos de 24, 48 e 72 h, sob temperaturas variáveis de 50, 60 e 70 °C. Decorrido o tempo de envelhecimento, as amostras foram então lavadas sob ciclos de centrifugação ( $\text{pH} < 8$ ), secas em estufas e caracterizadas, ratificando então a não realização do tratamento hidrotérmico por 2 h a 100°C. Os difratogramas de raios X desse conjunto de amostras são exibidos nas Figura 4.17, 4.18 e 4.19.

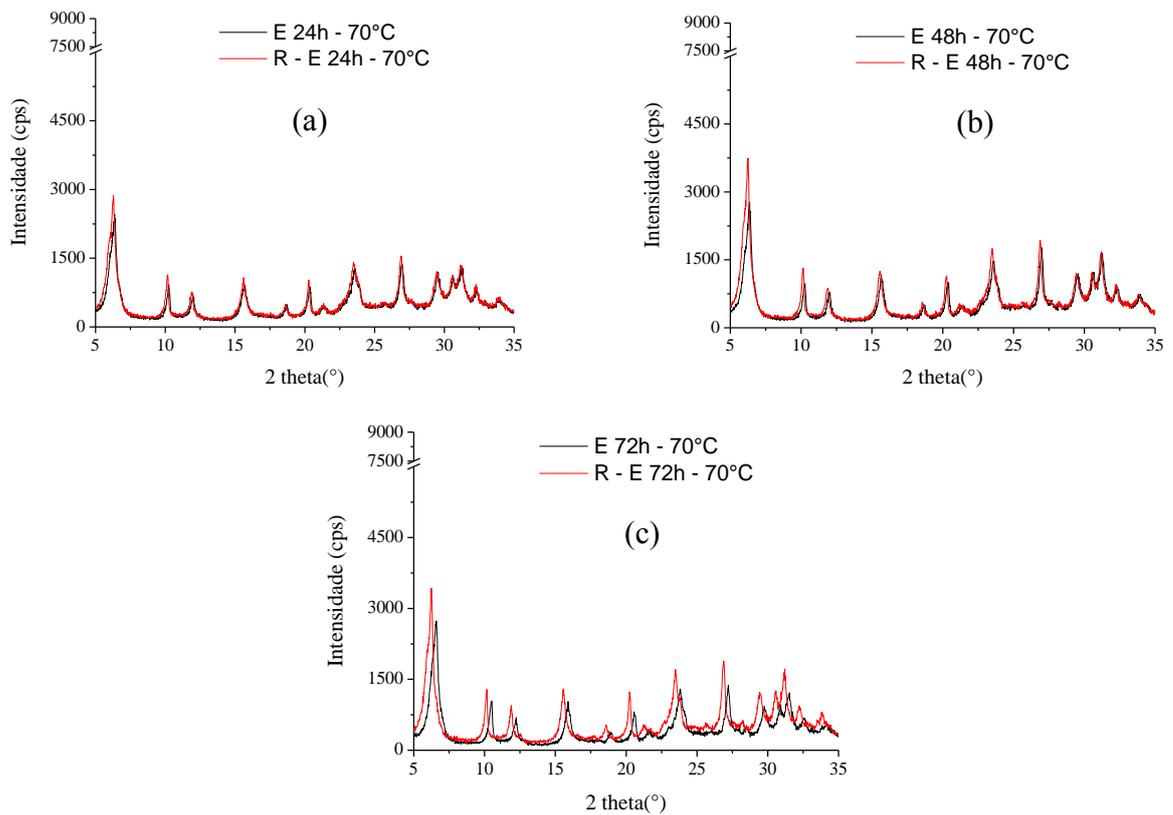
**Figura 4.17** – Difratogramas das amostras envelhecidas a 50°C durante períodos de 24 (a), 48 (b) e 72 (c) h.



**Figura 4.18** – Difratogramas das amostras envelhecidas a 60°C durante períodos de 24 (a), 48 (b) e 72 (c) h.



**Figura 4.19** – Difratogramas das amostras envelhecidas a 70°C durante períodos de 24 (a), 48 (b) e 72 (c) h.

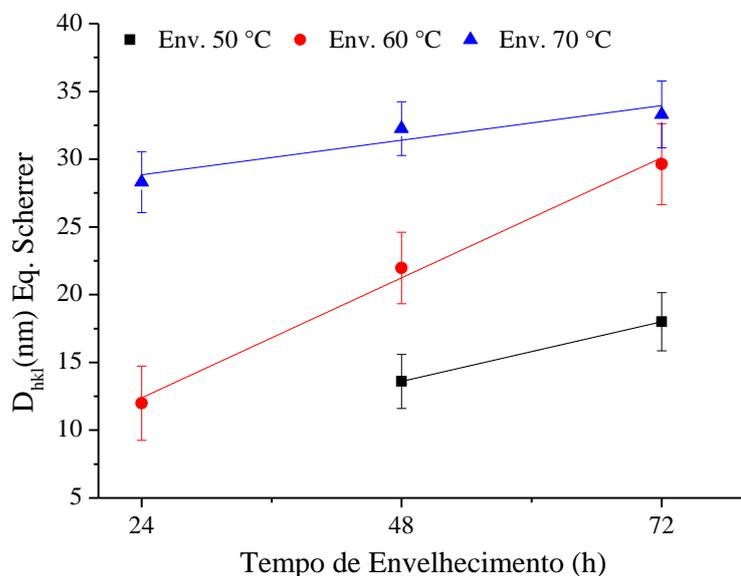


Todos os difratogramas apresentaram picos referentes a faujasita com considerável reprodutibilidade sem a presença de impurezas, exceto a amostra envelhecida a 50°C por 24 h, a qual exibiu um difratograma característico de materiais com baixa organização. Desta forma, o tempo e a temperatura de envelhecimento foram insuficientes para obtenção de um produto cristalino. Entretanto, com o aumento do tempo de envelhecimento a 50 °C para 48 e 72 h, ocorreu a formação de um material cristalino em ambos os casos, os quais não possuem significativas mudanças em seus difratogramas.

A elevação da temperatura para 60°C caracterizou a obtenção de amostras com padrões cristalinos na abrangência de todos os tempos de envelhecimento estudados. Além disso, com o aumento do período de envelhecimento os picos tornaram-se mais intensos e estreitos.

Para os difratogramas das amostras envelhecidas a 70 °C, os picos revelaram-se sempre mais intensos e estreitos com o decorrer do tempo quando comparados com as outras séries de amostras envelhecidas a temperatura menores, dando indícios que o crescimento dos cristais tenha ocorrido. Para a verificação desta hipótese, um gráfico de diâmetro médio em função do tempo de envelhecimento pode ser visto na Figura 4.20.

**Figura 4.20** – Diâmetro médio dos cristais das amostras envelhecidas a 50, 60 e 70°C em função do tempo envelhecimento.

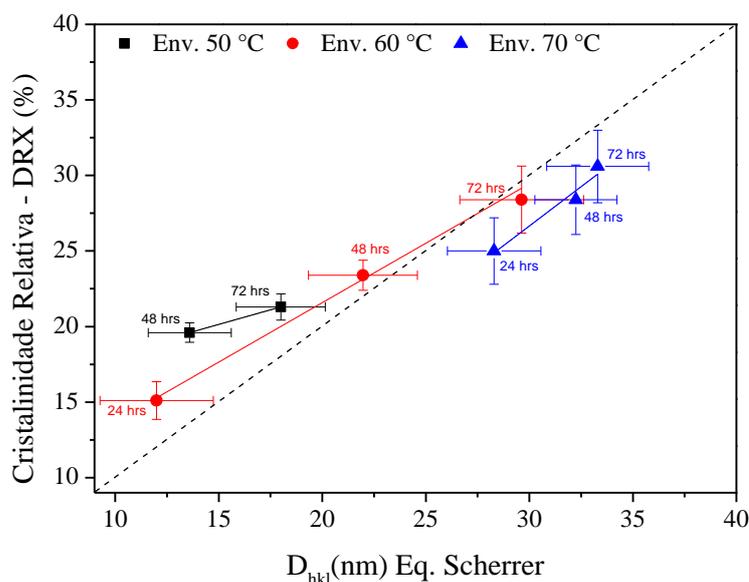


Um comportamento linear de crescimento dos cristais em função do tempo envelhecimento é observado para este conjunto de amostras. As quais podem ser caracterizadas por apresentarem dois extremos de tamanhos de cristais, possuindo por um lado o menor tamanho de cristalitos obtido dentre todas as sínteses realizadas com aproximadamente 12 nm,

para as amostras envelhecidas a 50 e 60 °C por 48 e 24 h, respectivamente, e de outro lado por possuírem as maiores dimensões de cristais, encontrados nas amostras envelhecidas a 70°C.

Um gráfico de cristalinidade relativa em função do diâmetro dos cristais é visto na Figura 44.

**Figura 4.21** – Cristalinidade relativa em função do diâmetro médio dos cristais para os materiais envelhecidos a 50, 60 e 70 °C, durante 24, 48 e 72 h sem etapa de tratamento hidrotérmico.

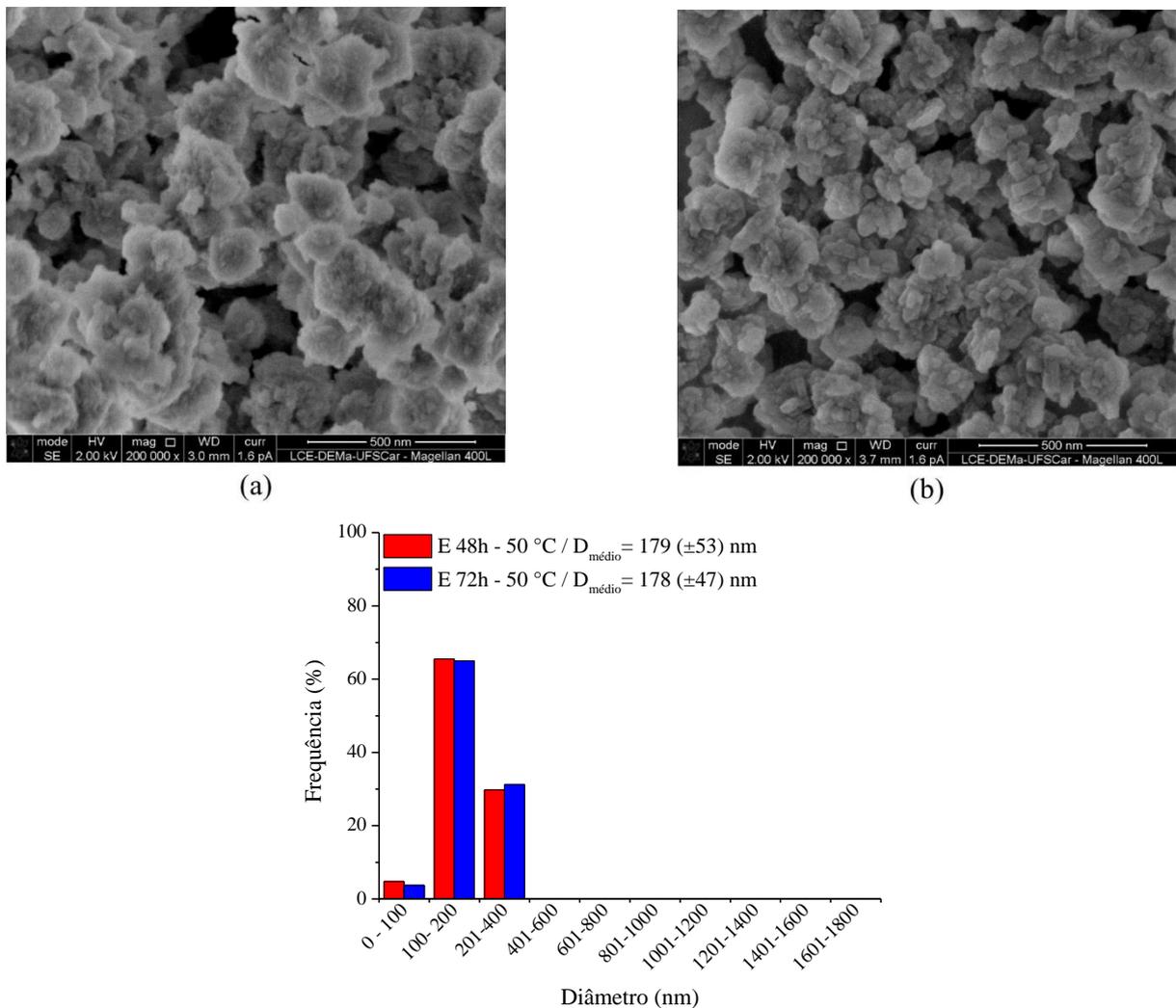


É possível observar que o aumento do tempo e da temperatura de envelhecimento teve influência direta sobre a cristalinidade dos materiais, contribuindo deste modo para significativas modificações na organização do material. Para as amostras obtidas em 48 h de envelhecimento, observa-se uma elevação de aproximadamente 5% na cristalinidade e de 8 nm no diâmetro médio dos cristais a cada elevação de 10 °C. Essas diferenciações são ainda maiores nas amostras que apresentam tempo de envelhecimento de 24 h, pois em 60°C os cristalitos possuem diâmetros médios em torno de 12 nm, enquanto em 70 °C estes possuem dimensões em torno de 30 nm.

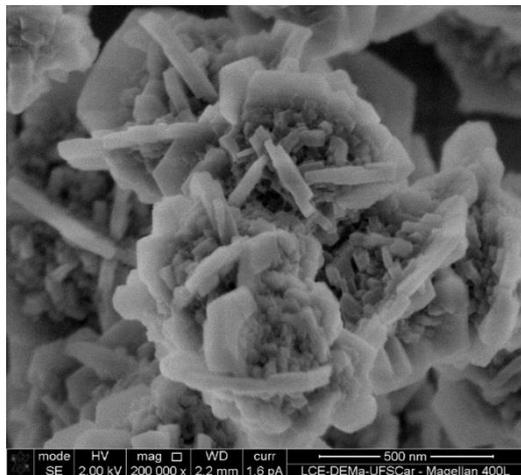
Em tempos mais longos de envelhecimento (48 e 72 h) e na temperatura mais elevada (70 °C) sugere-se que um equilíbrio da cristalinidade e diâmetro possa ter sido alcançado, pois tais parâmetros praticamente não sofrem alterações. Assim, a elevação da temperatura de envelhecimento contribui para aumento na energia do sistema, promovendo paralelamente o aumento das taxas de nucleação e de cristalização dos núcleos, em curtos tempos de síntese.

Para longos períodos de síntese sob temperaturas elevadas o crescimento é predominante. Assim, é importante interromper a etapa de envelhecimento antes que o crescimento dos cristais se torne predominante. Com tais características, a suposição que até 50°C o fenômeno de nucleação prevaleça e em temperaturas superiores o crescimento dos cristais seja predominante apresenta-se plausível. A morfologia e o histograma de frequência apresentados por essas amostras podem ser observadas nas Figuras 4.22, 4.23 e 4.24.

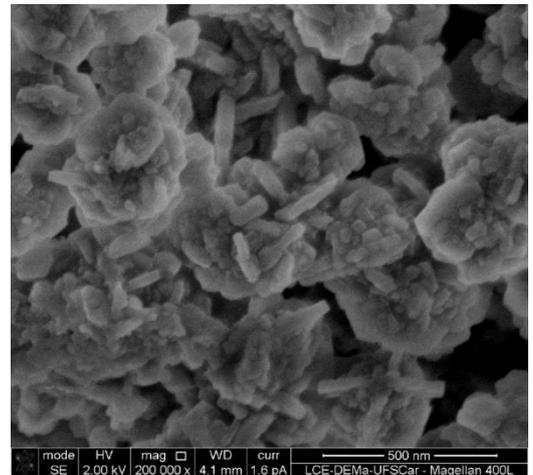
**Figura 4.22** - MEV e histograma de frequência das amostras envelhecidas a 50 °C por 48 (a) e 72 (b) h.



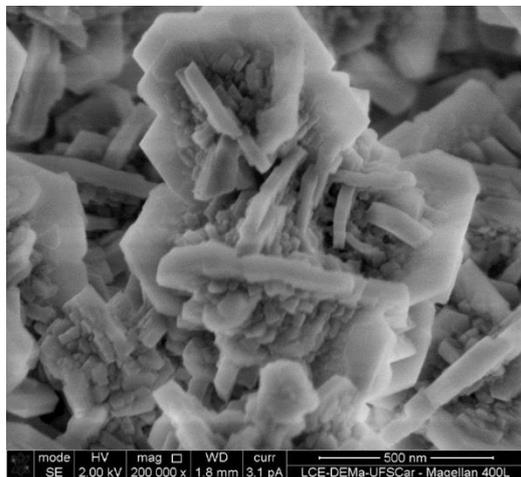
**Figura 4.23** - MEV e histograma de frequência das amostras envelhecidas a 60 °C por 24 (a), 48 (b) e 72 (b) h.



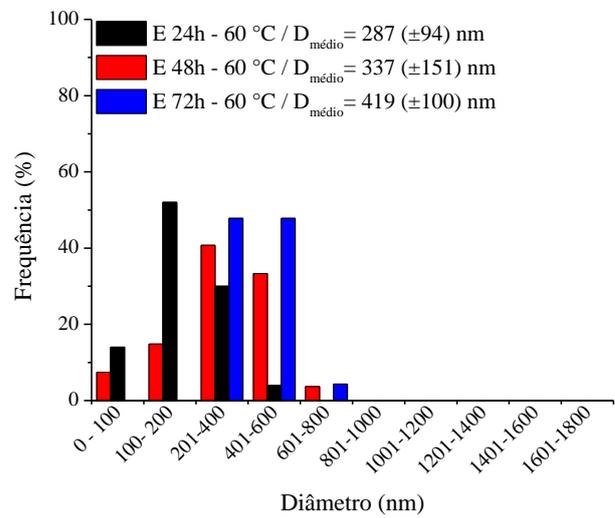
(a)



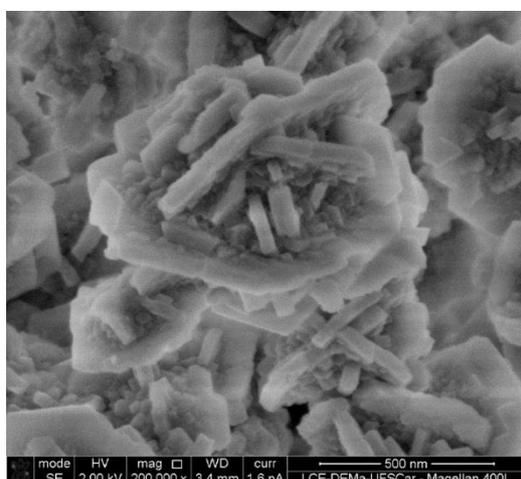
(b)



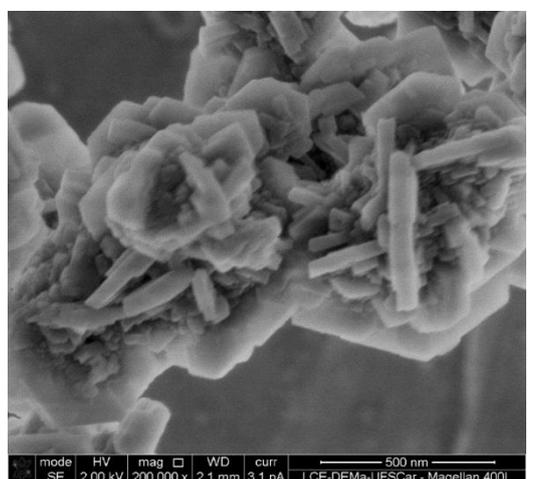
(c)



**Figura 4.24** - MEV e histograma de frequência das amostras envelhecidas a 70 °C por 24 (a), 48 (b) e 72 (b) h.

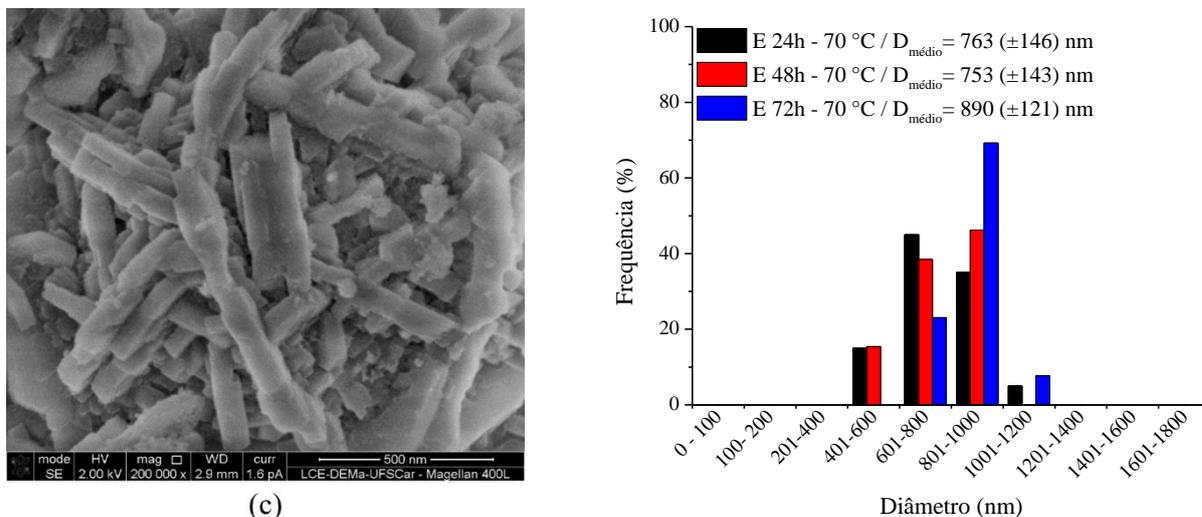


(a)



(b)

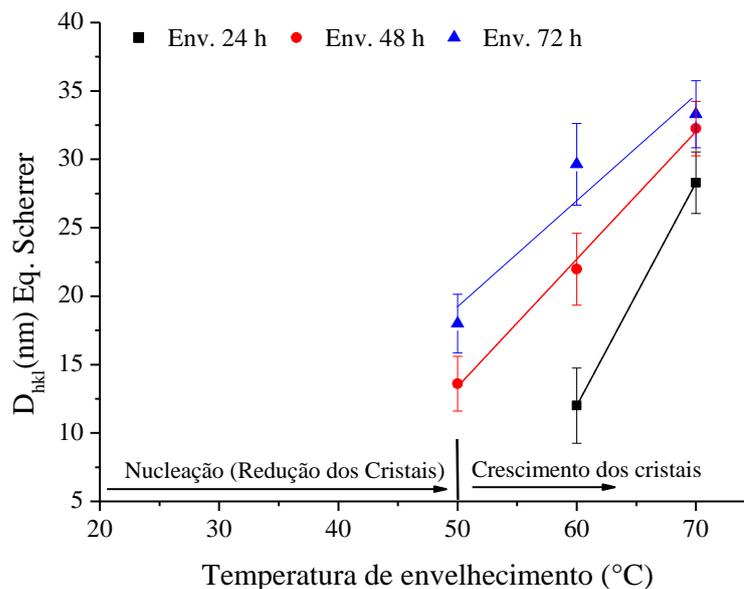
**Figura 4.24** - MEV e histograma de frequência das amostras envelhecidas a 70 °C por 24 (a), 48 (b) e 72 (b) h (continuação).



As amostras envelhecidas a 50 e 60°C não apresentaram grandes diferenciações quando comparadas aos seus materiais análogos que sofreram tratamento hidrotérmico. As partículas provenientes do envelhecimento a 50°C são caracterizadas por possuírem morfologias com tendência esférica e diâmetros médios em torno de 180 nm.

Para as temperaturas de envelhecimento de 60 e 70°C, as partículas passaram a ter morfologias irregulares, caracterizadas pela formação de tarugos (ou placas) policristalinos com espessura média de 40 nm. As dimensões das partículas aumentaram em função do decorrer do tempo, na qual possuem aproximadamente 300 e 500 nm para 24 e 72 h de envelhecimento a 60 °C, respectivamente. Um equilíbrio referente tamanho das partículas também é alcançado em 70°C, pois para todos os tempos de envelhecimento as partículas possuem dimensões em torno de 800 nm.

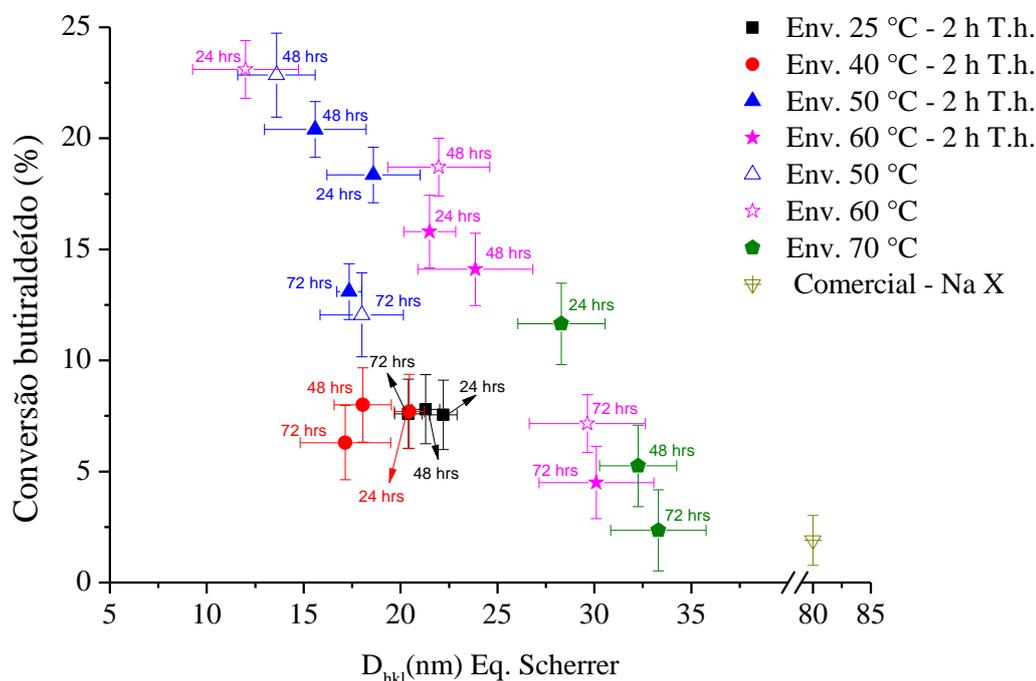
Assim, as maiores influências da temperatura frente aos materiais sintetizados sem tratamento hidrotérmico ocorrem em 50 e 60°C, tendo nestas temperaturas a possibilidade de obtenção dos menores tamanhos de cristais. Analisando a Figura 4.25, torna-se visível que os tamanhos dos cristais tendem a um estado de equilíbrio à medida que ocorre o aumento na temperatura, independentemente do tempo de envelhecimento utilizado. Portanto, para temperaturas mais elevadas de envelhecimento, convém-se trabalhar em curtos períodos de tempo para obtenção de cristais com menores dimensões.

**Figura 4.25** – Diâmetro médio em função da temperatura envelhecimento.

Após todas as modificações realizadas na metodologia proposta por Chaves et al. (2012) <sup>(14)</sup>, obteve-se a zeólita faujasita com cristais de diâmetro médio variando entre 12 e 35 nm e partículas com dimensões nano e micrométricas. Ao total foram sintetizadas 20 zeólitas FAU, que apresentam potencial para futuras aplicações catalíticas. Porém, fez-se necessário utilizar um método rápido para comparar todos os materiais sintetizados e determinar qual seria a amostra em potencial para dar continuidade ao trabalho.

Assim, a metodologia empregada para determinação do melhor precursor para aplicação em catálise básica, foi utilizar os materiais tal como sintetizados na reação modelo de condensação de Knoevenagel. Entretanto, como as amostras encontravam-se na forma sódica e de acordo com alguns autores <sup>(60 - 62)</sup> esse cátion provém pouca basicidade a zeólitas, a reação foi realizada por um período 3 h ao invés de 1 h como o descrito no item 3.3.9. Os resultados da avaliação catalítica da conversão do butiraldeído em função do diâmetro médio dos cristais podem ser observados na Figura 4.26.

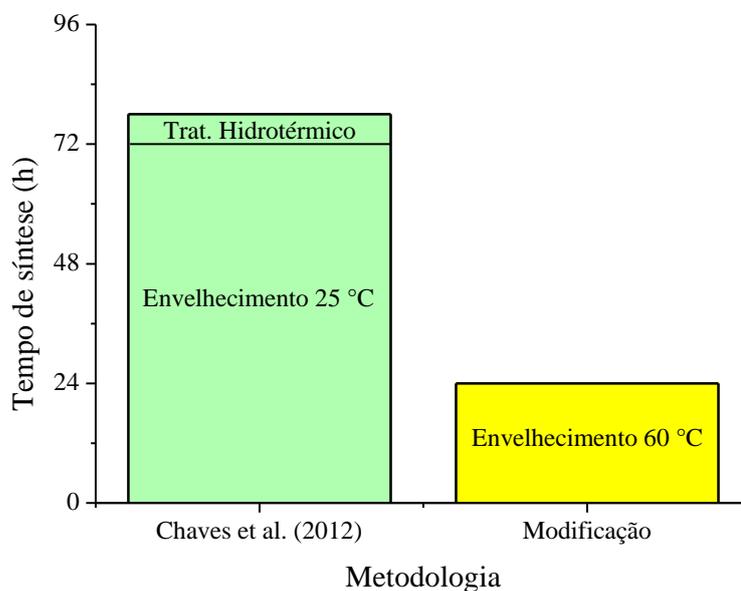
**Figura 4.26** – Conversão do butiraldeído em função do diâmetro dos cristais, utilizando como catalisadores as zeólitas sintetizadas na forma sódica.



Através da Figura 4.26 foi possível observar na atividade do catalisador a grande influência que o diâmetro médio dos cristais exerce, estando de acordo com os relatos encontrados na literatura<sup>(10,35, 36)</sup>. Os melhores resultados de conversão foram obtidos pelos catalisadores que possuem o menor tamanho de cristais. Porém, visualiza-se que alguns catalisadores que possuem o mesmo tamanho apresentaram atividade catalítica superior. Tais resultados podem ser atribuídos ao fato destes catalisadores serem constituídos por morfologias irregulares, desse modo, é possível que devido a tais irregularidades os sítios catalíticos apresentem-se mais expostos e disponíveis para a catálise. Outro fator importante, foi que todos os materiais sintetizados apresentaram atividade catalítica superior ao da zeólita comercial.

Após os resultados de atividade catalítica, tornou-se possível a escolha das melhores condições de síntese para dar continuidade às próximas etapas do trabalho. Sendo assim, optou-se pela metodologia de síntese a qual a mistura reacional é envelhecida a 60°C por 24 h sem a etapa de tratamento hidrotérmico, ou seja, a amostra com nomenclatura E 24h – 60°C. Com a definição do procedimento de síntese foi exequível comparar os resultados alcançados mediante as modificações realizadas neste trabalho com a metodologia recomendada por Chaves et al. (2012)<sup>14</sup>, no que se refere ao tempo de síntese. Tal comparação pode ser vista na Figura 4.27.

**Figura 4.27** – Comparação do tempo de síntese entre a metodologia proposta por Chaves et al. (2012) <sup>(14)</sup>, com as modificações realizadas neste trabalho.



Nota-se que ao comparar as duas metodologias, ocorreu uma significativa redução de 54 h referente ao tempo de síntese, demonstrando que a elevação da temperatura de envelhecimento para 60°C possibilitou a obtenção da zeólita FAU nanométrica com cristais de 12 nm em um menor período de tempo. Além, de contribuir para que a síntese seja realizada em apenas 1 estágio estático e não em 2 etapas como é reportado na literatura <sup>(14)</sup>. Ou seja, a síntese se dá somente com a etapa de envelhecimento, sendo desnecessário submeter os materiais a tratamentos hidrotérmicos em temperatura mais elevadas (100°C), dispensando a utilização de autoclaves e tornando a síntese ainda mais simples e com custo menor.

O presente trabalho representa de certa forma um avanço em síntese, já que não são encontrados muitos trabalhos na literatura que consigam a obtenção da zeólita FAU com cristais em torno de 12 nm sob temperaturas mais brandas (60 °C) e em tempos reduzidos (24 h) e sem a utilização de métodos mais complexos, como tratamento hidrotérmico. Zhan et al. (2002) <sup>(52)</sup> obtiveram cristais com dimensões entre 20 e 100 nm em aproximadamente 48 h, submetendo as misturas reacionais a tratamento hidrotérmico de 60 °C sob vigorosa agitação. Huang et al. (2010) <sup>(57)</sup> submeteram a mistura reacional a 3 estágios de síntese em 3 temperaturas diferentes, a qual produziu cristais com dimensões variando entre 20 e 80 nm, totalizando um período de síntese de 96 h. Inagaki et al. (2014) <sup>(36)</sup> sintetizaram a zeólita NaX sem a presença de direcionadores orgânicos na temperatura de 35°C, obtendo cristais com diâmetros entre 20 e 30 nm após o sexto dia de síntese.

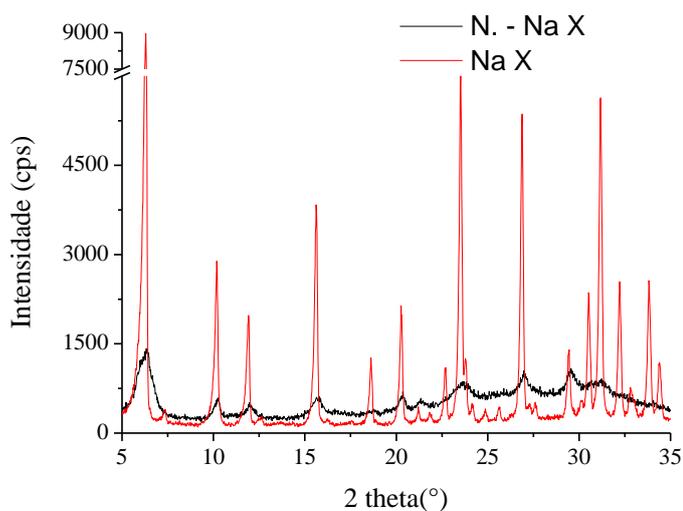
Portanto, nossa proposta de síntese apresenta grande potencial, pois possibilita a obtenção de uma zeólita nanométrica, utilizando fontes de sílica e alumina de menor custo, em apenas uma etapa estática de síntese durante 24 h a 60°C. Além disso, demonstra-se ser um material com grande potencial catalítico, o qual será explorado nas próximas etapas.

## 4.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

### 4.2.1 Comparação entre as zeólitas FAU nanométrica e micrométrica

Uma comparação entre as propriedades da zeólita FAU nanométrica sintetizada nesse trabalho (N. – Na X) e da micrométrica comercial (Na X), torna-se importante para estabelecer as principais diferenças entre esses materiais, as quais serão utilizados como catalisadores nas próximas etapas. Através da Figura 4.28 observa-se dois perfis de difratogramas distintos, um característico da zeólita FAU micrométrica que possui alta organização, constituída de picos estreitos com elevada intensidade e outro característico de materiais nanométricos, caracterizado por apresentar picos de difração menos intensos e mais alargados, como foi abordado na revisão bibliográfica.

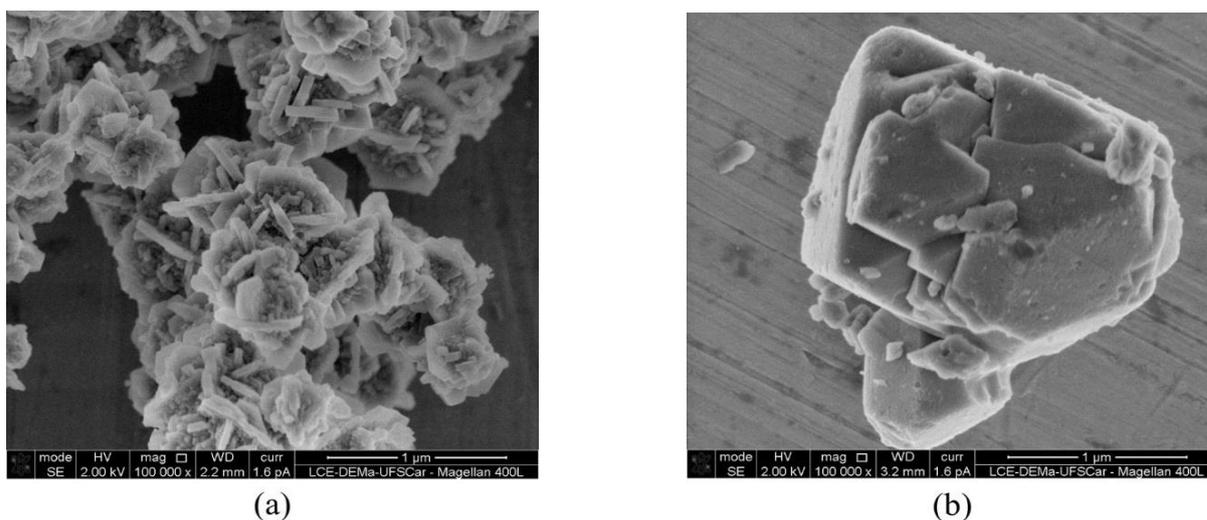
**Figura 4.28** – DRX das zeólitas FAU nanométrica (N.- Na X) e comercial (Na X).



Os materiais apresentam morfologias completamente distintas, a zeólita nanométrica caracteriza-se por possuir partículas com morfologia irregular e dimensões em torno de 300 nm

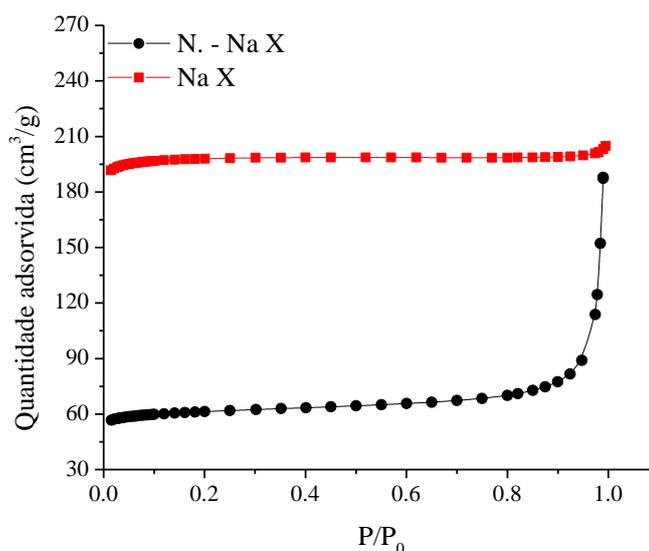
composta por aglomerados de cristais com diâmetro médio em torno de 12 nm. Enquanto, a zeólita comercial possui partículas com dimensões na escala de micrômetros com morfologia uniforme e cristais de aproximadamente 80 nm. Na Figura 4.29 são apresentadas as micrografias das zeólitas.

**Figura 4.29** – MEV das zeólitas FAU nanométrica (a) e comercial (b).



Na Figura 4.30 são exibidas as isotermas de fisissorção de nitrogênio das zeólitas nanométrica e comercial.

**Figura 4.30** – Isotermas de fisissorção de nitrogênio para amostras nanométrica e comercial.



As isotermas apresentaram perfil do tipo I, característico de sólidos microporosos que possuem alta capacidade de adsorção a pressões relativas baixas. A zeólita nanométrica exibiu

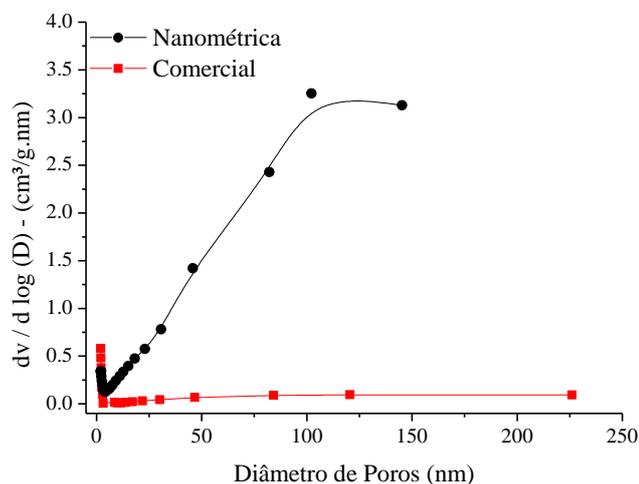
uma menor capacidade de adsorção de nitrogênio (~ 3 vezes menor) em relação a amostra comercial até valores de  $P/P_0 = 0,9$ .

A amostra N. – Na X apresentou uma área externa de  $33 \text{ m}^2/\text{g}$  superior ao encontrado na amostra Na X de  $23 \text{ m}^2/\text{g}$ . Porém, em relação ao volume de microporos ocorreu fator inverso, caracterizado pela baixa microporosidade relativa de 27% da amostra nanométrica. Esses resultados estão de acordo com a difração de raios X, onde a respectiva amostra apresentou também uma cristalinidade relativa inferior de 15%, demonstrando ser um material de baixa organização ainda em fase de desenvolvimento.

Ao final da isoterma visualiza-se que as duas amostras possuem quase o mesmo volume de nitrogênio adsorvido, havendo apenas uma diferenciação de 10 % no valor final. Um aumento significativo foi observado na quantidade fisissorvida da amostra nanométrica em valores de  $P/P_0 \approx 0,98$ , correspondendo a 70% do volume total dos poros. Isto indica que existe uma grande porosidade interpartícula (formada entre as partículas) da amostra, propriedade está não observado na zeólita comercial. Tal fenômeno é um importante fator para minimizar os sérios efeitos de limitação de transferência de massa apresentado por zeólitas micrométricas, onde os mesmos dificultam a difusão dos reagentes e produtos pelos poros do material durante as reações.

Através distribuição de poros da Figura 4.31 observa-se que a amostra comercial é constituída praticamente de poros com dimensões características de sólidos microporosos ( $d_p < 2 \text{ nm}$ ). Já, a amostra nanométrica possui uma abrangência em relação ao tamanho de poros sendo constituídos de poros com dimensões de sólidos micro-, meso- ( $2 \text{ nm} > d_p < 50 \text{ nm}$ ) e macro-porosos ( $d_p > 50 \text{ nm}$ ), confirmando assim a existência de porosidade formada entre os cristais e/ou partículas.

**Figura 4.31** – Distribuição de poros pelo método BJH em escala normal



Na Tabela 4.1 são expressos os valores dos principais parâmetros avaliados das zeólitas comercial e nanométrica na forma sódica.

**Tabela 4.1** – Principais parâmetros apresentados pelas zeólitas comercial e nanométrica.

Parâmetro	Amostra	
	Na X	N. - Na X
<b>Cristalinidade relativa (%)</b> <sup>a</sup>	100	15
<b>D<sub>hkl</sub> (nm)</b> <sup>b</sup>	80	12
<b>a<sub>0</sub> (nm)</b> <sup>c</sup>	2,486	2,474
<b>Volume microporos (cm<sup>3</sup>/g)</b> <sup>d</sup>	0,296	0,081
<b>Área externa (m<sup>2</sup>/g)</b> <sup>d</sup>	23	33
<b>V<sub>micro</sub> (%)</b> <sup>e</sup>	100	27
<b>V<sub>Inter</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b> <sup>f</sup>	0,021	0,209
<b>Si / Al</b> <sup>g</sup>	1,35	1,33

**a.** Equação 14 / **b.** Equação 13 / **c.** Equações 11 e 12 / **d.** Determinado pelo método t-plot / **e.** Equação 17 / **f.**  $V_{\text{Inter}} = (V_{(P/P_0 \sim 0,98)} - V_{\text{micro}})$  / **g.** Obtida por EDS.

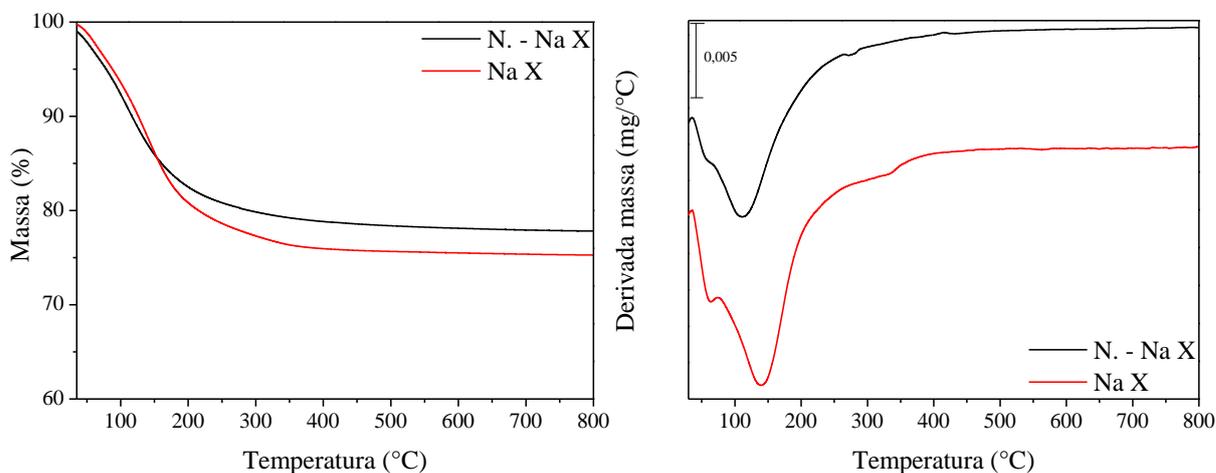
Em relação a razão Si/Al global das amostras os resultados não apresentaram significativas diferenças, pois ambas as estruturas referem-se a zeólita FAU do tipo X, a qual possui razão Si/Al entre 1,0 e 1,5. Os valores do parâmetro de cela unitária também são característicos da zeólita faujasita<sup>(24,29,31)</sup>.

A Figura 4.32 mostra os termogramas e suas respectivas derivadas para a zeólita sintetizada e a comercial. Observa-se que na faixa de temperatura entre 25 e 400 °C houve perda de massa relacionada com a eliminação de água fisissorvida dos poros e a desidratação dos cátions sódio. A zeólita Na X perdeu aproximadamente 3% a mais de água, fato este associado ao maior volume de microporos apresentado pela zeólita comercial.

Na derivada dos termogramas dois picos são observados, um pico pequeno em aproximadamente 60 °C, referente a dessorção de água com menor interação com os cátions e outro correspondente à perda de água ocluída nas cavidades das zeólitas em 110 e 140 °C, para as zeólitas nanométrica e comercial, respectivamente. Demonstrando assim, que a dimensão

nanométrica e a morfologia irregular da zeólita facilitam o processo de dessorção da água, e por isso menores temperaturas são requeridas.

**Figura 4.32** – Termogramas e suas derivadas das zeólitas N.- Na X e Na X.

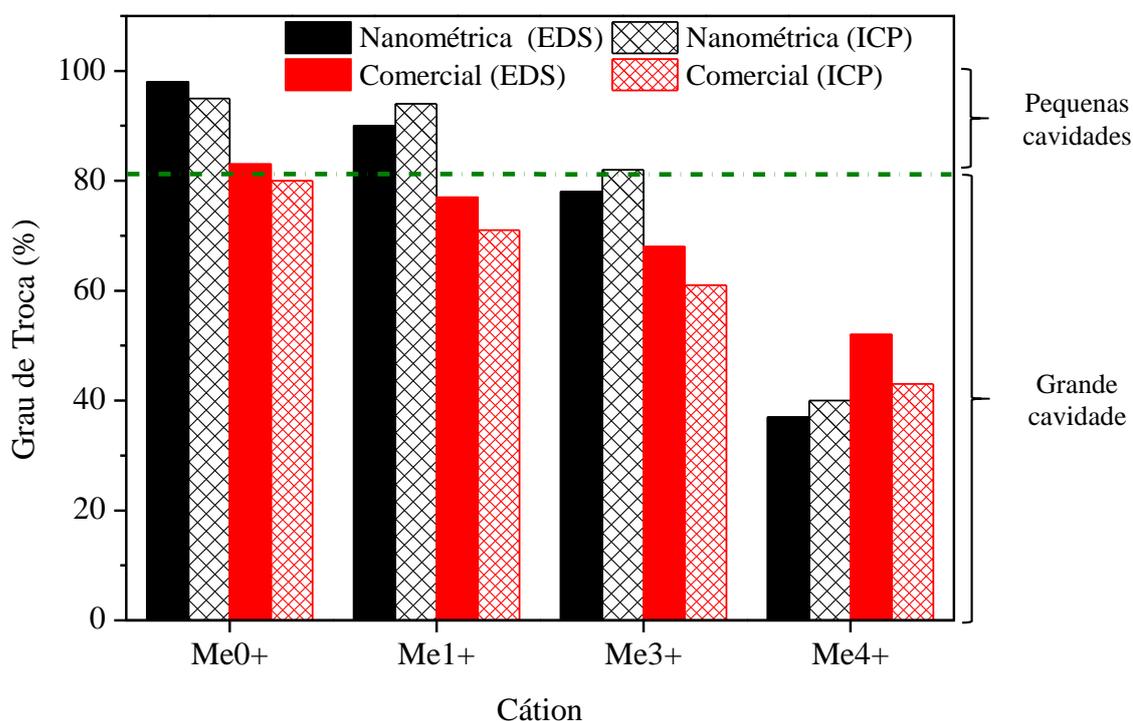


Através desta prévia comparação, observa-se que embora se trate de duas zeólitas FAU do tipo X, ou seja, que possuem a mesma estrutura e razão Si/Al. Estes materiais diferem completamente em suas outras propriedades, tendo como principal diferença a dimensão dos cristais. Portanto, uma melhor compreensão da influência do tamanho dos cristais torna-se necessário quando estes materiais são aplicados à catálise básica.

#### 4.2.2 Troca Iônica

Através da análise química dos catalisadores (obtida pelas técnicas de ICP-OES e EDS) e do emprego da Equação 18, obteve-se os valores de porcentagem do máximo grau de troca iônica (GT) (determinados por três trocas iônicas consecutivas de uma solução concentrada do cátion orgânico trocador). A Figura 4.33 exhibe os respectivos graus de troca iônica apresentando pelas zeólitas nanométrica e a comercial, trocadas com os cátions amônio ( $\text{Me}_0^+$ ), monometilamônio ( $\text{Me}_1^+$ ), trimetilamônio ( $\text{Me}_3^+$ ) e tetrametilamônio ( $\text{Me}_4^+$ ).

**Figura 4.33** – Grau de troca iônica obtido pelas zeólitas nanométrica e comercial, trocadas com os cátions  $\text{Me}_0^+$ ,  $\text{Me}_1^+$ ,  $\text{Me}_3^+$  e  $\text{Me}_4^+$ , através das técnicas de EDS e ICP.

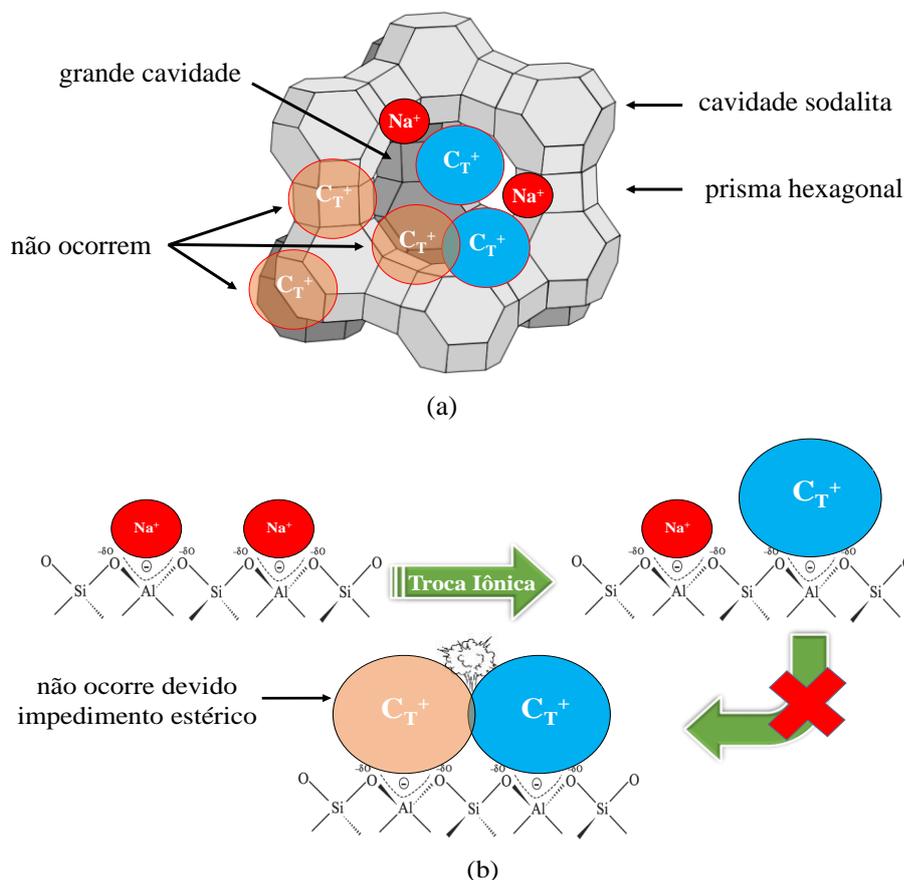


Constata-se que todos os cátions trocadores não foram capazes de substituir totalmente os cátions sódio presente inicialmente nas zeólitas. A ordem de seletividade apresentada pelas zeólitas foi:  $\text{Me}_0^+ > \text{Me}_1^+ > \text{Me}_3^+ > \text{Me}_4^+$ , mostrando concordância com os resultados reportados por outros pesquisadores<sup>(4,20)</sup>.

Comparando os graus de troca iônica calculados pelas técnicas de EDS e ICP, observa-se que os valores não apresentam significativas divergências. Desse modo, ambas as técnicas podem ser utilizadas para quantificar quimicamente as zeólitas que foram utilizadas. Para a continuidade do trabalho utilizou-se o valor de troca iônica referente a cada catalisador, como sendo a média aritmética entre os resultados das duas técnicas.

De acordo com a literatura<sup>(4,18,20,84,85)</sup>, impedimentos estéricos entre os cátions e as pequenas cavidades limitam a troca iônica na estrutura FAU, quando esta é realizada em temperaturas próximas a ambiente. Os impedimentos estéricos podem ser devido a inacessibilidade dos cátions trocadores aos sítios trocáveis situados nas cavidades sodalita e nos prismas hexagonais (Figura 4.34 - (a)), ou em função do aumento o raio iônico dos cátions trocadores, ou seja, a troca iônica passa a ser limitada pela curta distância entre os sítios trocáveis, dificultando a acomodação dos cátions, como é observado na Figura 4.33 - (b).

**Figura 4.34** – Impedimentos estéricos devido: (a) à inacessibilidade dos cátions trocadores às cavidades da faujasita; (b) à curta distância entre sítios vizinhos trocáveis. Os cátions trocadores ( $C_T^+$ ) são representados pelas esferas e quando estas apresentam-se transparentes as trocas não ocorrem.



O raio dos poros de entrada da cavidade sodalita e do prisma hexagonal é de aproximadamente 0,11 nm<sup>(24,29,31)</sup>, comparando este valor ao raio iônico (desidratado e hidratado) dos cátions trocadores<sup>(84)</sup> utilizados (Tabela 4.2), observa-se que os mesmos possuem dimensões superiores, assim o efeito peneira das zeólitas restringi a troca iônica aos sítios localizados na super-cavidade da zeólita. Na zeólita X os sítios localizados nas pequenas cavidades totalizam 19 %, ou seja, o procedimento de troca iônica é restringido ao valor máximo de 81 %<sup>(37)</sup>. Nas Figuras 4.33 e 4.35 este valor é representado pela linha tracejada.

Desse modo, o grau de troca iônica apresentado pela zeólita comercial encontra-se de acordo com a literatura<sup>(4,18,20,84,85)</sup>. Entretanto, na zeólita sintetizada constituída de cristais de 12 nm os graus de troca iônica obtidos foram superiores, com exceção ao cátion  $Me_4^+$ . Nesse caso, o valor apresentado é menor, evidenciando assim que os impedimentos estéricos em virtude da curta distância entre sítios vizinhos trocáveis prevalecem em ambas as zeólitas.

**Tabela 4.2** – Volume e raio iônico dos cátions sódio, amônio e metilamônio <sup>(84)</sup>.

Cátion	Volume cátion (nm <sup>3</sup> )	Raio iônico não hidratado (nm)	Raio iônico hidratado (nm)	Δ Raio <sup>a</sup>
Na <sup>+</sup>	(0,36 ± 5) x 10 <sup>-2</sup>	0,095	0,358	277%
Me <sub>0</sub> <sup>+</sup>	(1,36 ± 5) x 10 <sup>-2</sup>	0,148	0,331	124%
Me <sub>1</sub> <sup>+</sup>	(8,09 ± 5) x 10 <sup>-2</sup>	0,245	-	-
Me <sub>3</sub> <sup>+</sup>	(14,2 ± 5) x 10 <sup>-2</sup>	0,320	-	-
Me <sub>4</sub> <sup>+</sup>	(17,5 ± 5) x 10 <sup>-2</sup>	0,347	0,367	6%

a. Diferença percentual observada entre os raio dos cátions hidratado e não hidratado.

Porém, observa-se que a zeólita FAU nanométrica apresentou graus de troca superiores a restrição de 81 %, resultados estes não encontrados na literatura. Isto poderia ser atribuído a algum erro experimental na análise química realizada, entretanto, duas técnicas analíticas foram utilizadas e os resultados mantiveram-se semelhantes. Com base no volume dos cátions (Tabela 4.3) e no volume de microporos disponível, observa-se que a zeólita nanométrica conseguiria obter graus de troca superiores apenas para o cátion Me<sub>0</sub><sup>+</sup>, em virtude da sua baixa microporosidade, em relação aos demais cátions não poderia apresentar valores de troca acima de 27%.

**Tabela 4.3** – Estimativa do volume ocupado pelos cátions e do máximo percentual de troca iônica apresentado pelas zeólitas nanométrica e comercial.

Cátion	Volume ocupado pelo cátion (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	% de troca esperado <sup>b</sup>		% de troca observado <sup>c</sup>	
		Nanométrica	Comercial	Nanométrica	Comercial
Me <sub>0</sub> <sup>+</sup>	0,050	81	81	97	81
Me <sub>1</sub> <sup>+</sup>	0,299	27	71	92	74
Me <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,526	15	41	80	65
Me <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,648	13	33	39	47

a. Volume ocupado pelo cátion (V<sub>OC</sub>) considerando-se 100 % de troca iônica → V<sub>OC</sub> = η\*V<sub>C</sub> (V<sub>C</sub> = Tabela 4.2) (η = n° de sítios trocáveis na grande cavidade / g → 4,57 x 10<sup>21</sup> \* 0,81 → Ref.<sup>(84)</sup>).

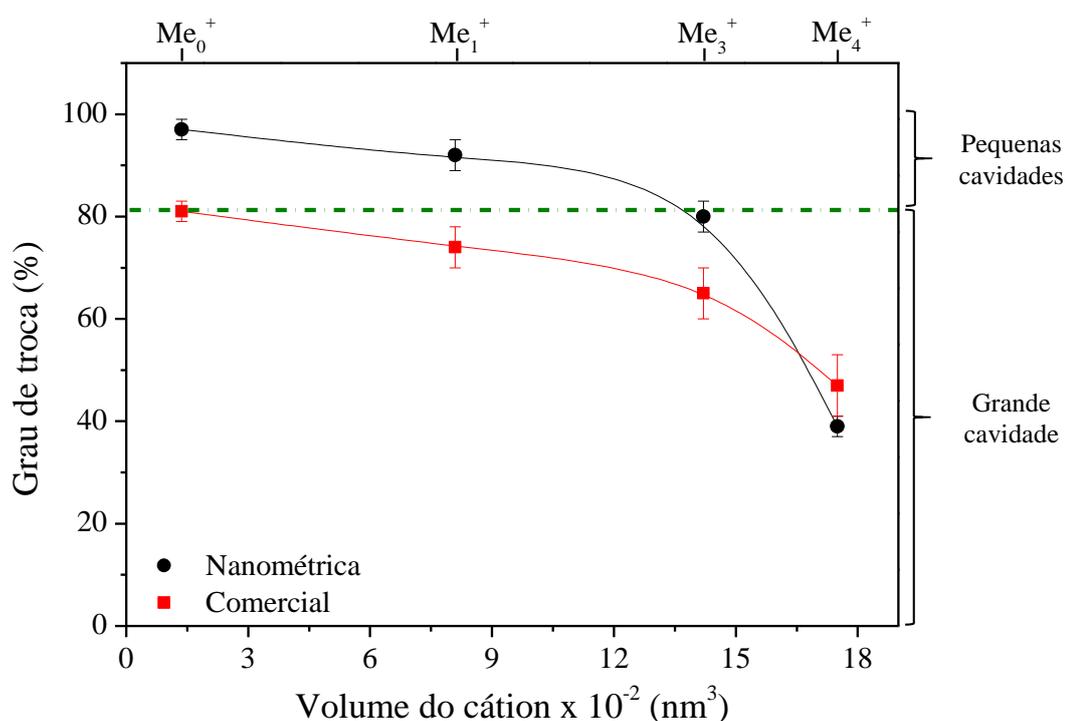
b. Considerando-se o volume de microporos (V<sub>micro</sub>) das zeólitas nanométrica e comercial igual a 0,081 e 0,299 cm<sup>3</sup>/g, respectivamente. % troca esperado = (V<sub>micro</sub> / V<sub>OC</sub>)\* 100

c. Grau de troca iônica obtido por ICP.

Desse modo, uma hipótese que surge pode estar fundamentada com base nos resultados exibidos anteriormente no item 4.2.1, no qual a amostra nanométrica apresentou baixa cristalinidade e microporosidade relativa, demonstrando ser um material ainda em processo de formação. Assim, sugere-se que as pequenas cavidades que restringem a troca iônica não estejam completamente formadas, fator este que possibilitaria que os cátions trocadores consigam substituir os sódios presente nas mesmas.

A Figura 4.35 exibe a curva do comportamento do grau de troca iônica em função do volume do cátion trocador <sup>(84)</sup> para as zeólitas comercial e nanométrica. Observa-se um perfil similar de redução do grau de troca à medida que o cátion torna-se mais volumoso, porém, para os cátions  $Me_0^+$  e  $Me_1^+$ , existe uma diferença média entre os valores de troca obtidos em torno de 17 %. Reforçando assim a hipótese de que a zeólita nanométrica confere uma maior acessibilidade aos cátions trocadores, e por sua vez, possibilita que estes consigam substituir os cátions sódio que encontram-se inacessíveis na zeólita comercial micrométrica. Esta diferença no grau de troca é mantida para o cátion  $Me_3^+$  e deixa de existir para o cátion mais volumoso  $Me_4^+$ . Sugerindo assim, que os efeitos estéricos entre os sítios vizinhos tornam-se mais significativos e predominantes, independentemente do tamanho do cristal zeolítico.

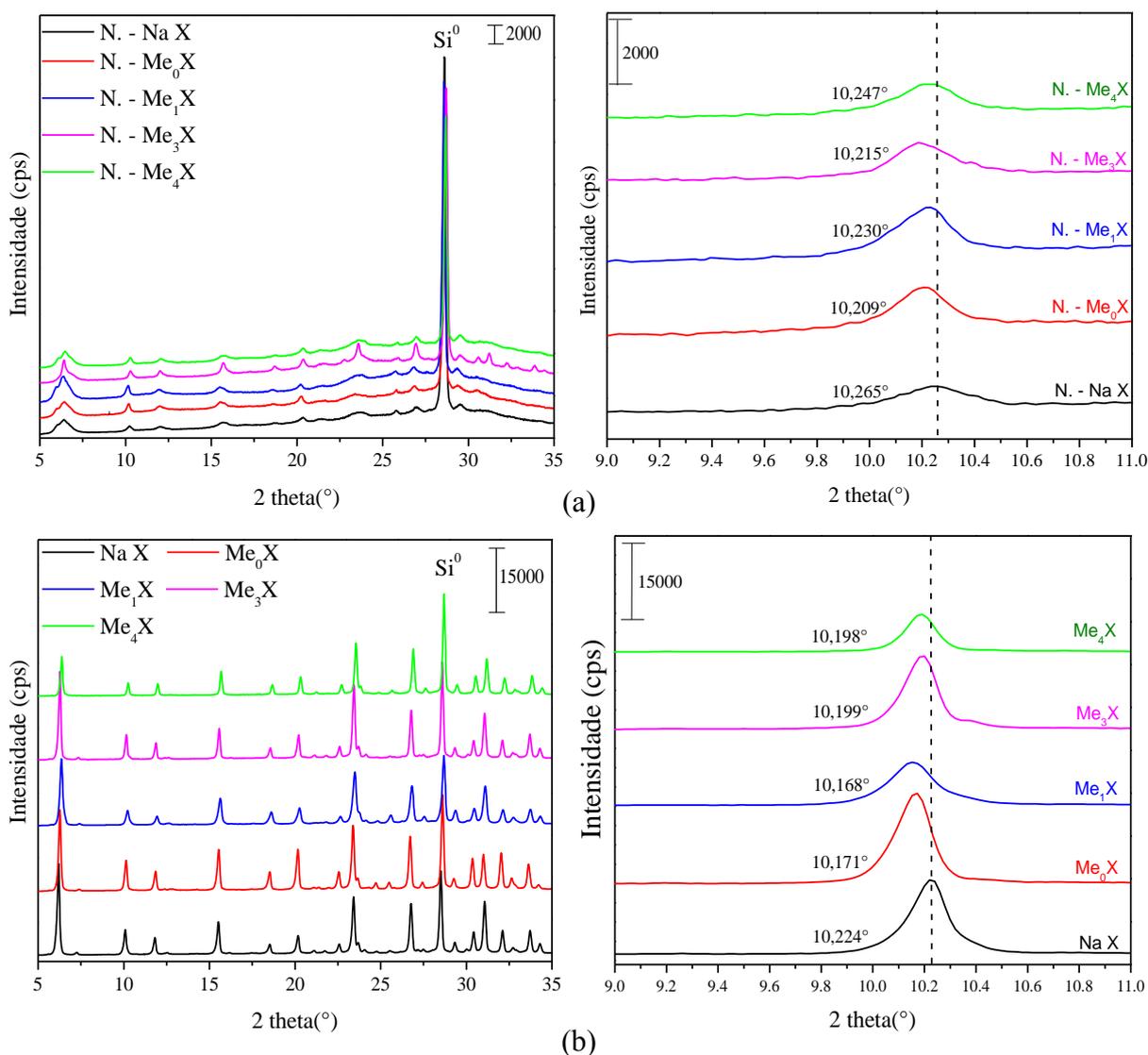
**Figura 4.35** – Grau de troca iônica em função do volume dos cátions amônio e metilamônio <sup>(84)</sup> para as amostras nanométrica e comercial.



### 4.2.3 Parâmetro de célula unitária

A Figura 4.36 apresenta os difratogramas de raios X das zeólitas nanométrica e comercial na forma sódica e contendo cátions orgânicos. Na Tabela 4.4 são exibidos os valores dos ângulos de difração  $2\theta$  dos planos de reflexão utilizados para o cálculo dos parâmetros de célula unitária ( $a_0$ ) de cada amostra. As posições dos picos dos difratogramas, foram corrigidas utilizando-se como referência a posição do padrão  $\text{Si}^0$  misturado fisicamente as amostras. No APÊNDICE C, encontra-se o ajuste matemático realizado para a determinação do parâmetro  $a_0$  das amostras na forma sódica e contendo cátions de amônio e metilamônio.

**Figura 4.36** – Difratogramas de raios X,  $2\theta$  de 5 a  $35^\circ$  e  $2\theta$  ampliado de  $9$  a  $11^\circ$  das zeólitas nanométrica (a) e comercial (b) na forma sódica e trocadas com cátions de amônio e metilamônio.



**Tabela 4.4** – Ângulos  $2\theta$  dos difratogramas e o valor de  $a_0$  calculado para as zeólitas nanométrica e comercial na forma sódica e trocadas com cátions de amônio e metilamônio.

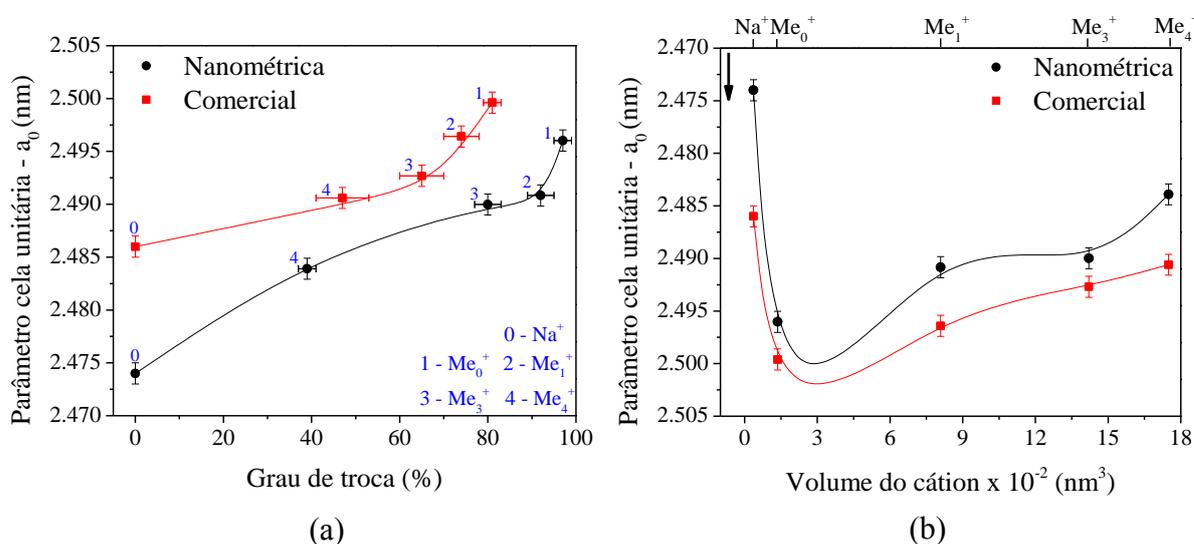
	(h k l)			$2\theta$				
				N. - Na X	N. - Me <sub>0</sub> X	N. - Me <sub>1</sub> X	N. - Me <sub>3</sub> X	N. - Me <sub>4</sub> X
Zeólita nanométrica	2	2	0	10,265	10,209	10,230	10,215	10,247
	3	1	1	12,031	12,012	12,021	11,937	11,983
	3	3	1	15,686	15,532	15,550	15,639	15,623
	4	4	0	20,419	20,276	20,303	20,275	20,351
	5	3	3	23,717	23,342	23,457	23,528	23,568
	6	4	2	27,007	26,863	26,882	26,852	26,921
	<b><math>a_0</math> (nm)</b>				<b>2,474</b>	<b>2,496</b>	<b>2,491</b>	<b>2,490</b>
<b><math>\Delta a_0</math> (nm)<sup>a</sup></b>				-----	<b>0,022</b>	<b>0,017</b>	<b>0,016</b>	<b>0,010</b>
	(h k l)			$2\theta$				
				Na X	Me <sub>0</sub> X	Me <sub>1</sub> X	Me <sub>3</sub> X	Me <sub>4</sub> X
Zeólita comercial	2	2	0	10,224	10,171	10,168	10,199	10,198
	3	1	1	11,960	11,924	11,898	11,932	11,931
	3	3	1	15,672	15,586	15,594	15,632	15,636
	4	4	0	20,316	20,206	20,223	20,262	20,274
	5	3	3	23,558	23,428	23,446	23,488	23,504
	6	4	2	26,906	26,759	26,782	26,831	26,849
	<b><math>a_0</math> (nm)</b>				<b>2,486</b>	<b>2,500</b>	<b>2,496</b>	<b>2,493</b>
<b><math>\Delta a_0</math> (nm)<sup>a</sup></b>				-----	<b>0,014</b>	<b>0,011</b>	<b>0,007</b>	<b>0,005</b>

a. Diferença observada do parâmetro  $a_0$  entre a zeólita na forma sódica e a contendo cátion orgânico.

Os difratogramas de raios X apresentados por todas as amostras após o procedimento de troca iônica confirmaram a manutenção da estrutura faujasita. Assim, comparando os valores dos ângulos  $2\theta$  de difração dos planos cristalinos das zeólitas nanométrica e comercial na forma sódica com os das amostras trocadas, observa-se que em sua maioria todos ângulos deslocaram-se para ângulos menores. Tal deslocamento indica que o parâmetro de cela unitária das zeólitas variou ao trocar os cátions  $\text{Na}^+$  pelos cátions de amônio e metilamônio. Esta variação ocorre pois os cátions trocadores provocam variações no comprimento dos ângulos das ligações Si-O e Al-O e, conseqüentemente, os parâmetros de cela também sofrem alterações.

Como observado na tabela acima os valores de  $a_0$  reportados pelas zeólitas nanométrica e comercial contendo diferentes cátions orgânicos foram sempre superiores aos seus análogos na forma sódica. Desse modo, estabelece-se uma concordância com os relatos encontrados na literatura <sup>(18,20)</sup>. A seguir são apresentados os valores do parâmetro de cela unitária em função do grau de troca iônica (Figura 4.37 – (a)) e do volume dos cátions trocadores (Figura 4.37 – (b)).

**Figura 4.37** – Parâmetro de cela unitária apresentando pelas zeólitas nanométrica e comercial em função: do grau de troca iônica (a) e do volume dos cátions orgânicos (b).



Em relação ao grau de troca iônica as zeólitas nanométrica e comercial apresentam uma correlação similar, definida pelo aumento do parâmetro de cela em função do grau de troca iônica. Além disso, os valores de  $a_0$  das amostras preparadas com a zeólita comercial são relativamente superiores ( $\sim 0,01$  nm) que aquelas preparadas com a zeólita nanométrica.

A presença dos cátions  $Me_0^+$  e  $Me_1^+$  aumenta o parâmetro de cela nas amostras comercial e nanométrica em média 0,012 e 0,02 nm, respectivamente. Este valor superior de 0,008 nm referente a expansão da cela unitária apresentado, pode ser associado devido a amostra nanométrica possuir maior quantidade de cátions  $Me_0^+$  e  $Me_1^+$  em sua estrutura após a troca iônica. Como apresentado anteriormente no item 4.2.2, a amostra com cristais de 12 nm possui em média 17 % mais cátions  $Me_0^+$  e  $Me_1^+$  em sua estrutura do que a amostra comercial. Portanto, a cela unitária deve expandir mais para acomodar uma maior quantidade de cátions em seu interior.

As zeólitas apresentaram também um perfil semelhante referente ao parâmetro de cela unitária em função do volume do cátion, caracterizado pela variação do parâmetro  $a_0$  em função do aumento do volume dos cátions trocadores, entretanto, não foi possível estabelecer uma correlação analisando somente os valores de  $a_0$  em função do volume dos cátions.

Assim, o parâmetro de cela unitária depende tanto do grau de troca iônica como também do volume do cátion. Cita-se como exemplo, o cátion  $Me_3^+$  que embora possua um menor raio iônico que o cátion  $Me_4^+$ , exerceu uma maior influência sobre o parâmetro de cela, devido ao seu grau de troca ser o dobro em relação ao cátion  $Me_4^+$  na zeólita nanométrica (GT = 80 e 39 % para  $Me_3^+$  e  $Me_4^+$ , respectivamente) e 40 % maior na zeólita comercial (GT = 65 e 47 % para  $Me_3^+$  e  $Me_4^+$ , respectivamente). O maior grau de troca iônica da zeólita nanométrica contendo o cátion  $Me_3^+$ , explica o fato da expansão de 0,016 nm da cela unitária ser superior ao valor de 0,007 nm exibido pela zeólita comercial. Como mencionado anteriormente, o grau da troca iônica inferior do cátion  $Me_4^+$  é devido a impedimentos estéricos que restringe o procedimento de troca iônica e, conseqüentemente, também limitaram a expansão da cela unitária.

#### 4.2.4 Termogravimetria

Na Figura 4.38 são apresentados os termogramas e suas respectivas derivadas em relação as zeólitas nanométrica e comercial trocadas com cátions orgânicos. Os gráficos podem ser divididos em três regiões de variação de massa:

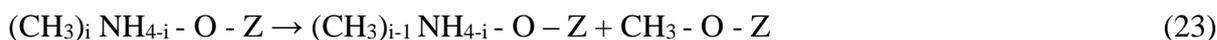
**Região I** na faixa entre 25 e 200 °C correspondente a dessorção da água fisissorvida, observa-se que a faixa de temperatura na qual a dessorção ocorre sofreu modificações em relação as zeólitas na forma sódica. As máximas taxas de dessorção foram sempre inferiores na zeólita nanométrica, com exceção para o cátion  $Me_1^+$  que apresentou uma temperatura de dessorção inferior de 15 °C na zeólita comercial.

**Região II** corresponde à reação de decomposição dos cátions  $Me_i^+$ , compreendendo a faixa de temperatura entre 200 e 550 °C. Nesta faixa de temperatura os picos com as taxas máximas de decomposição apresentaram-se melhores definidos na zeólita comercial. Na zeólita nanométrica os picos são mais alargados, sugerindo que o processo de decomposição dos cátions neste tipo de material não apresente fortes limitações difusionais. Pois, ao analisar-se

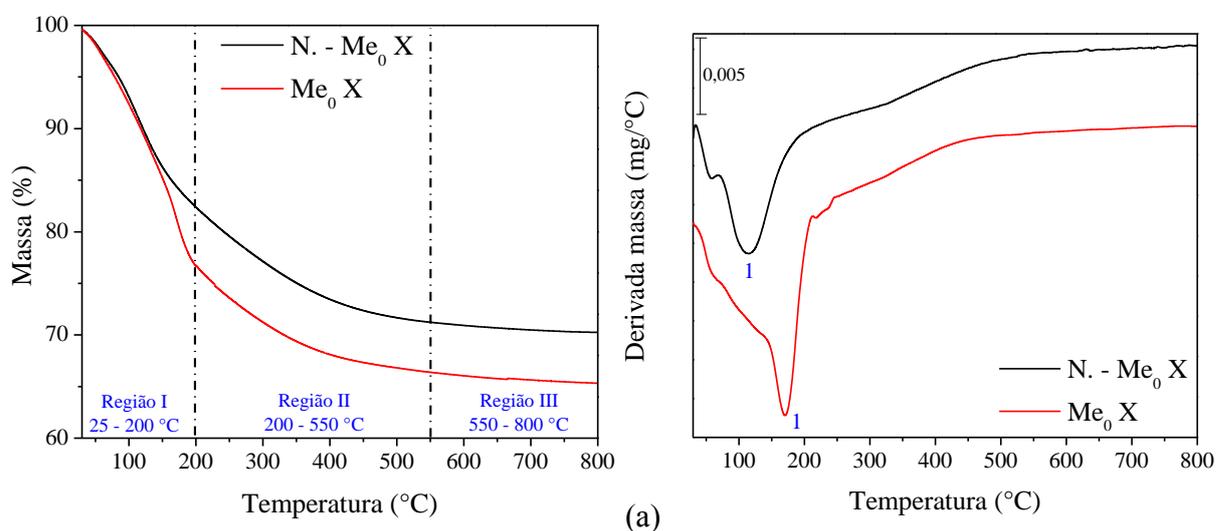
as derivadas dos termogramas visualiza-se uma região de decomposição constante dos cátions, tornando-se difícil determinar a taxa máxima na qual a decomposição do cátion ocorreu.

**Região III** acima de 550°C ocorre perda de massa devido a desidroxilação, a hidroxila é formada pelo próton resultante da decomposição dos cátions de metilamônio. Na zeólita X, tanto a dessorção de água como a decomposição do cátion e a desidroxilação podem ocorrer simultaneamente na mesma faixa de temperatura, mascarando desse modo os picos da desidroxilação <sup>(98,99)</sup>.

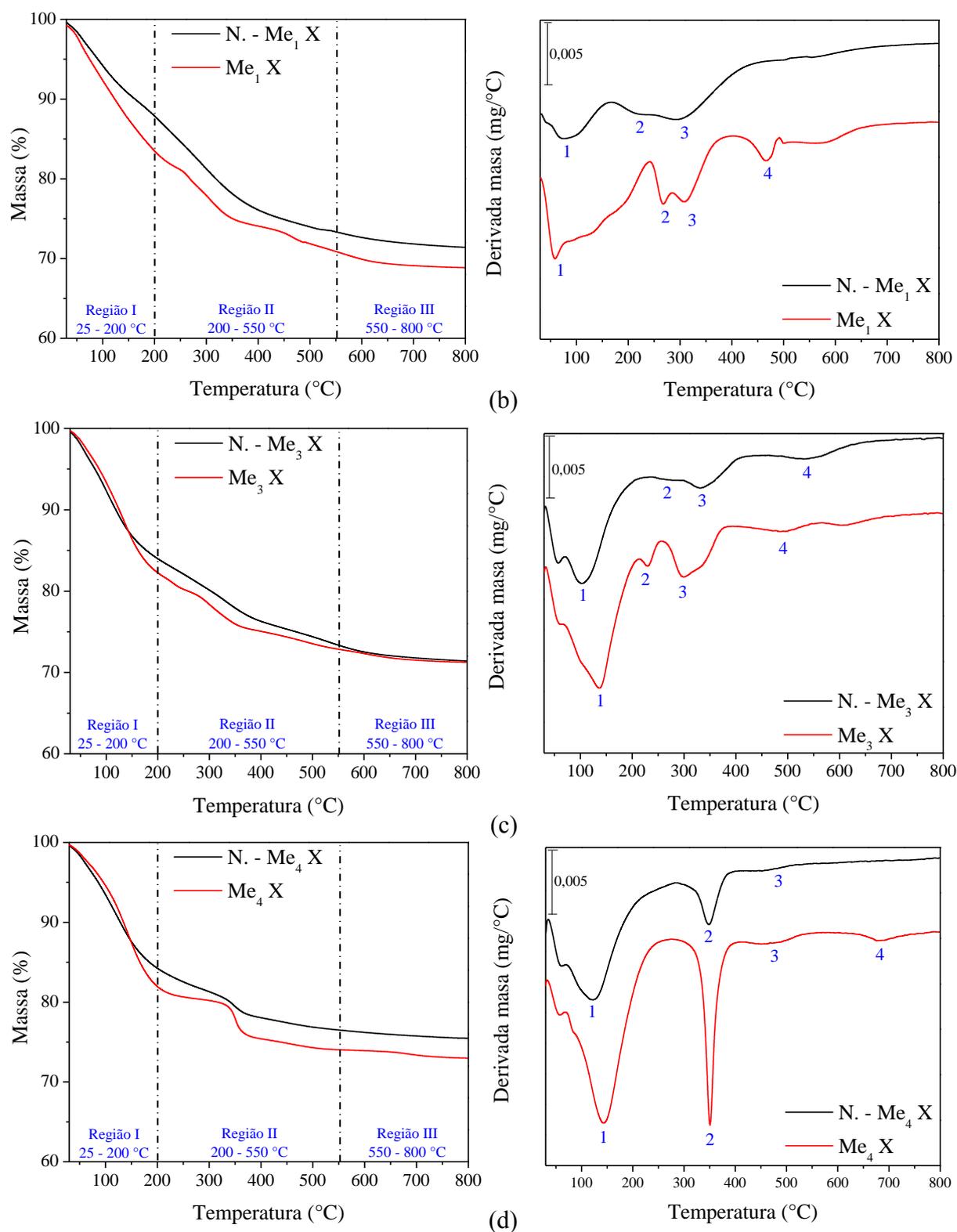
São visualizados 4 picos principais numerados de 1 a 4 na derivada dos termogramas, sugere-se que tais picos correspondem as reações de dessorção da água (1), decomposição do cátion (2 e 3) e desidroxilação (4). Propõe-se que a decomposição dos cátions de metilamônio ocorra em 3 etapas <sup>(100)</sup>:



**Figura 4.38** – Termogramas e as derivadas apresentadas pela zeólitas nanométrica e comercial trocadas com cátions: Me<sub>0</sub><sup>+</sup> (a), Me<sub>1</sub><sup>+</sup>(b), Me<sub>3</sub><sup>+</sup>(c) e Me<sub>4</sub><sup>+</sup> (d).



**Figura 4.38** – Termogramas e as derivadas apresentadas pela zeólitas nanométrica e comercial trocadas com cátions:  $Me_0^+$  (a),  $Me_1^+$ (b),  $Me_3^+$ (c) e  $Me_4^+$  (d) (continuação).



Se a decomposição dos cátions ocorresse pelo mecanismo proposto acima, a perda de massa durante a reação (Equação 24) deveria diminuir como aumento do volume do cátion,

como foi observado para o grau de troca iônica. Entretanto isto não foi observado em alguns trabalhos da literatura <sup>(4,71)</sup>, nos quais os autores ao utilizarem a zeólita Y contendo os mesmos cátions de metilamônio utilizados no presente trabalho, evidenciaram um aumento da perda de massa na região entre 440 e 550°C em virtude do aumento do volume do cátion trocador. Indicando que outras reações desconhecidas não foram consideradas pelos pesquisadores e que estas devem estar ocorrendo também durante a decomposição dos cátions orgânicos. Além disso, a formação do radical  $\text{CH}_2\bullet$  é questionável em função da sua baixa estabilidade.

Nas derivadas dos termogramas observa-se que os catalisadores contendo os cátions simétricos  $\text{Me}_0^+$  e  $\text{Me}_4^+$  apresentaram perfil semelhante. Para o cátion  $\text{Me}_4^+$  a máxima taxa de decomposição do cátion ocorreu em aproximadamente 350 °C em ambas as zeólitas. Em relação ao  $\text{Me}_0^+$ , a temperatura de dessorção de água difere consideravelmente, pois o catalisador N. -  $\text{Me}_0\text{X}$  apresenta taxa de dessorção de 115 °C, enquanto o catalisador  $\text{Me}_0\text{X}$  possui taxa de 170 °C.

Para os cátions assimétricos  $\text{Me}_1^+$  e  $\text{Me}_3^+$  comportamentos diferentes foram observados na análise da derivada dos termogramas. Em relação ao  $\text{Me}_3^+$  existe uma equivalência no que se refere ao perfil da curva de dessorção de água com uma diferença de 30°C na taxa máxima de dessorção, no que se diz respeito a decomposição do cátion um perfil completamente distinto da zeólita nanométrica em relação a comercial foi observado. Os catalisadores contendo o cátion  $\text{Me}_1^+$  possuem comportamentos divergentes, nos quais foi impossível estabelecer uma equivalência entre as zeólitas mediante a análise das derivadas dos termogramas.

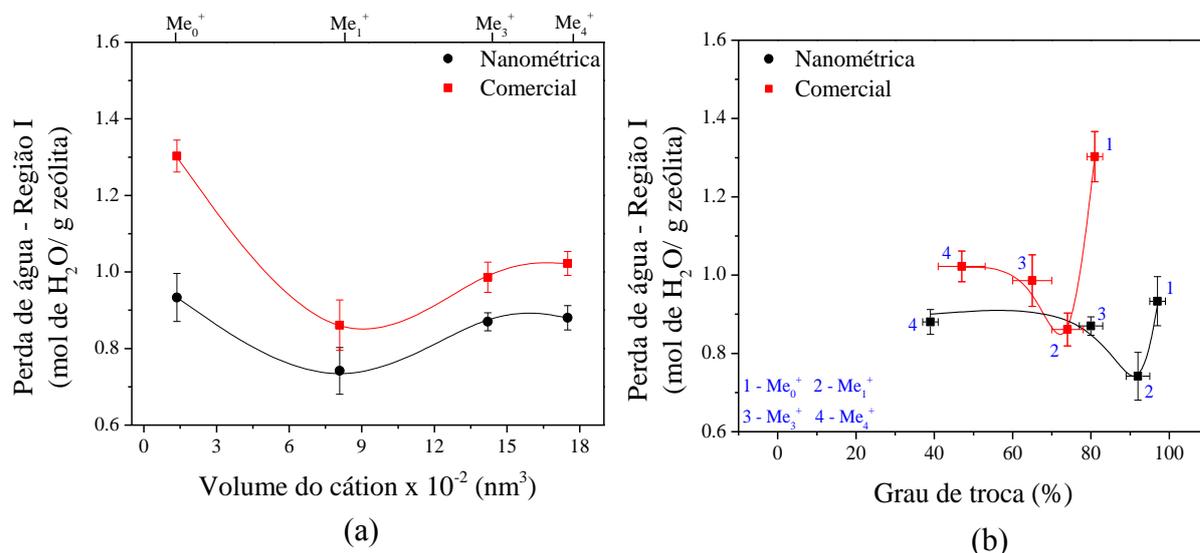
A Figura 4.39 exhibe os resultados referente a perda de água em função do volume do cátion trocador na faixa de temperatura entre 25 e 200°C (Região I). A fim de estabelecer uma relação da quantidade de água e cátion orgânico na estrutura das zeólitas, as massas referentes as perdas foram expressas em mols.

Como visto na Tabela 4.2, o grau de hidratação dos cátions diminui em função do aumento do seu volume, sendo assim, a hidrofobicidade dos cátions aumenta em função do seu volume, contribuindo para que menores quantidades de água esteja presente nas cavidades das zeólitas <sup>(84)</sup>. Desta forma, uma queda significativa é exibida referente a perda de água entre os cátions  $\text{Me}_0^+$  e  $\text{Me}_1^+$  em função do aumento do volume do cátion trocador, entretanto, para os cátions  $\text{Me}_3^+$  e  $\text{Me}_4^+$  não existem grandes diferenciações em relação a perda molar de água.

As amostras com cristais em torno de 12 nm apresentaram uma menor quantidade de água independente do cátion trocador, entretanto, um perfil similar pode ser observado entre as amostras comercial e nanométrica. Este fato deve-se ao já descrito anteriormente, no qual a

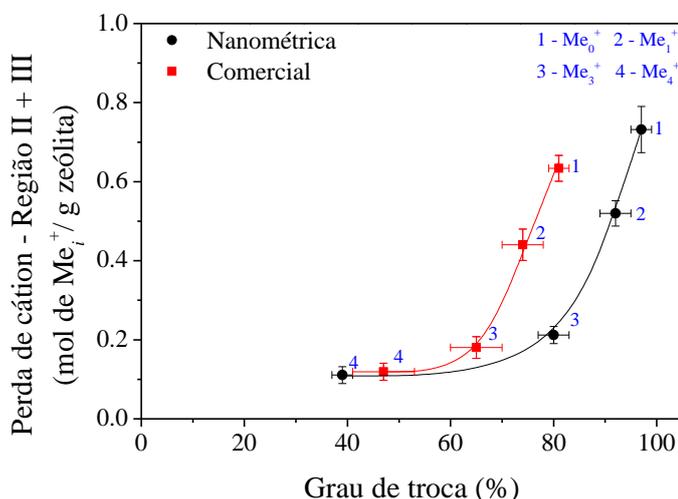
zeólita nanométrica possui um menor volume de microporos e, conseqüentemente, uma menor quantidade de água fisissorvida encontra-se em sua estrutura.

**Figura 4.39** – Perda molar de água em função: do volume dos cátions trocadores (a) e do grau de troca iônica (b).



A Figura 4.40 refere-se a perda molar dos cátions orgânicos na faixa de temperatura de 200 a 800°C (Região II + III). A zeólita nanométrica apresentou uma maior perda em comparação a amostra comercial para todos os cátions utilizados, excetuando-se ao cátion Me<sub>4</sub><sup>+</sup>. Assim, estabelece-se uma importante correlação com os resultados do item 4.2.2, referentes ao grau de troca iônica obtido através da análise química. Pois, ao analisar a Tabela 4.5 observa-se que as diferença percentuais referente a perda molar dos cátions encontradas entre as zeólitas nanométrica e comercial são semelhantes aos valores expressos através do grau de troca iônica.

**Figura 4.40** – Perda molar dos cátions orgânicos.



**Tabela 4.5** – Diferença percentual observada entre as amostras nanométrica e comercial através da perda molar dos cátions  $Me_i^+$ .

Cátion	Perda Molar do Cátion (mol $Me_i^+$ / g zeólita)			Grau de Troca Iônica		
	Nanométrica	Comercial	$\Delta$ Perda molar <sup>a</sup>	Nanométrica	Comercial	$\Delta$ Troca Iônica <sup>b</sup>
$Me_0^+$	0,73	0,63	15%	97%	81%	16%
$Me_1^+$	0,52	0,44	18%	92%	74%	18%
$Me_3^+$	0,21	0,18	18%	80%	65%	15%
$Me_4^+$	0,11	0,12	-7%	40%	47%	-7%

a. Diferença percentual referente a perda molar dos cátions  $Me_i^+$  observada entre as zeólitas nanométrica e comercial.

b. Diferença observada entre os graus de troca iônica apresentado pelas zeólitas nanométrica e comercial.

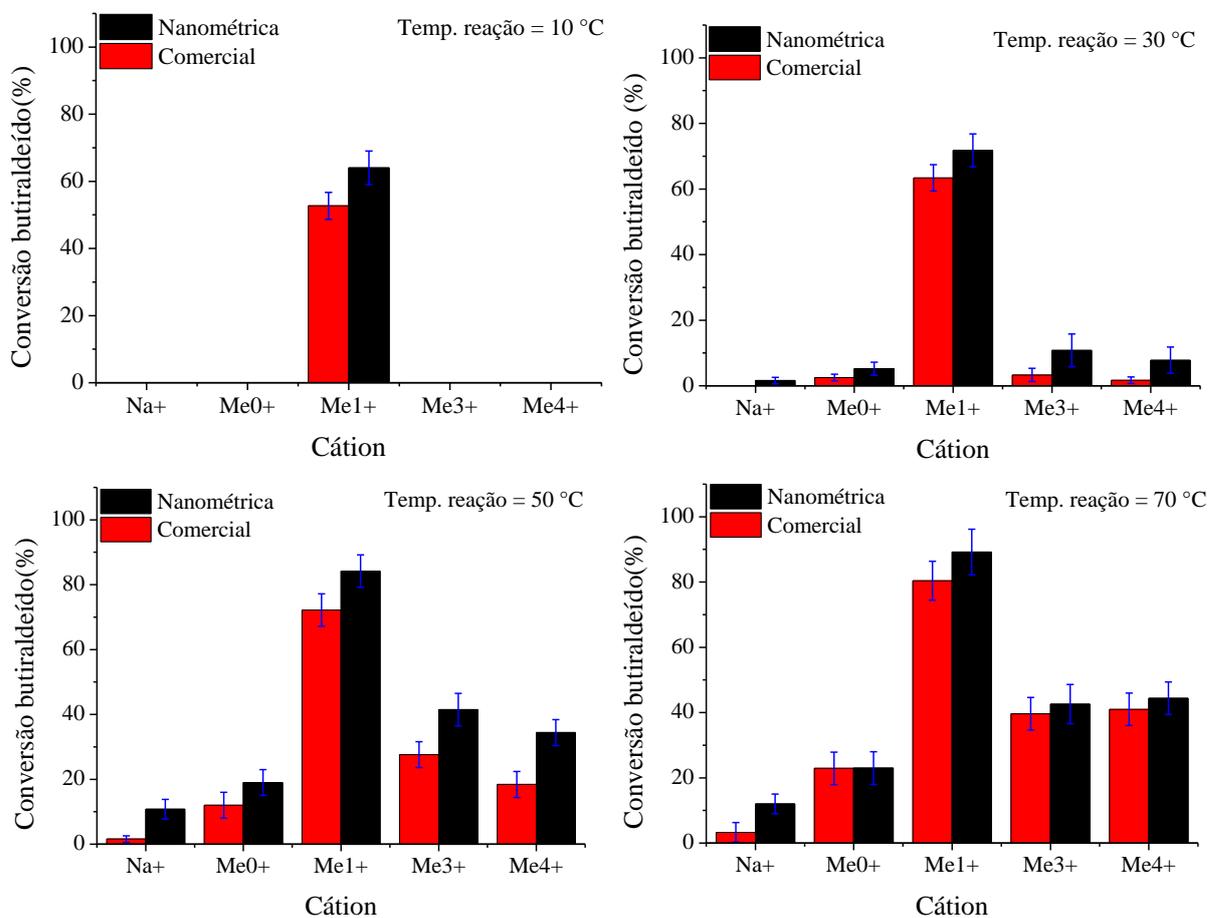
Portanto, diante de tais resultados confirma-se que a zeólita nanométrica em virtude do menor tamanho de seus cristais e da sua baixa microporosidade e cristalinidade, conseguiu trocar até mesmo os cátions sódios situados nas pequenas cavidades, permitindo graus de troca iônica superiores a 81 % fossem alcançados, resultados estes não encontrados na literatura.

#### 4.2.5 Avaliação Catalítica

A reação de condensação de Knoevenagel foi uma excelente escolha como reação modelo para a avaliação catalítica dos materiais, pois não foi evidenciada a formação de subprodutos na análise dos cromatogramas, possibilitando assim uma adequada verificação da basicidade dos catalisadores.

A Figura 4.41 mostra a conversão em função do cátion trocador para as zeólitas comercial e nanométrica trocadas com cátions orgânicos de amônio e metilamônio, na condensação de Knoevenagel do butiraldeído com o cianoacetato de etila em temperaturas de 10, 30, 50 e 70 °C. Maiores temperaturas não foram empregadas devido ao baixo ponto de ebulição do butiraldeído (74 °C).

**Figura 4.41** – Conversão do butiraldeído em função do cátion sob diferentes temperaturas de reação, para as zeólitas comercial e nanométrica trocadas com  $\text{Me}_0^+$ ,  $\text{Me}_1^+$ ,  $\text{Me}_3^+$  e  $\text{Me}_4^+$ .



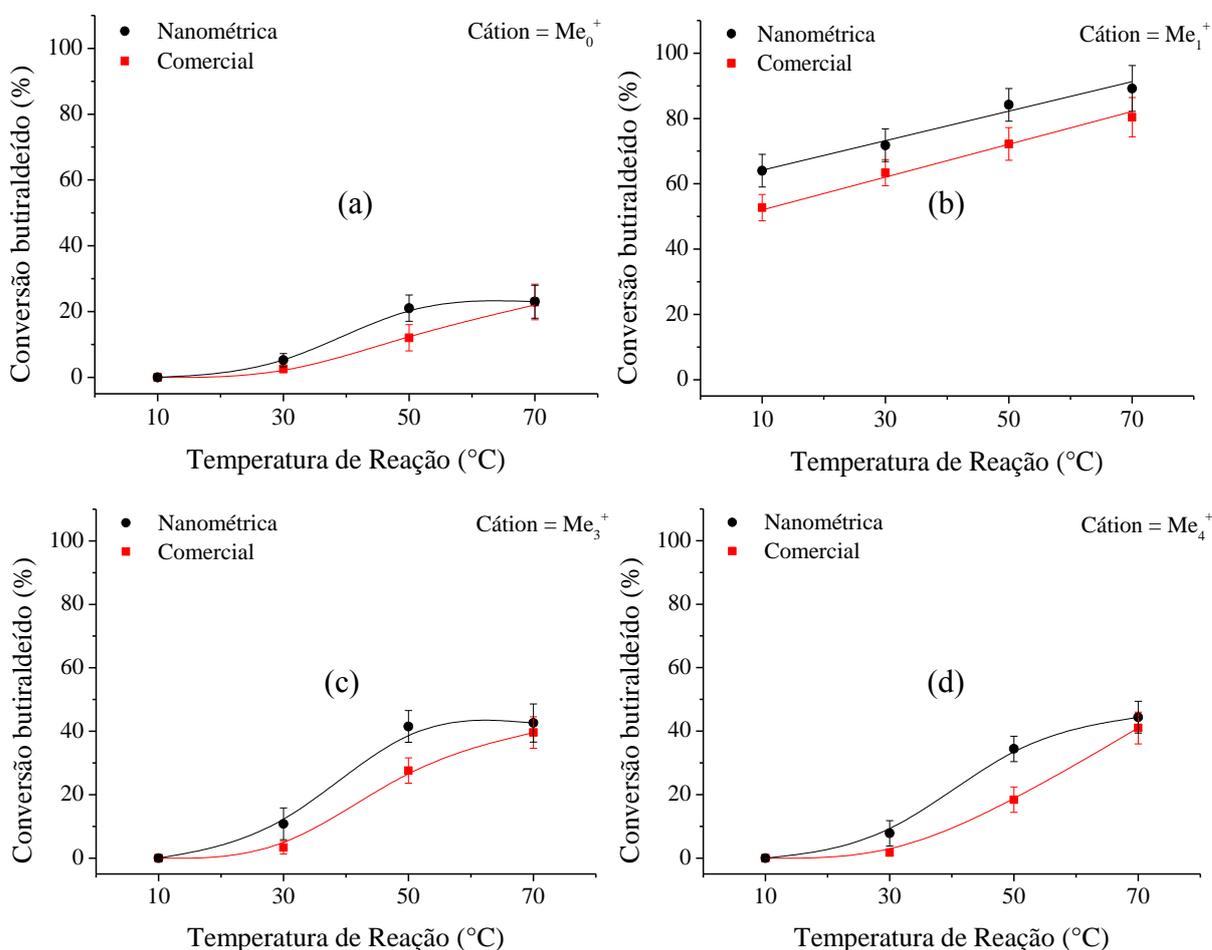
É possível observar mediante aos resultados catalíticos da conversão do butiraldeído, que a redução do tamanho dos cristais promoveu aumento na atividade dos catalisadores. Pois, independente do cátion trocador e da temperatura na qual a condensação de Knoevenagel ocorreu (exceto 70 °C), as maiores conversões alcançadas são sempre atribuídas à zeólita sintetizada no presente trabalho, a qual possui cristais em torno de 12 nm. Assim sendo, os menores tamanhos de cristalitos e a maior área externa possibilitaram uma maior acessibilidade aos sítios catalíticos em função da melhor difusão dos reagentes e produtos pelos poros da zeólita.

A ordem de conversão do butiraldeído apresentada por ambos catalisadores empregados na reação foi:  $\text{Na}^+ < \text{Me}_0^+ < \text{Me}_4^+ < \text{Me}_3^+ < \text{Me}_1^+$ . A conversão aumenta com o volume do cátion trocador, passando por um máximo pelo monometilamônio que apresenta conversões de 80 % para a zeólita comercial e 90 % para a nanométrica na temperatura de reação de 70°C, mas diminui ao se passar para o cátion trimetilamônio e mais ainda para o tetrametilamônio. Almeida et al. (2012)<sup>(4,20,71)</sup> atribuíram essa passagem por um máximo de

conversão ao se aumentar o raio do cátion, ao fato da zeólita X possuir alto teor de alumínio na rede e, conseqüentemente, maior quantidade de cátions de compensação. Desse modo, ao se aumentar o raio do cátion, eles passam a dificultar a entrada dos reagentes restringindo o acesso aos sítios catalíticos.

A reação foi testada em diversas temperaturas, com o objetivo de verificar sua influência no meio reacional. As conversões do butiraldeído em função da temperatura de reação para as zeólitas comercial e nanométrica contendo cátions orgânicos encontram-se na Figura 4.42.

**Figura 4.42** – Conversão do butiraldeído em função da temperatura de reação, para as amostras nanométrica e comercial contendo cátions de  $\text{Me}_0^+$  (a),  $\text{Me}_1^+$  (b),  $\text{Me}_3^+$  (c) e  $\text{Me}_4^+$  (d).



O aumento na temperatura de reação contribui positivamente para a obtenção de maiores conversões. Com exceção das zeólitas contendo o cátion  $\text{Me}_1^+$ , que apresentaram uma tendência linear de conversão em função do aumento de temperatura, os demais catalisadores apresentaram perfis similares. Analisando as zeólitas nanométrica e comercial contendo os

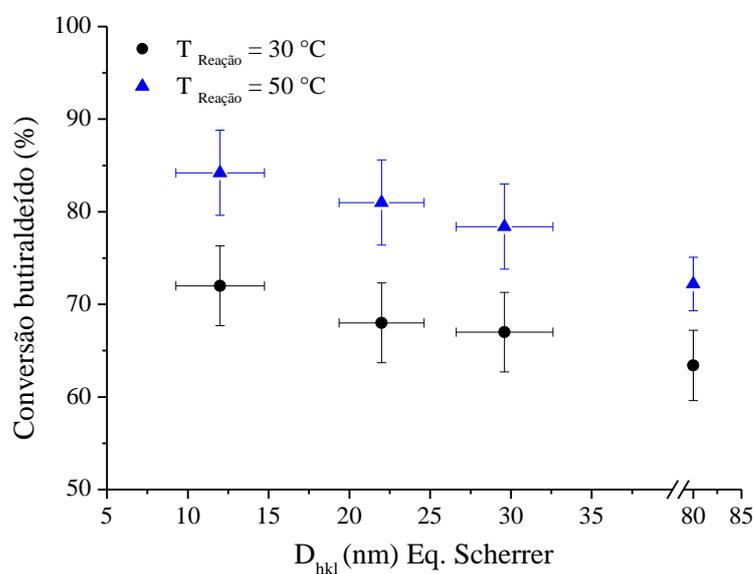
cátions  $\text{Me}_0^+$ ,  $\text{Me}_3^+$  e  $\text{Me}_4^+$  observa-se uma estabilização referente a conversão do butiraldeído na temperatura de reação mais elevada de 70 °C.

Portanto, ao se trabalhar em temperaturas de reação mais elevadas os efeitos de redução dos cristais tornam-se menos evidente nas zeólitas contendo os respectivos cátions. Em relação ao cátion  $\text{Me}_1^+$ , a zeólita nanométrica atingiu a conversão de 83% na temperatura de reação de 50°C, enquanto o catalisador comercial  $\text{Me}_1 \text{ X}$  apresentou este valor somente em 70°C, para a mesma temperatura a amostra N. –  $\text{Me}_1 \text{ X}$  reportou uma conversão de aproximadamente 90 %. Demonstrando assim, que a zeólita com cristais menores contendo o cátion  $\text{Me}_1^+$  é o catalisador que apresenta o melhor potencial catalítico.

Com o objetivo de verificar ainda mais a influência do tamanho dos cristais e após a verificação que as melhores conversões são obtidas com o cátion monometilamônio, escolheu-se duas amostras sintetizadas anteriormente (proveniente da série de amostras envelhecidas a 60°C por 48 e 72 h, sem tratamento hidrotérmico) para realizar o procedimento de troca iônica com o cátion  $\text{Me}_1^+$ , sendo estes materiais constituídos de cristais com dimensões de aproximadamente 22 e 30 nm.

A Figura 4.43 exibe um gráfico de comparação das conversões do butiraldeído na condensação de Knoevenagel em função do diâmetro médio dos cristais. Nesse estudo foram empregadas duas temperaturas de reação e os catalisadores N. –  $\text{Me}_1 \text{ X}$  (zeólita com cristais de 12 nm) e  $\text{Me}_1 \text{ X}$  (zeólita comercial) foram incorporados na avaliação.

**Figura 4.43** – Conversão do butiraldeído em função do diâmetro médio dos cristais para as amostras trocadas com  $\text{Me}_1^+$ , na condensação de Knoevenagel em temperaturas de reação de 30 e 50 °C.



Uma queda linear discreta da conversão devido ao aumento do diâmetro dos cristais é perceptível, reafirmando que a redução dos cristais zeolíticos promovem melhores desempenhos catalíticos. As conversões apresentadas por esta série de catalisadores são superiores, quando comparadas ao catalisador  $\text{Me}_1\text{X}$  proveniente da zeólita micrométrica comercial.

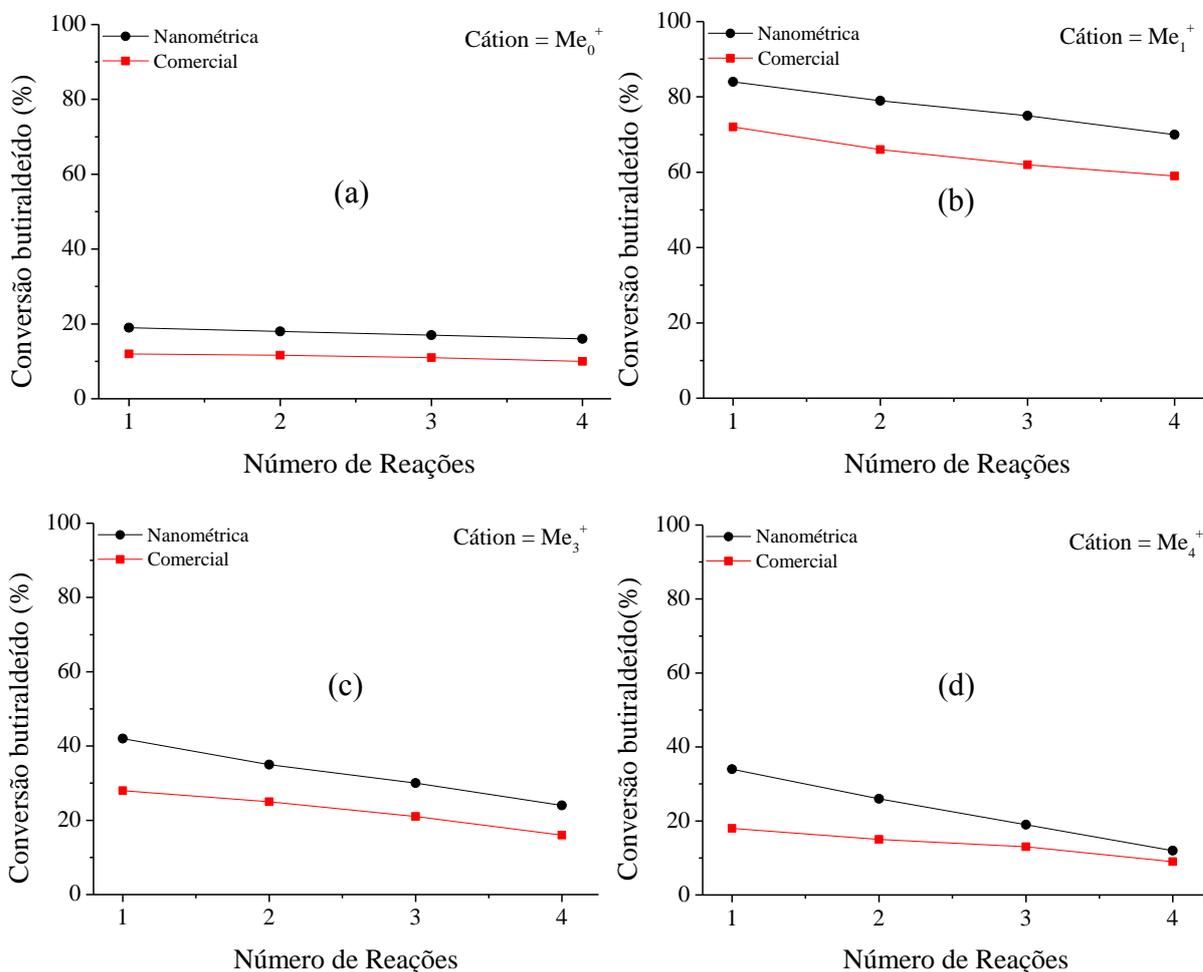
Portanto, os resultados encontrados podem ser incorporados a outros trabalhos da literatura que comprovam a influência do tamanho dos cristais zeolíticos. Rajagopalan et al. (1986)<sup>(10)</sup> mostraram que as zeólitas com menores tamanho de partículas possuíam maior conversão e seletividade a frações de gasolina. Camblor et al. (1989)<sup>(11)</sup> reportaram resultados semelhantes em relação à atividade e seletividade, indicando que tal melhoria ocorre devido a maior difusividade dos reagentes e produtos nas amostras que possuem menores tamanhos de cristais. Pacheco et al. (2009)<sup>(35)</sup> demonstraram que as zeólitas que possuíam cristais menores obtiveram conversões mais elevadas, de acordo com os resultados de difusividade para isomerização 1,3,5 triisopropilbenzeno. Konno et al. (2012)<sup>(100)</sup> e Rownaki et al. (2013)<sup>(101)</sup> observaram que os catalisadores que possuíam cristais menores eram mais ativos e seletivos a produção de olefinas leves, quando comparados com materiais micrométricos. Inagaki et al. (2014) e Zhao et al.<sup>(36,102)</sup> atribuem os melhores resultados catalíticos obtidos na condensação Knoevenagel à maior acessibilidade aos sítios catalíticos proporcionada pelos cristalitos de menores dimensões.

#### Estabilidade dos catalisadores

Para avaliar e comparar a estabilidade catalíticas dos catalisadores foram realizadas quatro reações sucessivas para as zeólitas nanométrica e comercial trocadas com cátions orgânicos. Após cada reação os catalisadores foram lavados com acetona. A Figura 4.44 mostra as conversões alcançadas pelas zeólitas contendo cátions amônio e metilamônio.

Os catalisadores com cátions  $\text{Me}_0^+$  e  $\text{Me}_1^+$  são relativamente estáveis, pois ao decorrer das reações os valores de conversão apresentaram pequenas variações. Portanto, nestes materiais os cátions não estão sendo lixiviados para o meio reacional. A medida que os cátions tornam-se mais volumosos ( $\text{Me}_3^+$  e  $\text{Me}_4^+$ ), maior é a queda na atividade catalítica ao decorrer dos reusos.

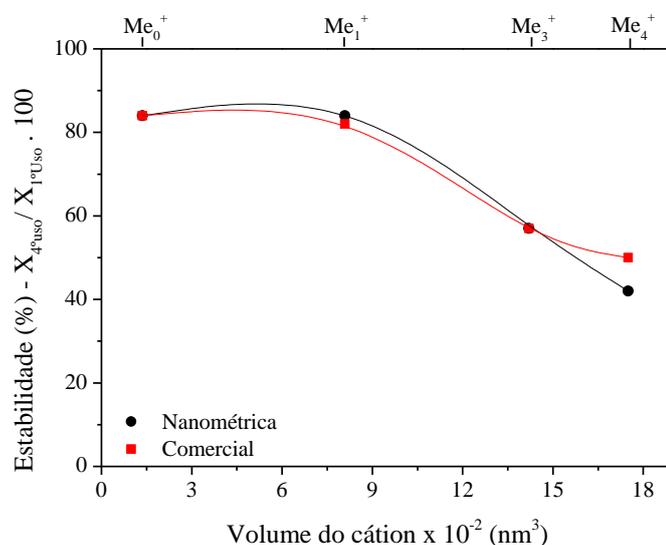
**Figura 4.44** – Conversão do butiraldeído a 50 °C na condensação de Knoevenagel em função do número de reações, para os catalisadores nanométricos e comerciais contendo cátions  $\text{Me}_0^+$  (a),  $\text{Me}_1^+$  (b),  $\text{Me}_3^+$  (c) e  $\text{Me}_4^+$  (d).



Para uma melhor avaliação da estabilidade apresentada pelos catalisadores, construiu-se um gráfico de estabilidade em função do volume do cátion empregando a Equação 22 (Figura 4.45). Os resultados mostraram que os catalisadores nanométricos possuem estabilidade química equivalente a zeólita comercial, pois independente do cátion a taxa de desativação após os reusos encontrou-se próxima.

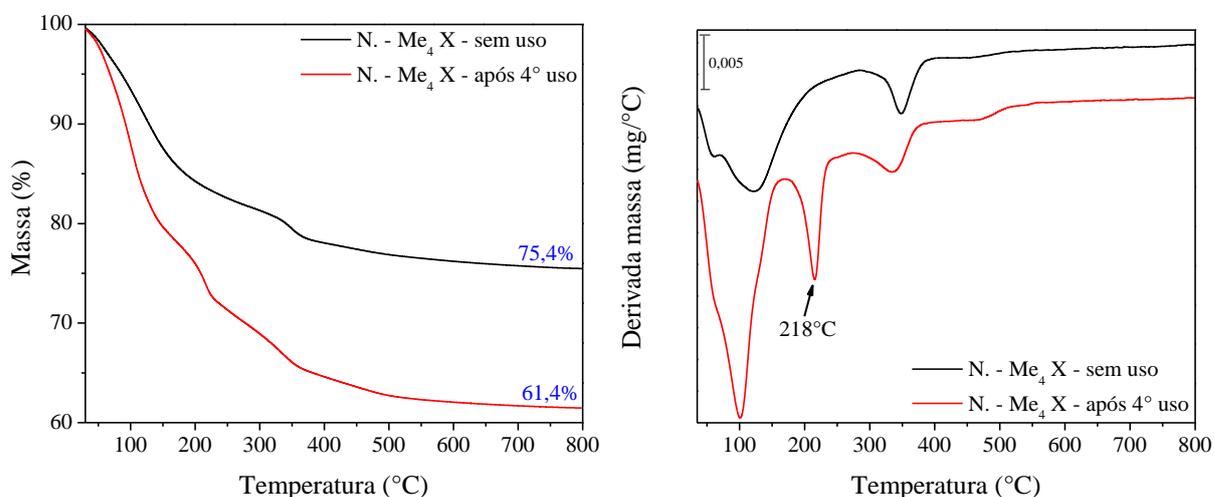
O cátion  $\text{Me}_1^+$  citado anteriormente como o que proporciona as melhores conversões entre os pesquisados para ambas as zeólitas, mostra-se também com considerável estabilidade química, fato este que demonstra ser um catalisador viável para utilização em processos contínuos, principalmente o que possui cristais com dimensões menores.

**Figura 4.45** – Estabilidade catalítica apresentada pelos catalisadores nanométrico e comercial em função do volume dos cátions orgânicos:  $\text{Me}_0^+$ ,  $\text{Me}_1^+$ ,  $\text{Me}_3^+$  e  $\text{Me}_4^+$ .



Ao se aumentar o volume dos cátions observa-se uma redução na estabilidade catalítica, principalmente para o cátion mais volumoso  $\text{Me}_4^+$ . Esta queda pode ser atribuída, ao aumento do volume do cátion passar a dificultar a retirada dos produtos retidos nos poros dos catalisadores após as reações <sup>(4,20)</sup>. Tal teoria foi comprovada após análise do termograma do catalisador N. -  $\text{Me}_4 \text{X}$  sem e após o 4º uso (Figura 4.46). Após o 4º uso a perda de massa aumenta em 14 %, o que corresponde à perda de massa do produto adsorvido. Na análise do termograma observa-se que o pico referente a perda de água tornou-se mais intenso, e também ocorreu a presença de um pico adicional em  $218^\circ\text{C}$ , este referente à decomposição do produto.

**Figura 4.46** – Termograma e sua derivada do catalisador N. -  $\text{Me}_4 \text{X}$  sem uso e após o 4º uso.



### Seletividade dos catalisadores

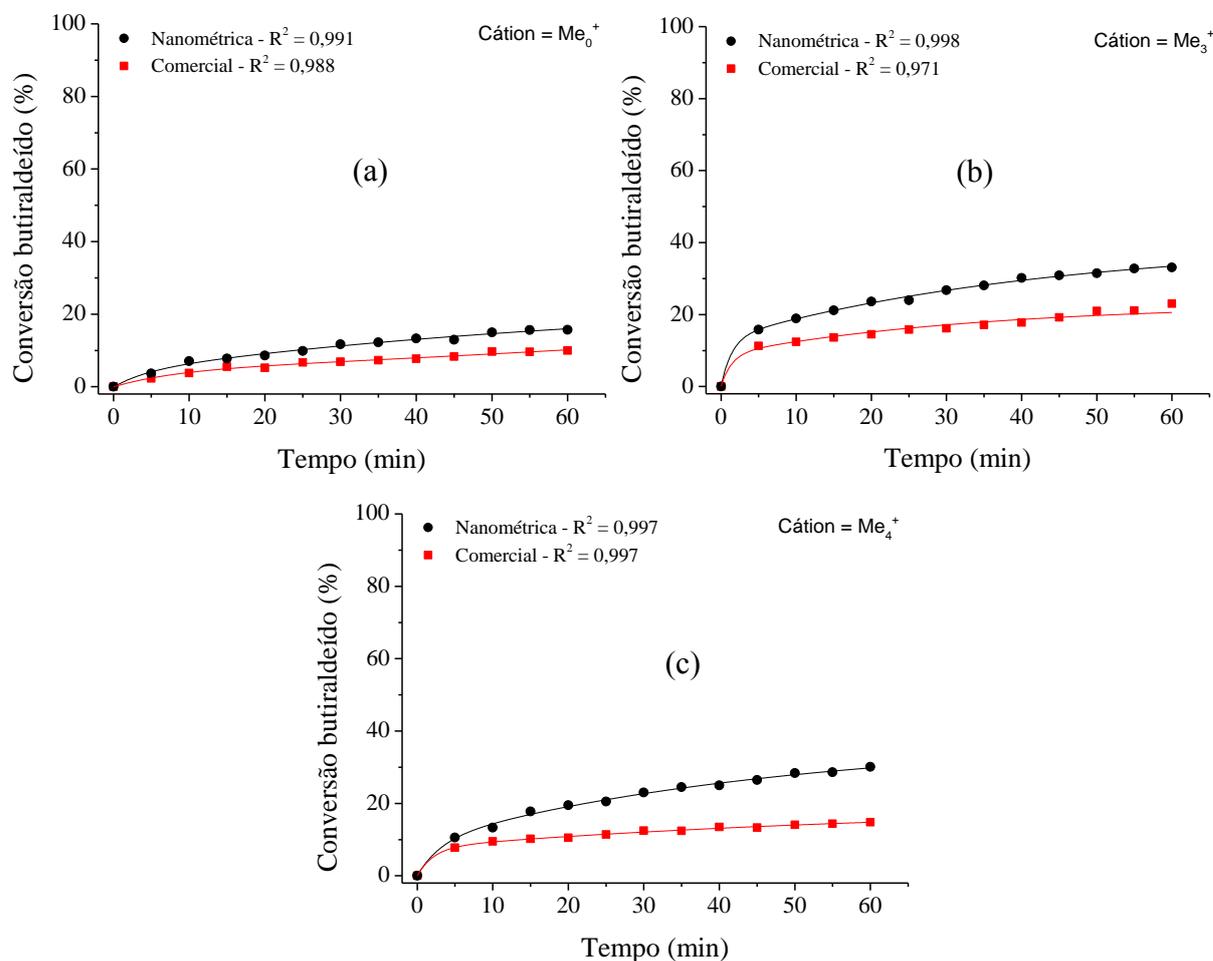
As zeólitas nanométricas e comercial trocadas com cátions orgânicos, apresentaram sempre seletividades próximas a 100 % em relação ao produto 2-ciano-3-butilacrilato de etila, possivelmente como consequência das baixas temperaturas utilizadas nas reações, o que pode ter evitado a formação de possíveis subprodutos.

### Cinética dos catalisadores

A conversão em função do tempo para o butiraldeído foi verificada em intervalos de tempo de 5 min durante o período de 1 h de reação. Após a análise por cromatografia, uma curva exponencial do tipo associação foi ajustada e os valores referentes ao ajuste matemático encontram-se no APÊNDICE E. Primeiramente, foram verificados os catalisadores que apresentaram conversões inferiores a 50% na temperatura de reação de 50°C, ou seja, as zeólitas que contém os cátions amônio, trimetilamônio e tetrametilamônio, os estudos cinéticos para os respectivos catalisadores podem ser vistos na Figura 4.47.

Os catalisadores provenientes da zeólita nanométrica apresentaram as melhores conversões desde os minutos iniciais da reação. Para o cátion  $\text{Me}_0^+$ , a zeólita comercial atinge a conversão de 10 % em 60 min, valor esse alcançando pela zeólita nanométrica em apenas 25 min de reação, ou seja, metade do tempo. Nos cátions  $\text{Me}_3^+$  e  $\text{Me}_4^+$ , foram requeridos tempos cada vez mais curtos de 15 e 10 min, respectivamente, para que a zeólitas nanométricas equiparem às conversões apresentadas pelos catalisadores comerciais após 60 min de reação. Portanto, no estudo cinética a acessibilidade conferida pelos catalisadores nanométricos tornou diferenças apresentadas mais evidentes, pois são necessários curtos tempos de reação para que os desempenhos catalíticos sejam notoriamente superiores.

**Figura 4.47** – Conversão em função do tempo para condensação de Knoevenagel a 50 °C, para amostras comercial e nanométrica, trocadas com cátions  $\text{Me}_0^+$  (a),  $\text{Me}_3^+$  (b) e  $\text{Me}_4^+$  (c).

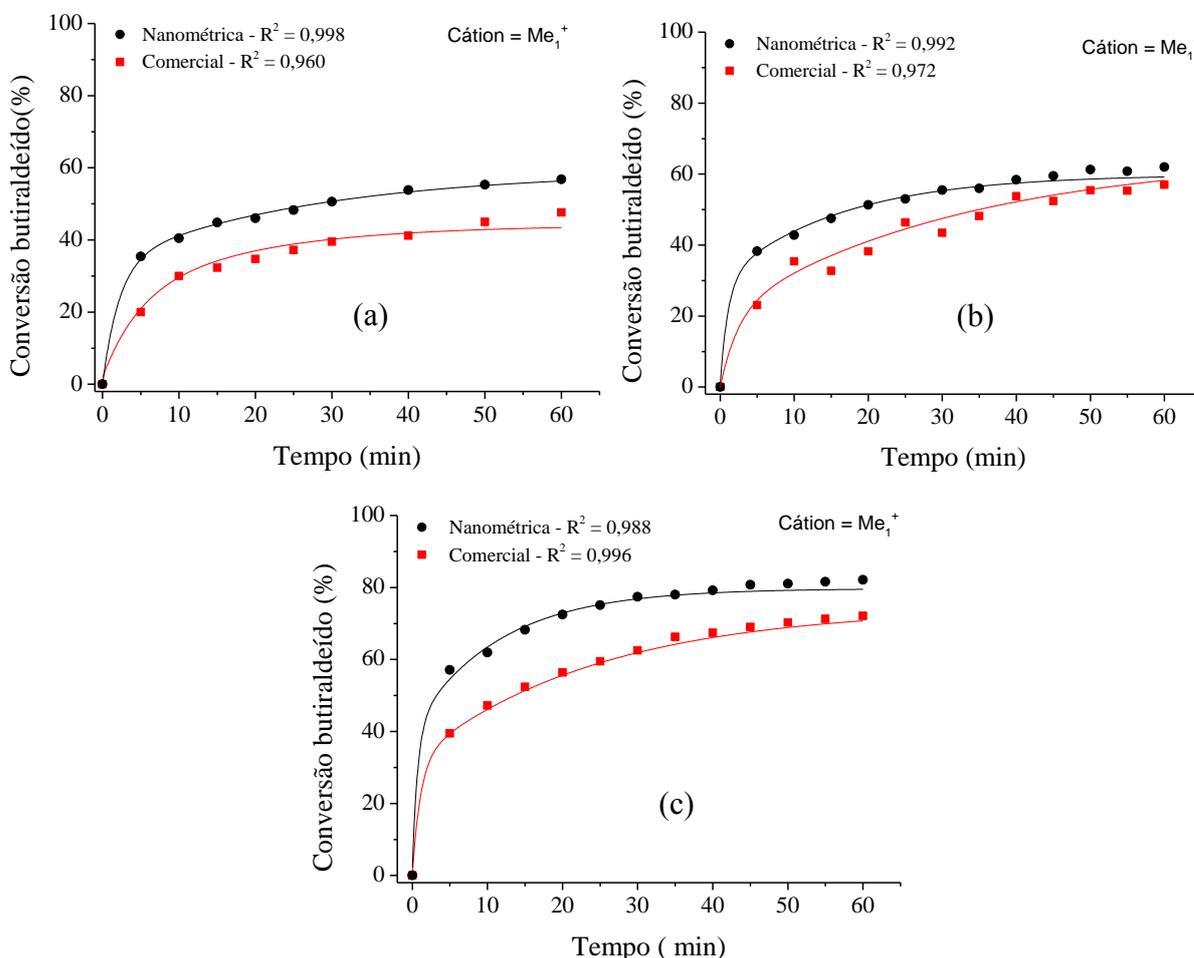


Em virtude do cátion  $\text{Me}_1^+$  apresentar os melhores resultados catalíticos, a cinética da reação de condensação de Knoevenagel foi estudada em três temperaturas de 10, 30 e 50 °C. A Figura 4.48 exibe os mesmos padrões de desempenho cinético em relação aos resultados acima demonstrados, nos quais os catalisadores com cristalitos de dimensões de 12 nm exibem desempenhos cinéticos superiores desde os minutos iniciais da reação para ambas as temperaturas de reação, alcançando as conversões máximas apresentadas pela zeólita comercial em períodos de tempo de reação inferiores a 30 min.

Em 10°C, o catalisador nanométrico necessita 25 min de reação para atingir a conversão alcançada pelo catalisador comercial após 60 min de reação. Para 30°C, as conversões obtidas por ambos os catalisadores encontram-se próximas, entretanto, a zeólita nanométrica atinge 50% de conversão em torno de 20 min, enquanto, a zeólita comercial necessita do dobro do tempo.

Na temperatura de 50°C, as conversões aumentam gradativamente com o decorrer do tempo, sendo que a zeólita que possui menor tamanho de cristalitos atinge a conversão de 72% alcançada pela zeólita comercial em apenas 1/3 do tempo (20 min). Apenas 10 minutos de reação empregando o cátion  $\text{Me}_1^+$ , são requeridos para que os resultados catalíticos sejam superiores aos apresentados pelos demais cátions orgânicos mesmo após 1 h de reação. Demonstrando novamente que o cátion  $\text{Me}_1^+$  gera sítios básicos mais ativos na zeólita X.

**Figura 4.48** – Conversão em função do tempo para as amostras comercial e nanométrica, trocadas com cátion monometilamônio ( $\text{Me}_1^+$ ), sob temperaturas de reação: 10 (a), 30 (b) e 50 (c) °C.



Através dos estudos cinéticos foi possível determinar a velocidade inicial da reação no tempo zero (Equação 25), mediante a derivação das curvas exponenciais e também estimar os valores da constante de velocidade da reação ( $k$ ), para tal cálculo realizou-se o ajuste linear (APÊNDICE E) assumindo que a reação seja provavelmente de segunda ordem. A Tabela 4.6,

exibe os valores referentes a velocidade da reação para os catalisadores nanométricos e comercial trocados com cátions orgânicos.

$$-ra = - \frac{dCa_0}{dt_0} = kCa^2 \quad (25)$$

Nos catalisadores nanométricos, as taxas de velocidade inicial da reação são superiores quando comparadas aos catalisadores provenientes da zeólita comercial, ou seja, os reagentes são consumidos mais rapidamente nas amostras nanométricas. Diante das constantes e das velocidades iniciais, comprova-se ainda mais a teoria de que em materiais que possuem menores dimensões, a acessibilidade conferida é o fator determinante para melhor difusão dos reagentes e produtos. Para o cátion  $Me_1^+$ , o resultado de velocidade obtida em 10°C para a zeólita nanométrica é o triplo do apresentado zeólita comercial e superior ao valor de 30 °C, nas temperaturas de 30 e 50°C, a velocidade encontrada é quase o dobro.

**Tabela 4.6** – Velocidade de reação apresentada pelas zeólitas nanométrica e comercial, contendo cátions orgânicos.

Cátion	Temperatura de Reação (°C)	Reação 2ª ordem k → [L/(mmol.min)]			
		-ra <sub>0</sub> [mmol/L.min] = dCa <sub>0</sub> /dt <sub>0</sub>		Nanométrica	Comercial
$Me_0^+$	50	3,2	1,7	0,4	0,2
$Me_1^+$	10	39,1	13,0	6,8	2,3
$Me_1^+$	30	76,7	30,9	10,5	4,2
$Me_1^+$	50	148,2	80,2	20,3	11,0
$Me_3^+$	50	26,7	18,4	3,7	2,5
$Me_4^+$	50	10,3	10,0	1,4	1,4

Em virtude do estudo cinético dos catalisadores trocados com o cátion  $Me_1^+$  ter sido realizado em três temperaturas, realizou-se o cálculo da Energia de Ativação aparente da reação ( $E_{a \text{ aparente}}$ ) (Tabela 4.7) através da equação de Arrhenius (Equação 26) e do ajuste linear exposto no APÊNDICE E.

$$k = k_0 e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (26)$$

**Tabela 4.7** – Energia de ativação aparente para as zeólitas comercial e nanométrica trocadas com o cátion  $\text{Me}_1^+$ .

Cátion	$E_{a\text{aparente}} = [\text{kJ/mol}]$		$k_0$	
	Nanométrica	Comercial	Nanométrica	Comercial
$\text{Me}_1^+$	20,7	30,0	4,3E+04	7E+05

A energia de ativação aparente difere do valor real em virtude da magnitude dos efeitos físicos relacionados aos processos de adsorção e dessorção das substâncias que reagem na superfície do catalisador. Desse modo, o catalisador nanométrico possui uma menor  $E_{a\text{aparente}}$  quando comparado a zeólita comercial. Demonstrando assim, que o efeito da maior acessibilidade proporcionada pela redução dos cristais e das partículas, garante que uma menor energia seja requerida para que ocorra a colisão das moléculas dos reagentes e, consequentemente, que a reação se inicie.

A Tabela 4.8 exibe os resultados referentes a atividade catalítica por sítio ( $\text{TOF}_0$ ) no tempo zero da reação para os catalisadores trocados com cátions orgânicos. Para a realização dos cálculos assumiu-se que o número de sítios na zeólita FAU do tipo X seja igual a  $4,57 \times 10^{21}/\text{g}$  <sup>(84)</sup> e, que somente os cátions amônio e metilamônio efetivamente trocados participaram da reação. No APÊNDICE F do presente trabalho, encontra-se a planilha desenvolvida para os cálculos utilizados na determinação do TOF.

As amostras trocadas com amônio apresentaram os menores valores de TOF encontrados, isto pode ser devido ao fato do respectivo cátion possuir o menor raio iônico dentre os e, consequentemente, sítios catalíticos com propriedades básicas mais fracas acabam sendo gerados.

Para as amostras trocadas com cátions de metilamônio, o TOF diminui à medida que os cátions tornam-se mais volumosos, sendo a maior diferença encontrada quando comparado o cátion  $\text{Me}_1^+$  aos demais cátions. Estes resultados mostram que embora a basicidade do sítio torne-se maior com o aumento do raio de cátion, a atividade catalítica do sítio acaba sendo fortemente afetada devido aos impedimentos estéricos, que acabam limitando a troca iônica e também dificultam o acesso dos reagentes aos sítios catalíticos. Por isso, na zeólita nanométrica os valores de TOF são mais expressivos dos que os apresentados pela zeólita comercial.

**Tabela 4.8** – TOF<sub>0</sub> dos catalisadores nanométricos e comercial trocados com cátions amônio e metilamônio, na reação de condensação de Knoevenagel.

Cátion	Temperatura de Reação (°C)	TOF <sub>0</sub> (min <sup>-1</sup> ) = $\frac{dCa_0/dt_0}{n^{\circ} \text{ sítios (mol)}}$	
		Nanométrica	Comercial
Me <sub>0</sub> <sup>+</sup>	50	1,4	0,9
Me <sub>1</sub> <sup>+</sup>	10	17,7	8,1
Me <sub>1</sub> <sup>+</sup>	30	35,0	17,3
Me <sub>1</sub> <sup>+</sup>	50	71,2	48,2
Me <sub>3</sub> <sup>+</sup>	50	14,1	12,6
Me <sub>4</sub> <sup>+</sup>	50	11,1	8,9

O TOF de 48,2 min<sup>-1</sup> obtido pela zeólita comercial contendo o cátion Me<sub>1</sub><sup>+</sup> na temperatura de reação de 50 °C encontra-se próximo ao valor de 49,7 min<sup>-1</sup> apresentado por Almeida et al. (2012) <sup>(20)</sup>. Porém, resultados superiores foram encontrados pela amostra nanométrica independente do cátion trocador utilizado. Para os cátions Me<sub>3</sub><sup>+</sup> e Me<sub>4</sub><sup>+</sup> observa-se que embora a basicidade aumente em função do volume, os impedimentos estéricos que limitaram a troca iônica, também restringiram a atividade catalítica por sítio, contribuindo assim, que menores valores de TOF fossem alcançadas.

Analisando separadamente o cátion Me<sub>1</sub><sup>+</sup>, os valores de TOF em destaque novamente foram da amostra nanométrica que na temperatura de 50°C, reportou um valor de TOF de quase 50% superior ao encontrado pela amostra comercial. Para a reação em 10°C, foi exibido um TOF de 17,7 min<sup>-1</sup>, valor este semelhante ao de 17,3 min<sup>-1</sup> apresentado pela amostra comercial em 30°C.

Desse modo, demonstra-se que a maior acessibilidade e difusão dos reagentes e produtos pelos poros do material nanométrico, permitiram que as limitações reacionais existentes em virtude das baixas temperaturas de reação empregadas fossem menos efetivas. Assim, o catalisador N. – Me<sub>1</sub> X apresentou os melhores desempenhos catalíticos, devido a geração de sítios básicos mais ativos atribuídos aos cátions do Me<sub>1</sub><sup>+</sup> e também a maior acessibilidade desses sítios catalíticos provinda da redução da dimensão dos cristais zeolíticos.

## 5. CONCLUSÕES

Na busca pelo aperfeiçoamento e redução do tempo de síntese da zeólita FAU nanométrica, as modificações realizadas demonstraram alta reprodutibilidade, sendo obtida zeólitas com diferentes diâmetros de cristais. A curva de cristalização mostrou que o período de 2 h de tratamento hidrotérmico é o necessário para a estabilização da cristalinidade em todos os tempos de envelhecimento. A interrupção da etapa de tratamento hidrotérmico contribui para otimização do tempo de síntese sem influenciar no diâmetro dos cristais.

O aumento na temperatura de envelhecimento favorece a redução do tamanho dos cristalitos, porém, tal fenômeno é evidenciado somente até a temperatura de 50 °C, ao se trabalhar em temperaturas superiores, o crescimento dos cristais acaba sendo predominante. A temperatura de 50 °C caracteriza-se por ser o ponto de partida para a formação de materiais com relativa cristalinidade sem a ocorrência da etapa de tratamento hidrotérmico. Para temperaturas mais elevadas (60 e 70 °C) são obtidas zeólitas a partir de tempos de 24 h, porém, à medida que o tempo e temperatura de envelhecimento avançam um aumento significativo no tamanho das partículas e dos cristais é decorrente.

Os menores tamanhos de cristais com diâmetros em torno de 12 nm foram obtidos na amostra E 24h – 60°C e, conseqüentemente, os melhores resultados catalíticos na condensação de Knoevenagel foram reportados a esta amostra, demonstrando a forte influência que os tamanhos dos cristais exercem cataliticamente. Em comparação com a literatura, uma redução de 54 h no período de síntese da zeólita FAU nanométrica foi possível mediante ao aumento da temperatura de envelhecimento. Assim, uma nova metodologia de síntese da zeólita faujasita nanométrica foi desenvolvida, utilizando reagentes de baixo custo e com alta reprodutibilidade.

Os graus de troca iônica demonstraram que não é possível trocar todos os cátions sódio inicialmente presentes nas zeólitas, entretanto, a redução do cristal zeolítico contribuiu para melhores valores de troca iônica. Impedimentos estéricos limitaram a troca iônica as supercavidades na zeólita micrométrica comercial. A baixa cristalinidade e microporosidade da FAU nanométrica indicam que esta zeólita encontra-se ainda em um estado de formação, fato este que proporcionou uma maior acessibilidade dos cátions trocadores aos cátions sódio situados nas cavidades sodalita e nos prismas hexagonais.

A ordem de conversão do butiraldeído apresentada por ambos os catalisadores empregados na reação na condensação de Knoevenagel foi:  $\text{Na}^+ < \text{Me}_0^+ < \text{Me}_4^+ < \text{Me}_3^+ < \text{Me}_1^+$ . Os cátions de metilamônio proporcionam uma maior atividade as zeólitas do que o cátion amônio. As amostras contendo o cátion monometilamônio apresentaram melhor desempenho

catalítico, indicando que existe uma relação ótima entre a razão carga/raio do cátion e o volume que ele ocupa.

As avaliações catalíticas realizadas demonstraram que o fator tão pronunciado de redução dos cristais fez-se efetivo, com total predominância dos catalisadores nanométricos frente a zeólita micrométrica comercial. A maior acessibilidade e a melhor difusão dos reagentes e produtos pelos poros da zeólita com cristais de 12 nm, proporcionou desempenhos superiores nos estudos catalíticos realizados de atividade, cinética, velocidade da reação, energia de ativação e TOF.

## 6. PROPOSTAS TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Realizar a etapa de envelhecimento da amostra E 24h – 60 °C em sistema sob agitação, viabilizando a redução do tempo de síntese e a obtenção de partículas com dimensões mais homogêneas.
  
- ❖ Utilizar reagentes mais volumosos (ex. benzaldeído) para verificar se reação de condensação de Knoevenagel ocorre na superfície externa.
  
- ❖ Realizar isotermas de troca iônica com os cátions amônio e metilamônio na zeólita FAU nanométrica.
  
- ❖ Avaliar as propriedades básicas da zeólita nanométrica, quando esta trocada ionicamente com cátions de alquilamônio lineares.

## REFERÊNCIAS

- (1) KULPRATHIPANJA, S. **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, p.619, 2010.
- (2) ZAAROUR, M.; DONG, B.; NAYDENOVA, I.; RETOUX, R.; MINTOVA, S. **Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 189, p. 11–21, 2014.
- (3) ČEJKA, J.; CENTI, G.; PARIENTE-PEREZ, J.; ROTH, W.J. **Zeolite-based materials for novel catalytic applications: opportunities, perspectives and open problems**. *Catalysis Today*, v. 179, n. 1, p. 2–15, 2012.
- (4) ALMEIDA, K.A.; MARTINS, L. **Preparação e propriedades de zeólitas faujasita contendo cáions amônio**. *Química Nova*, v. 33, n. 5, p. 1077–1081, 2010.
- (5) BROOKS, A.C.; FRANCE, L.; GAYOT, C.; LI, J.P.H.; SAULT, R.; STAFFORD, A.; WALLIS, J.D.; STOCKENHUBER, M. **A designed organic–zeolite hybrid acid–base catalyst**. *Journal of Catalysis*, v. 285, n. 1, p. 10–18, 2012.
- (6) TANABE, K.; HOLDERICH, W.F. **Industrial application of solid acid - base catalysts**. *Applied Catalysis A: General*, v. 181, n. 2, p. 399–434, 1999.
- (7) YILMAZ, B.; TRUKHAN, N.; MULLER, U. **Industrial Outlook on Zeolites and Metal Organic Frameworks**. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 33, n. 1, p. 3–10, 2012.
- (8) WEITKAMP, J.; HUNGER, M.; RYMA, U. **Base catalysis on microporous and mesoporous materials: recent progress and perspectives**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 48, n. 1-3, p. 255–270, 2001.
- (9) LARLUS, O.; MINTOVA, S.; BEIN, T. **Environmental syntheses of nanosized zeolites with high yield and monomodal particle size distribution**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 96, n. 1-3, p. 405–412, 2006.
- (10) RAJAGOPALAN, K.; PETERS, A.W.; EDWARDS, G.C. **Influence of zeolites particle size on selectivity during fluid catalytic cracking**. *Applied Catalysis*, v. 23, pp. 69-80, 1986.
- (11) CAMBLOR, M.A.; CORMA, A.; MARTÍNEZ, A.; MOCHOLÍ, F.A.; PARIENTE, J.P. **Catalytic Cracking of Gasoil Benefits in Activity and Selectivity of Small Y Zeolite Crystallites Stabilized by a Higher Silicon- to-Aluminium Ratio by Synthesis**. *Applied Catalysis*, v. 55, p. 65–74, 1989.

- (12) LIMA, P.M. **Isomerização do n-hexano sobre catalisadores Pt-Ni suportados na zeólita H-BEA nanocristalina**. Teses de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos - SP, 2008.
- (13) BARSÍ, F.V. **Isomerização do n-heptano sobre catalisadores bifuncionais Pt-Ni suportados em zeólitas BEA e FAU**. Teses de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos - SP, 2009.
- (14) CHAVES, T.F.; PASTORE, H.O.; CARDOSO, D. **A simple synthesis procedure to prepare nanosized faujasite crystals**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 161, p. 67–75, 2012.
- (15) CORMA, A.; FORNÉS, V.S.; MATIN-ARANDA, R.; REY, F. **Determination of Base Properties of Hydrotalcites : Condensation of Benzaldehyde with Ethyl Acetoacetate**. *Journal of Catalysis*, v. 134, p. 58–65, 1992.
- (16) VOLCHO, K.P.; KURBAKOVA, S.Y.; KORCHAGINA, D.V.; SUSLOV, E.V., SLAKHUDINOV, N.F., TOKTAREV, A.V.; ECHESKII, G.V., BARKHASH, V.A.. **Competing Michael and Knoevenagel reactions of terpenoids with malononitrile on basic Cs-beta zeolite**. *Journal of molecular catalysis A : Chemical*, v. 195, p. 263–274, 2003.
- (17) LAU, W.N.; YEUNG, K.L.; MATIN-ARANDA, R. **Knoevenagel condensation reaction between benzaldehyde and ethyl acetoacetate in microreactor and membrane microreactor**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 115, n. 1-2, p. 156–163, 2008.
- (18) MARTINS, L.; BOLDO, R.T.; CARDOSO, D. **Ion exchange and catalytic properties of methylammonium FAU zeolite**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 98, n. 1-3, p. 166–173, 2007.
- (19) VIEIRA, K.M. **Preparação e Propriedades da zeólita Y contendo cátions alquilamônio lineares**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos - SP, 2007.
- (20) ALMEIDA, K.A.; LANDERS, R.; CARDOSO, D. **Properties of faujasite zeolites containing methyl-substituted ammonium cations**. *Journal of Catalysis*, v. 294, p. 151–160, 2012.
- (21) COLELLA, C.; GUALTIERI, A.F. **Cronstedt's zeolite**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 105, n. 3, p. 213–221, 2007.
- (22) MASTERS, A.F.; MASCHMEYER, T. **Zeolites – From curiosity to cornerstone**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 142, n. 2-3, p. 423–438, 2011.
- (23) BEKKUM, H.V. ; FLANIGEN, E.M.; JACOBS, P.A.; JANSEN, J.C. **Introductions to zeolite science and practice**. 2 ed. Amsterdam : Elsevier, 2001.

- (24) GIANETTO, G. E, **Zeolitas: características, propiedades e aplicaciones industriales**. Caracas: Editorial Innovacion Tecnologica, 1989.
- (25) Guisnet, M.; Bengueddach, A.; Di Renzo, F.; Fajula, F. **Control of crystal size and morphology of modernite**. *Catalysis Letters*, 2003.
- (26) MARTINS, L.; CARDOSO, D. **Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas**. *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 358–364, 2006.
- (27) WEITKAMP, J. **Zeolites and catalysis**. *Solid State Ionics*, v. 131, p. 175–188, 2000.
- (28) LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. **Modificação de zeólitas para uso em catálise**. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001.
- (29) BRECK, D.W. **Zeolite molecular sieves, structure and use**. John Wiley & Sons Inc, Nova York, 1974.
- (30) FRISING, T.; LEFLAIVE, P. **Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 114, n. 1-3, p. 27–63, 2008.
- (31) IZA – International Zeolite Association. Disponível em: [www.iza-online.org](http://www.iza-online.org). Acesso em: 19 agosto 2014.
- (32) MINTOVA, S.; VALTCHEV, V. **Synthesis of nanosized fau-type zeolite**. *Studies in surface science and catalysis*, v. 125, p. 141–148, 1999.
- (33) 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*, v. 59, n. 1, p. 13–28, 2003.
- (34) FAN, W.; SHIRATO, S.; GAO, F.; OGURA, M.; OKUBO, T. **Phase selection of FAU and LTA zeolites by controlling synthesis parameters**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 89, n. 1-3, p. 227–234, 2006.
- (35) MORALES-PACHECO, P.; DOMÍNGUEZ, J. M.; BUCIO, L. **Synthesis of FAU(Y)- and MFI(ZSM5)-nanosized crystallites for catalytic cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene**. *Catalysis Today*, v. 166, n. 1, p. 25–38, 2011.
- (36) INAGAKI, S.; THOMAS, K.; CLET, G.; WAKIHARA, T.; SHINODA, S. **Crystal growth kinetics as a tool for controlling the catalytic performance of a FAU-type basic catalyst**. *ACS Catalysis*, v. 4, p. 2333–2341, 2014.
- (37) BRECK, D.W. **Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use**. John Wiley & Sons Inc., 3ª ed., 1974.

- (38) CUNDY, C.S.; COX, P.A. **The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 82, n. 1-2, p. 1–78, 2005.
- (39) ZHONG, H.; MIRKOVIC, T.; SCHOLES, G.D. **Nanocrystal Synthesis.** *Comprehensive Nanoscience and Technology*, p. 153–201, 2011.
- (40) LIM, I. H.; SCHRADER, W.; SCHÜTH, F. **The formation of zeolites from solution – Analysis by mass spectrometry.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 166, p. 20–36, jan. 2013.
- (41) MINTOVA, S.; NG, E.P.; **Zeolite Nanoparticles.** Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering Comprehensive Inorganic Chemistry II, From Elements to Applications, Amsterdam : Elsevier, 2<sup>a</sup> Ed, 2013.
- (42) MINTOVA, S.; GILSON, J.P.; VALTCHEV, V. **Advances in nanosized zeolites.** *Nanoscale*, v. 5, 6693-6703, 2013.
- (43) TOSHEVA, L.; VALTCHEV, V.P. **Nanozeolites: Synthesis, Crystallization, Mechanism, and Applications.** *Chemistry of Materials*, v. 17, p. 2494-2513, 2005.
- (44) JAFARI, M.; NOURI, A.; KAZEMIMOGHADAM, M.; MOHAMMADI, T. **Investigations on hydrothermal synthesis parameters in preparation of nanoparticles of LTA zeolite with the aid of TMAOH.** *Powder Technology*, v. 237, p. 442–449, 2013.
- (45) BENARMAS, R. B.; BENGUEDDACH, A.; RENZO, F. DI. **Effectiveness of the tetramethylammonium size-modifier in the synthesis of faujasite nanocrystals.** *Catalysis Today*, v. 227, p. 33–36, 2014.
- (46) KIM, Y. C.; JEONG, J. Y.; HWANG, J. Y.; KIM, S. D.; KIM, W. J. **Influencing factors on rapid crystallization of high silica nano-sized zeolite Y without organic template under atmospheric pressure.** *Journal of Porous Materials*, v. 16, p. 299-306, 2009.
- (47) HU, D.; XIA, Q.-H.; LU, X.-H.; LUO, X.-B.; LIU, Z.-M. **Synthesis of ultrafine zeolites by dry-gel conversion without any organic additive.** *Materials Research Bulletin*, v. 43, n. 12, p. 3553–3561, 2008.
- (48) THANH, V. **Synthesis and characterization of nanozeolites.** Maitre ès Sciences. Université Laval, Québec, 2006.
- (49) ZHU, G.; QIU, S.; YU, J; SAKAMOTO, Y.; XIAO, F.; XU, R.; TERASAKI, O. **Synthesis and Characterization of high-quality zeolite LTA and FAU single nanocrystals.** *Chemistry of materials*, v. 10, p. 1483-1486, 1998.
- (50) BO, W.; HONGZHU, M. **Factors affecting the synthesis of microsized NaY zeolite.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 25, p. 131-136, 1998.

- (51) LI, Q.; MIHAILOVA, B.; CREASER, D.; STERTE, J. **An investigation of nucleation/crystallization kinetics of nanosized colloidal faujasite zeolites.** Chemistry of materials, v. 14, p. 51-59, 2001.
- (52) ZHAN, B.Z.; EHITE, M.A.; LUMSDEN, M.; MULHER-NEUHAUS, J.; ROBERTSON, K.N.; CAMERON, T.S.; GUARGHOURI, M. **Control of particle size and surface properties of crystal of NaX zeolite.** Chemistry of material, v. 14, p. 3636-3642, 2002.
- (53) VALTCHEV, V.P.; BOZHILOV, K.N. **Transmission electron microscopy study of the formation of FAU-type zeolite at room temperature.** Journal of physical chemistry, v. 108, p. 15587-15598, 2004.
- (54) FAN, W.; SHIRATO, S.; GAO, F.; OGURA, M.; OKUBO, T. **Phase selection of FAU and LTA zeolites by controlling synthesis parameters.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 89, p. 227-234, 2006.
- (55) YANG, S.; LI, Q.; WANG, M.; NAVROTSKY, A. **A competition of FAU and LTA in the synthesis system (TMA,NA)<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 87, p. 261 – 267, 2006.
- (56) HU, L.; XIE, S.; WANG, Q.; LIU, S.; XU, L. **Phase selection controlled by sodium ions in the synthesis of FAU/LTA composite zeolite.** Science and Technology of Advanced Materials, v. 10, 015001 (8 pp), 2009.
- (57) 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 particles sizes.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 127, p. 167-175, 2010.
- (58) BARTHOMEUF, D. **Framework induced basicity in zeolites.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 66, p. 1-14, 2003.
- (59) SCHOONHEYDT, R. A.; GEERLINGS, P.; PIDKO, E. A.; SANTEN, R. A. VAN. **The framework basicity of zeolites.** Journal of Materials Chemistry, v. 22, n. 36, p. 18705, 2012.
- (60) BARTHOMEUF, D. **Conjugate acid-base pairs in zeolites.** Journal of Physical Chemistry, v. 88, n. 1, p. 42-45, 1984.
- (61) JOSHI, U. D.; JOSHI, P. N.; TAMHANKAR, S. S.; JOSHI, V. V.; RODE, C. V.; SHIRALKAR, V. P. **Effect of nonframework cations and crystallinity on the basicity of NaX zeolites.** Applied Catalysis A: General, v. 239, p. 209–220, 2003.
- (62) WIELAND, W. S.; DAVIS, R. J.; GARCES, J. M. **Solid base catalysts for side-chain alkylation of toluene with methanol.** Catalysis Today, v. 28, 443–450, 1996.

- (63) HUNGER, M. **Catalytically Active Sites: Generation and Characterization**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA 493–545p, 2010.
- (64) BARTHOMEUF, D. **Acidity and basicity in zeolites**. Studies in Surface and Science catalysis, v. 65, p. 157-169, 1991.
- (65) MORTIER, W. J. **Zeolite electronegativity related to physicochemical properties**. Journal of Catalysis, v. 55, p. 138-145, 1978.
- (66) DZWIGAJ, S.; MALLMANN, A.; BARTHOMEUF, D. **Adsorption of benzene and ethylbenzene on the acidic and basic sites of beta zeolite**. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, v. 86, n. 2, p. 431-435, 1990.
- (67) BARTHOMEUF, D. **Basic zeolites: Characterization and uses in adsorption and catalysis**. Catalysis Reviews: Science and Engineering, v. 38, p. 521-612, 1996.
- (68) VAYSSILOV, G. N.; ROSCH, N. **Density functional studies of alkali – exchanged zeolites: Basicity and core – level shifts of framework oxygen atoms**. Journal of Catalysis, v. 186, p. 423-432, 1999.
- (69) BARTHOMEUF, D. **Si,Al ordering and basicity clusters in faujasites**. The journal of physical chemistry. B, v. 109, n. 6, p. 2047–54, 2005.
- (70) HATTORI, H. **Heterogeneous Basic Catalysis**. Chemical Reviews, v. 95, p. 537-558, 1995.
- (71) ALMEIDA, K.A. **Zeólita faujasita contendo cátions de alquilamônio lineares aplicada à catálise básica**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos - SP, 2009.
- (72) MARTENS, L. R. M.; GROBET, P. J.; JACOBS, P. A. **Preparation and catalytic properties of ionic sodium clusters in zeolites**. Nature, v. 315, p. 568-570, 1985.
- (73) HATHAWAY, P. E.; DAVIS, M. E. **Base catalysis by alkali – modified zeolites: I. Catalytic activity**. Journal of Catalysis, v. 116, p. 263-278, 1989.
- (74) LASP, M.; CAMBON, H.; BRUNEL, D.; RODRIGUEZ, I.; GENESTE, P. **Characterization of basicity in alkaline cesium-exchanged X zeolites post-synthetically modified by impregnation: a TPD study using carbon dioxide as a probe molecule**. Microporous Materials, v. 1, p. 343–351, 1993.
- (75) RODRIGUEZ, I.; CAMBON, H.; BRUNEL, D.; LASPERAS, M. **Activity in the Knoevenagel condensation of encapsulated basic cesium species in faujasite CsNaX or CsNaY**. Journal of molecular catalysis A : Chemical, v. 130, p. 195–202, 1998.
- (76) WIELAND, W. S.; DAVIS, R. J.; GARCES, J. M. **Solid base catalysts for side-chain alkylation of toluene with methanol**. Catalysis Today, v. 28, n. 4, p. 443–450, 1996.

- (77) FIBIKAR, S.; RINKE, M. T.; SCHÄFER, A.; COLA, L. D. **Quantification of cation-exchanged zeolites by XPS and EDS: A comparative study.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 132, p. 296–299, 2010.
- (78) YAN, J.; YU, D.; SUN, P.; HUANG, H. **Alkaline Earth Metal Modified NaY for Lactic Acid Dehydration to Acrylic Acid: Effect of Basic Sites on the Catalytic Performance.** *Chinese Journal of Catalysis*, v. 32, p. 405–411, 2011.
- (79) SONG, L.; LI, Z.; ZHANG, R.; ZHAO, L.; LI, W. **Alkylation of toluene with methanol: The effect of K exchange degree on the direction to ring or side-chain alkylation.** *Catalysis Communications*, v. 19, p. 90–95, 2012.
- (80) ZAMANIAN, S.; KHARAT, A. N. **Cyanoethylation of alcohols and amines by cesium-modified zeolite Y.** *Chinese Journal of Catalysis*, v. 35, p. 264–269, 2014.
- (81) COLELLA, C. **Ion exchange equilibria in zeolite minerals.** *Mineralium Deposita*, v. 31, n. 6, p. 554-562, 1996.
- (82) DAVIS, R. **New perspectives on basic zeolites as catalysts and catalyst supports.** *Journal of Catalysis*, v. 216, p. 396–405, 2003.
- (83) BARRER, R.M.; PAPADOPOULOS, R.; REES, L.V.C. **Exchange of sodium in clinoptilolite by organic cations.** *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 29, p. 2047-2063, 1967.
- (84) THENG, B.K.G.; VANSANT, E.; UYTTERHOEVEN, J. B. **Ion exchange in synthetic zeolites I. Ammonium and some of its alkyl derivatives in linde sieves X and Y.** *Transactions of the Faraday Society*, v. 64, p. 3370-3382, 1968.
- (85) MARTINS, L., VIEIRA, K.M., RIOS, L. M.; CARDOSO, D. **Basic catalyzed Knoevenagel condensation by FAU zeolites exchanged with alkylammonium cations.** *Catalysis Today*, v. 133-135, p.706-710, 2008.
- (86) CEJKA, J.; CORMA, A.; ZONES, S. **Zeolites and Catalysis, Synthesis, Reactions and Applications.** Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, p.619, 2010.
- (87) ONO, Y. **Solid base catalysts for the synthesis of fine chemicals.** *Journal of Catalysis*, v. 216, n. 1-2, p. 406–415, 2003.
- (88) ON, D.T.; DESPLANTIER-GISCARD, D.; DANUMAH, C.; KALIAGUINE, S. **Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials.** *Applied Catalysis A: General*, v. 222, p. 299-357, 2001.
- (89) DEB, M.L.; BHUYAN, P.J. **Uncatalysed Knoevenagel condensation in aqueous medium at room temperature.** *Tetrahedron Letters*, v. 46, p. 6453–6456, 2005.

- (90) TAMAMI, B.; FADAVI, A. **Amino group immobilized on polyacrylamide: An efficient heterogeneous catalyst for the Knoevenagel reaction in solvent-free and aqueous media.** *Catalysis Communications*, v. 6, p. 747–751, 2005.
- (91) ZHANG, X.; MAN LAI, E.S.; MARTIN-ARANDA, R.; YEUNG, K.L. **An investigation of Knoevenagel condensation reaction in microreactors using a new zeolite catalyst.** *Applied Catalysis A: General*, v. 261, p. 109–118, 2004.
- (92) CORMA, A.; FORNES, V.; MARTIN-ARANDA, R.M.; GARCIA, H.; PRIMO, J. **Zeolites as base catalysts - condensation of aldehydes with derivatives of malonic esters.** *Applied Catalysis*, v. 59, p. 237-248, 1990.
- (93) VELOSO, C.O.; PINTO, A.C.; SANTOS, E.N.; MONTEIRO, J.L.F. **Synthesis of fine chemicals intermediates over basic zeolites.** *Studies in Surface and Science Catalysis*, v. 135, p. 146-146, 2001.
- (94) VOLCHO, K.; KURBAKOVA, S.; KOCHAGINA, D.; SUSLOV, E.; SALAKHUTDINOV, N.; TOKTAREV, A.; ECHEVSKII, G.; BARKHASH, V. **Competing Michael and Knoevenagel reactions of terpenoids with malononitrile on basic Cs-beta zeolite.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 195, p. 263-274, 2003.
- (95) ROBSON, H. (Ed.) **Verified syntheses of zeolitic materials.** 2<sup>a</sup> Ed., Elsevier, 265 p., 2001.
- (96) YOUSEFI, E.; FALAMAKI, C. **Intensive mechanical pre-treatment of hydrogel in zeolite synthesis: X zeolite synthesis system case study.** *Chemical Engineering Journal*, v. 221, p. 247–253, 2013.
- (97) SELVIN, R.; HSU, H.L.; ROSELIN, L.S.; BOUOUDINA, M. **Effect of aging on the precursor sol for the synthesis of nanocrystalline ZSM-5.** *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal- Organic, and Nano-Metal Chemistry*, v. 41, p. 1028–1032, 2011.
- (98) POCHEN, C.; FRANCIS, G.D. **The Deammoniation Reaction of Ammonium X Zeolite.** *Journal of Catalysis*, v.61, p. 452-460, 1980.
- (99) HICKSON, D.A.; CSICSERY, S.M. **The Thermal Behavior of Crystalline Aluminosilicate Catalysts.** *Journal of Catalysis*, v.10, p. 27-33, 1968.
- (100) KRESNAWAHJUESA, O.; OLSON, D. H.; GORTE, R. J.; KÜHL, G. H. **Removal of tetramethylammonium cations from zeolites.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 51, p. 175-188, 2002.
- (101) ROWNAGHI, A.; REZAEI, F.; HEDLUND, J. **Selective formation of light olefin by n-hexane cracking over HZSM-5: Influence of crystal size and acid sites of nano- and micrometer-sized crystals.** *Chemical Engineering Journal*, v. 191, p. 528–533, 2012.

- (102) KONNO, H.; TAGO, T.; NAKASAKA, Y.; OHNAKA, R., NISHIMURA, J.; MASUDA, T. **Effectiveness of nano-scale ZSM-5 zeolite and its deactivation mechanism on catalytic cracking of representative hydrocarbons of naphtha.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.175, p. 25–33, 2013.
- (103) ZHAO, X.; FANG, X.; WU, B.; ZHENG, L.; ZHENG, N. **Facile synthesis of size-tunable ZIF-8 nanocrystals using reverse micelles as nanoreactors.** *Science China Chemistry*, v.57, p. 141–146, 2014.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> – Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion ( $M^+$ ) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al. ....	5
<b>Figura 2.2</b> – Estruturas de quatro zeólitas (de cima para baixo: faujasita ou zeólita X e Y, ZSM – 12, ZSM – 5 e ZSM – 22), com seus respectivos sistemas de canais e dimensões.....	6
<b>Figura 2.3</b> – Tipos de seletividade de forma em peneiras moleculares.....	7
<b>Figura 2.4</b> – Diagrama esquemático da zeólita faujasita.....	8
<b>Figura 2.5</b> – Localização dos sítios cristalográficos na faujasita. ....	9
<b>Figura 2.6</b> – Parâmetros que controlam a síntese de zeólitas. ....	10
<b>Figura 2.7</b> – Síntese hidrotérmica de zeólitas.....	11
<b>Figura 2.8</b> – Evolução da ordem de mistura reacional: (a) primeira fase amorfa, (b) segunda fase amorfa mais organizada e (c) produto cristalino.....	12
<b>Figura 2.9</b> – Mecanismos de formação de coloides monodisperso. ....	13
<b>Figura 2.10</b> – Energia de nucleação, demonstrando o conceito de raio crítico $r_c$ .....	14
<b>Figura 2.11</b> – Parâmetros que controlam a formação de zeólitas nanométricas. ....	16
<b>Figura 2.12</b> – Relação entre o número de núcleos e o tamanho do cristal final. ....	16
<b>Figura 2.13</b> – Efeito do tempo (a) e da temperatura de envelhecimento (b) no diâmetro médio dos cristais da zeólita NaY. ....	19
<b>Figura 2.14</b> – (A) Esquema proposto para o mecanismo de crescimento da zeólita Y em solução coloidal, (B) HTEM das partículas em a) após o preparo da mistura reacional, depois do tratamento hidrotérmico a 100°C por b) 28, c) 48 e d) 75 h. ....	20
<b>Figura 2.15</b> – Microscopias da zeólita Y para diferentes temperaturas de tratamento térmico: (a)100°C e (b) 130°C.....	21
<b>Figura 2.16</b> – Ilustração do mecanismo de cristalização da zeólita faujasita em condições ambiente. ....	22
<b>Figura 2.17</b> – Fração da fase FAU no produto final da síntese (FAU + LTA) mediante a variação da concentração de NaOH na mistura reacional. ....	23
<b>Figura 2.18</b> - Curvas de cristalização para diferentes misturas reacionais: (A) FAU pura; (B) LTA pura; (C) Compósito FAU/LTA; (D) FAU no compósito FAU/LTA; (E) LTA no compósito FAU/LTA.....	24
<b>Figura 2.19</b> – Micrografias das amostras sintetizadas a 100 °C durante 6 h de tratamento hidrotérmico com diferentes razões $Na_2O/Al_2O_3$ (a) 5,5, (b) 6,5, (c) 7,5 e (d) 8,5. ....	25

- Figura 2.20** – (A) DRX das amostras obtidas após a mistura dos reagentes iniciais (a) e após o tratamento hidrotérmico a 35 ° C durante (b) 1, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8 e (i) 14 dias; (j) amostra preparada por tratamento hidrotérmico a 80 ° C durante 5 dias; (B) MET das amostras após a mistura dos reagentes (a) e após o tratamento hidrotérmico para (b) 1, (c) 3, (d) 5, (e) 6 e (f) 7 dias.....26
- Figura 2.21** – Tamanho dos cristais da faujasita, em função da alcalinidade da mistura reacional. Síntese na ausência de composto orgânico (▲) ou na presença de TMA com razões TMA/Si igual a 1 (●) ou 0,18 (○).....27
- Figura 2.22** – Influência do teor de alumínio sobre a carga teórica localizada nos átomos de oxigênio ( $-\delta_{\text{Oxigênio}}$ ) para zeólitas protônicas (a) ou contendo Na (b), K (c) e Cs (d). .....29
- Figura 2.23** – Perfil típico de isotermas de troca iônica: (a) seletivo; (b) não seletivo; (c) seletividade reversa. (d) seletivo; (e) não seletivo; (f) laço de histerese com separação de fases. ....34
- Figura 2.24** – Isotermas de troca iônica da zeólita NaY com os cátions: (▲) amônio, (●) metilamônio, (□) trimetilamônio, (■) tetrametilamônio e (○) céσιο.....36
- Figura 2.25** – Isotermas de troca iônica da zeólita Y na forma sódica com cátions de alquilamônio lineares: (▲) amônio, (●) monometilamônio, (○) monoetilamônio, (■) monopropilamônio, (Δ) monobutilamônio, (◆) monopentilamônio e (★) monohexilamônio. 37
- Figura 2.26** – Isotermas de troca iônica das zeólitas NaX e NaY com cátions: (a) amônio, (b) metilamônio, (c) trimetilamônio e (d) tetrametilamônio. ....38
- Figura 3.1** – Fluxograma do procedimento experimental para obtenção da curva de cristalização. ....43
- Figura 3.2** – Fluxograma do procedimento experimental para avaliar a influência da temperatura de envelhecimento na síntese. ....44
- Figura 3.3** – Fluxograma do procedimento experimental da influência da temperatura de envelhecimento, sem a etapa de tratamento hidrotérmico.....45
- Figura 3.4** – Ilustração do procedimento experimental de troca iônica. ....47
- Figura 3.5** – Micrografia eletrônica de varredura da amostra sintetizada E 72h - 50°C - 2h T.H. exemplificando como foi realizado o método do tamanho de partícula para cada amostra. ....51
- Figura 3.6** – Ilustração do sistema reacional: (a) reatores e (b) reator encamisado acoplado ao condensador. ....53
- Figura 3.7** – Cromatograma típico obtido dos reagentes e produto da condensação de Knoevenagel entre o butiraldeído e o cianoacetato de etila. ....54

<b>Figura 4.1</b> – Difratoformas de raios X da curva de cristalização das amostras envelhecidas a 24 h sob tempos de 0 (a), 2 (b), 4 (c) e 6 (d) h de tratamento hidrotérmico a 100 °C.....	56
<b>Figura 4.2</b> – Difratoformas de raios X da curva de cristalização das amostras envelhecidas a 48 h sob tempos de 0 (a), 2 (b), 4 (c) e 6 (d) h de tratamento hidrotérmico a 100 °C.....	57
<b>Figura 4.3</b> – Difratoformas de raios X da curva de cristalização das amostras envelhecidas a 72 h sob tempos de 0 (a), 2 (b), 4 (c) e 6 (d) h de tratamento hidrotérmico a 100 °C.....	57
<b>Figura 4.4</b> – Difratoforma de raios X da amostra padrão produzida pela Aldrich (Na X). ....	58
<b>Figura 4.5</b> – Curvas de cristalização obtida a partir dos difratogramas das amostras envelhecidas a 25°C durante 24, 48 e 72 h e submetidas à 0, 2, 4 e 6 h de tratamento hidrotérmico a 100°C. ....	59
<b>Figura 4.6</b> – Diâmetro médio dos cristais em função do tempo de tratamento hidrotérmico para as amostras submetidas a períodos de envelhecimento de 24, 48 e 72 h sob 25°C.....	60
<b>Figura 4.7</b> – Micrografias e histograma de frequência das amostras submetidas a 2 h de tratamento hidrotérmico e envelhecimento de 24 (a), 48 (b) e 72 (c) h. ....	61
<b>Figura 4.8</b> – Difratoformas de raios X das amostras envelhecidas a 40 °C durante períodos de 24 (a), 48 (b) e 72 (c) h.....	62
<b>Figura 4.9</b> – Difratoformas de raios X das amostras envelhecidas a 50 °C durante períodos de 24 (a), 48 (b) e 72 (c) h.....	63
<b>Figura 4.10</b> – Difratoformas de raios X das amostras envelhecidas a 60 °C durante períodos de 24 (a), 48 (b) e 72 (c) h. ....	63
<b>Figura 4.11</b> – Diâmetro médio das amostras envelhecidas a 25, 40, 50 e 60°C em função do tempo envelhecimento.....	64
<b>Figura 4.12</b> – Cristalinidade relativa em função do diâmetro médio para os materiais envelhecidos a 25, 40, 50 e 60 °C, durante 24, 48 e 72 h sob 2 h de tratamento hidrotérmico a 100°C.....	65
<b>Figura 4.13</b> – MEV e histograma de frequência das amostras envelhecidas a 40 °C por 24 (a), 48 (b) e 72 (c) h. ....	66
<b>Figura 4.14</b> – MEV e histograma de frequência das amostras envelhecidas a 50 °C por 24 (a), 48 (b) e 72 (c) h. ....	67
<b>Figura 4.15</b> – MEV e histograma de frequência das amostras envelhecidas a 60 °C por 24 (a), 48 (b) e 72 (c) h. ....	67
<b>Figura 4.16</b> – Diâmetro médio dos cristais em função da temperatura envelhecimento.....	69
<b>Figura 4.17</b> – Difratoformas das amostras envelhecidas a 50°C durante períodos de 24 (a), 48 (b) e 72 (c) h. ....	70

<b>Figura 4.18</b> – Difractogramas das amostras envelhecidas a 60°C durante períodos de 24 (a), 48 (b) e 72 (c) h. ....	71
<b>Figura 4.19</b> – Difractogramas das amostras envelhecidas a 70°C durante períodos de 24 (a), 48 (b) e 72 (c) h. ....	71
<b>Figura 4.20</b> – Diâmetro médio dos cristais das amostras envelhecidas a 50, 60 e 70°C em função do tempo envelhecimento. ....	72
<b>Figura 4.21</b> – Cristalinidade relativa em função do diâmetro médio dos cristais para os materiais envelhecidos a 50, 60 e 70 °C, durante 24, 48 e 72 h sem etapa de tratamento hidrotérmico. ....	73
<b>Figura 4.22</b> - MEV e histograma de frequência das amostras envelhecidas a 50 °C por 48 (a) e 72 (b) h. ....	74
<b>Figura 4.23</b> - MEV e histograma de frequência das amostras envelhecidas a 60 °C por 24 (a), 48 (b) e 72 (b) h. ....	75
<b>Figura 4.24</b> - MEV e histograma de frequência das amostras envelhecidas a 70 °C por 24 (a), 48 (b) e 72 (b) h. ....	75
<b>Figura 4.25</b> – Diâmetro médio em função da temperatura envelhecimento. ....	77
<b>Figura 4.26</b> – Conversão do butiraldeído em função do diâmetro dos cristais, utilizando como catalisadores as zeólitas sintetizadas na forma sódica. ....	78
<b>Figura 4.27</b> – Comparação do tempo de síntese entre a metodologia proposta por Chaves et al. (2012) <sup>(14)</sup> , com as modificações realizadas neste trabalho. ....	79
<b>Figura 4.28</b> – DRX das zeólitas FAU nanométrica (N.- Na X) e comercial (Na X). ....	80
<b>Figura 4.29</b> – MEV das zeólitas FAU nanométrica (a) e comercial (b). ....	81
<b>Figura 4.30</b> – Isotermas de fisissorção de nitrogênio para amostras nanométrica e comercial. ....	81
<b>Figura 4.31</b> – Distribuição de poros pelo método BJH em escala normal ....	82
<b>Figura 4.32</b> – Termogramas e suas derivadas das zeólitas N.- Na X e Na X. ....	84
<b>Figura 4.33</b> – Grau de troca iônica obtido pelas zeólitas nanométrica e comercial, trocadas com os cátions $Me_0^+$ , $Me_1^+$ , $Me_3^+$ e $Me_4^+$ , através das técnicas de EDS e ICP. ....	85
<b>Figura 4.34</b> – Impedimentos estéricos devido: (a) à inacessibilidade dos cátions trocadores às cavidades da faujasita; (b) à curta distância entre sítios vizinhos trocáveis. Os cátions trocadores ( $C_T^+$ ) são representados pelas esferas e quando estas apresentam-se transparentes as trocas não ocorrem. ....	86
<b>Figura 4.35</b> – Grau de troca iônica em função do volume dos cátions amônio e metilamônio <sup>(84)</sup> para as amostras nanométrica e comercial. ....	88

- Figura 4.36** – Difractogramas de raios X,  $2\theta$  de 5 a  $35^\circ$  e  $2\theta$  ampliado de 9 a  $11^\circ$  das zeólitas nanométrica (a) e comercial (b) na forma sódica e trocadas com cátions de amônio e metilamônio..... 89
- Figura 4.37** – Parâmetro de cela unitária apresentando pelas zeólitas nanométrica e comercial em função: do grau de troca iônica (a) e do volume dos cátions orgânicos (b). ..... 91
- Figura 4.38** – Termogramas e as derivadas apresentadas pela zeólitas nanométrica e comercial trocadas com cátions:  $Me_0^+$  (a),  $Me_1^+$  (b),  $Me_3^+$  (c) e  $Me_4^+$  (d)..... 93
- Figura 4.39** – Perda molar de água em função: do volume dos cátions trocadores (a) e do grau de troca iônica (b). ..... 96
- Figura 4.40** – Perda molar dos cátions orgânicos..... 96
- Figura 4.41** – Conversão do butiraldeído em função do cátion sob diferentes temperaturas de reação, para as zeólitas comercial e nanométrica trocadas com  $Me_0^+$ ,  $Me_1^+$ ,  $Me_3^+$  e  $Me_4^+$ . .... 98
- Figura 4.42** – Conversão do butiraldeído em função da temperatura de reação, para as amostras nanométrica e comercial contendo cátions de  $Me_0^+$  (a),  $Me_1^+$  (b),  $Me_3^+$  (c) e  $Me_4^+$  (d). ..... 99
- Figura 4.43** – Conversão do butiraldeído em função do diâmetro médio dos cristais para as amostras trocadas com  $Me_1^+$ , na condensação de Knoevenagel em temperaturas de reação de 30 e  $50^\circ C$ . ..... 100
- Figura 4.44** – Conversão do butiraldeído a  $50^\circ C$  na condensação de Knoevenagel em função do número de reações, para os catalisadores nanométricos e comerciais contendo cátions  $Me_0^+$  (a),  $Me_1^+$  (b),  $Me_3^+$  (c) e  $Me_4^+$  (d). ..... 102
- Figura 4.45** – Estabilidade catalítica apresentada pelos catalisadores nanométrico e comercial em função do volume dos cátions orgânicos:  $Me_0^+$ ,  $Me_1^+$ ,  $Me_3^+$  e  $Me_4^+$ . ..... 103
- Figura 4.46** – Termograma e sua derivada do catalisador N. -  $Me_4 X$  sem uso e após o 4º uso. .... 103
- Figura 4.47** – Conversão em função do tempo para condensação de Knoevenagel a  $50^\circ C$ , para as amostras comercial e nanométrica, trocadas com cátions  $Me_0^+$  (a),  $Me_3^+$  (b) e  $Me_4^+$  (c)... 105
- Figura 4.48** – Conversão em função do tempo para as amostras comercial e nanométrica, trocadas com cátion monometilamônio ( $Me_1^+$ ), sob temperaturas de reação: 10 (a), 30 (b) e  $50^\circ C$ . ..... 106

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> – Cátions utilizados e a nomenclatura empregada para as amostras. ....	46
<b>Tabela 3.2</b> – Tempo de retenção dos reagentes e produto por cromatografia gasosa. ....	55
<b>Tabela 4.1</b> – Principais parâmetros apresentados pelas zeólitas comercial e nanométrica. ....	83
<b>Tabela 4.2</b> – Volume e raio iônico dos cátions sódio, amônio e metilamônio <sup>(84)</sup> .....	87
<b>Tabela 4.3</b> – Estimativa do volume ocupado pelos cátions e do máximo percentual de troca iônica apresentado pelas zeólitas nanométrica e comercial.....	87
<b>Tabela 4.4</b> – Ângulos $2\theta$ dos difratogramas e o valor de $a_0$ calculado para as zeólitas nanométrica e comercial na forma sódica e trocadas com cátions de amônio e metilamônio. ....	90
<b>Tabela 4.5</b> – Diferença percentual observada entre as amostras nanométrica e comercial através da perda molar dos cátions $Me_i^+$ .....	97
<b>Tabela 4.6</b> – Velocidade de reação apresentada pelas zeólitas nanométrica e comercial, contendo cátions orgânicos.....	107
<b>Tabela 4.7</b> – Energia de ativação aparente para as zeólitas comercial e nanométrica trocados com o cátion $Me_1^+$ . ....	108
<b>Tabela 4.8</b> – $TOF_0$ dos catalisadores nanométricos e comercial trocados com cátions amônio e metilamônio, na reação de condensação de Knoevenagel.....	109

**LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES**

ADE: Agente direcionador de estrutura

Aerosil: Marca da sílica pirolizada

BEA: Família da estrutura a qual pertence a zeólita Beta

CR (%): Cristalinidade Relativa percentual

$D_{hkl}$ : Diâmetro médio obtido pela equação de Scherrer

DRX: Difração de raios X

EDS: Espectroscopia de raios X com sistema de energia dispersiva

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: Gismondita, Família da estrutura a qual pertence a zeólita P

GT (%): Grau de troca iônica

$hkl$ : Plano de difração do cristal

HTEM: Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

$I_{OBS}$ : Intensidade do pico de difração da amostra

$I_{PAD}$ : Intensidade do pico de difração da amostra padrão

IZA: Associação Internacional de Zeólitas

K: Constante da equação de Scherrer

$L_{OBS}$ : Largura a meia altura da amostra

$L_{PAD}$ : Largura a meia altura do padrão

LTA: Família da estrutura a qual pertence a zeólita A

MET: Microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês)

MEV: Microscopia eletrônica de varredura (MEV, do inglês)

MOR: Modernita, Família da estrutura a qual pertence a zeólita modernita

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

TMABr: Brometo de tetrametilamônio

TMAOH: Hidróxido de tetrametilamônio

TOF: Atividade catalítica por sítio (Turnover frequency, do inglês)

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

APÊNDICE A

Planilha de síntese da zeólita FAU nanométrica, utilizada para os cálculos de massa dos reagentes utilizados.

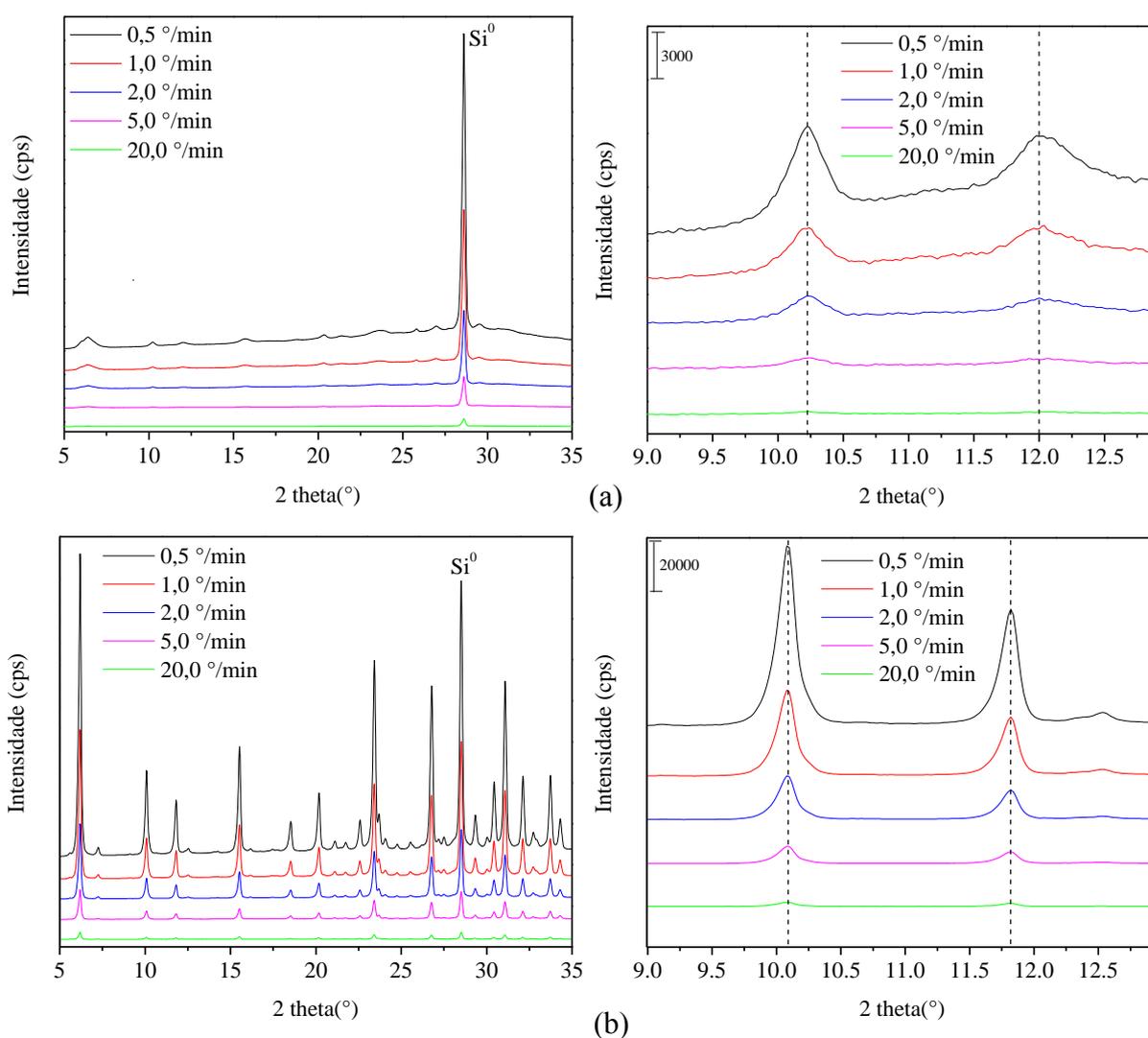
Síntese zeólita FAU Nanométrica									
Composição:	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	MM:				
Razão Molar	8,50	1,00	10,00	180,00	Na	22,990			
					Al	26,982			
					Si	28,086			
					O	15,999			
					H	1,008			
Baseado no Método de: D. Hu et al, Materials Research Bulletin 43 (2008)-3561									
Reagentes									
Fonte SiO <sub>2</sub>	Aerosil 380								
Fonte Alumínio	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)								
Outros:									
Componente do GEL	Razão Molar	MM	Reagente Utilizado	MM Reagente	Mols Reagente	Mols H <sub>2</sub> O	Mols de Na	Massa Reagente	Massa Percentual
Na <sub>2</sub> O	8,50	61,979	NaOH	39,997	14,502	0,000	14,502	580,037	0,126
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00	101,961	Aluminato de Na	94,407	2,000	1,048	2,498	188,815	0,041
SiO <sub>2</sub>	10,00	60,084	Aerosil	60,084	10,000	0,000	0,000	600,843	0,131
H <sub>2</sub> O	180,00	18,015	H <sub>2</sub> O	18,015	178,952	178,952	0,000	3223,874	0,702
					<b>Total</b>	<b>180,000</b>	<b>17,000</b>	<b>4593,5683</b>	<b>1</b>
Massa de Gel na Síntese (g):	50,00								
Reagente Usado	Massa Reagente (g)								
NaOH	6,3136								
Aluminato de Na	2,0552								
Aerosil	6,5400								
H <sub>2</sub> O	35,0912								
Total	50,000								
Legenda :									
		Variáveis							
		Reagente a ser pesado							
Aluminato	MM	% m	% Molar	Proporção					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101,960	54,000	0,530	1,000					
Na <sub>2</sub> O	61,980	41,000	0,662	1,249					
H <sub>2</sub> O	18,020	5,000	0,277	0,524					
MM Aluminato	<b>94,407</b>								
Nº Auto claves	1								
Massa no Autoclave	50,00								



## APÊNDICE C

A Tabela C1 apresenta os valores referentes aos ângulos  $2\theta$  dos difratogramas apresentados pelas zeólitas nanométrica e comercial (Figura C1) referentes ao estudo para determinação da velocidade ideal do goniômetro a ser utilizada no difratômetro Rigaku (Miniflex). As posições dos picos foram corrigidas utilizando como referência a posição do padrão  $\text{Si}^0$  misturado as amostras.

**Figura C1** – Difratogramas das amostras N. – Na X (a) e Na X (b) com diversas velocidades de utilização do goniômetro.

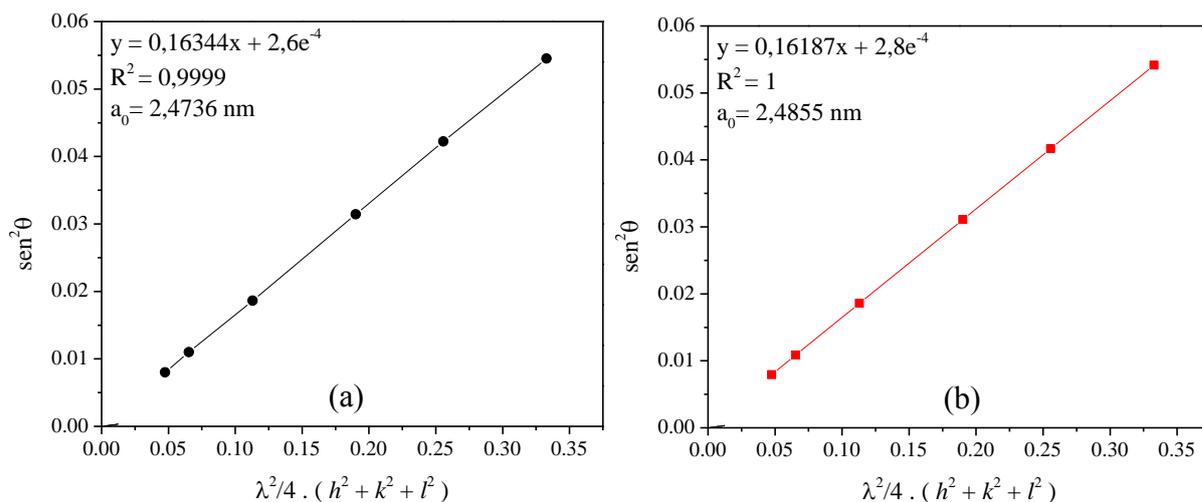


**Tabela C1** – Ângulos  $2\theta$  dos difratogramas das zeólitas N. – Na X e Na X obtidos através da variação da velocidade do goniômetro.

(h k l)	$2\theta$									
	N. - Na X					Na X				
	0,5 °/min	1,0 °/min	2,0 °/min	5,0 °/min	20,0 °/min	0,5 °/min	1,0 °/min	2,0 °/min	5,0 °/min	20 °/min
2 2 0	10,247	10,243	10,265	10,244	10,274	10,227	10,224	10,224	10,226	10,224
3 1 1	12,000	12,024	12,031	12,025	12,051	11,962	11,959	11,960	11,949	11,947
3 3 1	15,603	15,641	15,686	15,740	15,648	15,676	15,671	15,672	15,671	15,670
4 4 0	20,402	20,372	20,419	20,370	20,400	20,324	20,318	20,316	20,319	20,310
5 3 3	23,712	23,701	23,717	23,727	23,734	23,566	23,554	23,558	23,555	23,556
6 4 2	27,006	26,992	27,007	27,022	27,028	26,918	26,906	26,906	26,908	26,904
Tempo médio análise (min)	60	30	15	6	1,5					

Na Tabela C2 encontram-se os valores dos parâmetros de célula unitária e do ajuste linear realizado (Figura C2), obtidos através das equações 11 e 12.

**Figura C2** – Ajuste linear utilizado para determinação do parâmetro de célula unitária das zeólitas nanométrica (a) e comercial (b) na forma sódica com velocidade do goniômetro de  $2^\circ/\text{min}$ .



**Tabela C2** – Valor dos parâmetros obtidos através do ajuste linear referentes a variação de velocidade do goniômetro apresentados pelas zeólitas nanométrica e comercial.

Amostra	Velocidade goniômetro	Parâmetros da Equação		r	R <sup>2</sup>	a <sub>0</sub> (nm)
		y = a + b.x				
		a	b			
N. - Na X	0,5 °/min	1,6E-04	0,1637	0,999	0,999	2,472
	1,0 °/min	2,1E-04	0,1633	0,999	0,999	2,474
	2,0 °/min	2,6E-04	0,1634	0,999	0,999	2,474
	5,0 °/min	2,5E-04	0,1636	0,999	0,999	2,473
	20,0 °/min	2,3E-04	0,1637	0,999	0,999	2,472
Na X	0,5 °/min	2,7E-04	0,1620	1,000	1,000	2,484
	1,0 °/min	2,8E-04	0,1619	1,000	1,000	2,486
	2,0 °/min	2,8E-04	0,1619	1,000	1,000	2,486
	5,0 °/min	2,7E-04	0,1619	1,000	1,000	2,485
	20,0 °/min	2,7E-04	0,1619	1,000	1,000	2,485

A Tabela C3 exibe os resultados referente ao ajuste linear realizado para determinação do parâmetro a<sub>0</sub> das zeólitas trocadas com cátions de amônio e metilamônio.

**Tabela C3** – Valor dos parâmetros obtidos através do ajuste linear utilizados para cálculo do parâmetro a<sub>0</sub> das zeólitas nanométrica e comercial sódicas e trocadas com cátions orgânicos.

Amostras	Parâmetros da Equação		r	R <sup>2</sup>	a <sub>0</sub> (nm)
	y = a + b.x				
	a	b			
N. - Na X	2,6E-04	0,1634	0,999	0,999	2,474
N. - Me <sub>0</sub> X	2,9E-04	0,1605	0,999	0,999	2,496
N. - Me <sub>1</sub> X	3,0E-04	0,1612	0,999	0,999	2,491
N. - Me <sub>3</sub> X	2,8E-04	0,1613	1,000	0,999	2,490
N. - Me <sub>4</sub> X	2,7E-04	0,1621	0,999	0,999	2,484
Na X	2,8E-04	0,1619	1,000	1,000	2,486
Me <sub>0</sub> X	3,0E-04	0,1601	1,000	1,000	2,500
Me <sub>1</sub> X	2,6E-04	0,1605	1,000	1,000	2,496
Me <sub>3</sub> X	2,7E-04	0,1609	1,000	1,000	2,493
Me <sub>4</sub> X	2,9E-04	0,1609	1,000	1,000	2,493

## APÊNDICE D

Programação do cromatógrafo – Método condensação de Knoevenagel.

SPL1			Column		
Temperature:	210	°C	Temperature:	180	°C
Injection Mode:	Split		Equilibration Time:	1.0	min
Carrier Gas:	He		Column Information (RTX-1)		
Flow Control Mode:	Pressure		Serial Number:	958921	
Pressure:	80.9	kPa	Installation Date:	11/02/2008	
Total Flow:	141.6	mL/min	Column Max. Temp:	300	°C
Column Flow:	1.37	mL/min	Length:	29.9	m
Linear Velocity:	31.3	cm/sec	Inner Diameter:	0.32	mm
Purge Flow:	3.0	mL/min	Film Thickness	3	µm
Split Ratio	100.0				
INJ. Program: Pressure			Program Type : Column Temp		
Rate	Pressure	Hold Time	Rate	Temperature	Hold Time
-	80.9	0.00	-	180.0	4.30
0.00	0.0	0.00	40.00	210.0	7.40
Total Program Time: 0.00 min			Total Program Time: 8.0 min		
FID1			General		
Temperature:	250	°C	Ready Check		
Signal Acquire	On		Heat Unit:		
Sampling Rate	40	msec	Column	On	
Stop Time:	8.0	min	SPL1	On	
Delay Time	0.00	min	FID1	On	
Subtrct Detector	None		Baseline Drift:		
Makeup Gas:	He		FID1	Off	
Makeup Flow:	30.0	mL/min	Injection Flow		
H2 Flow:	40.0	mL/min	SPL1 Carrier	On	
Air Flow:	400.00	mL/min	SPL1 Purge	On	
Flow Program Makeup			Detector APC Flow		
Rate	Flow	Hold Time	FID1 Makeup	On	
-	30.0	0.00	FID1 H2	On	
0.00	0.0	0.00	FID1 Air	On	
Total Program Time: 0.00 min			Total Program Time: 0.00 min		
Auto Flame			On		
Reignite			Off		
Auto Zero after Ready			On		

## APÊNDICE E

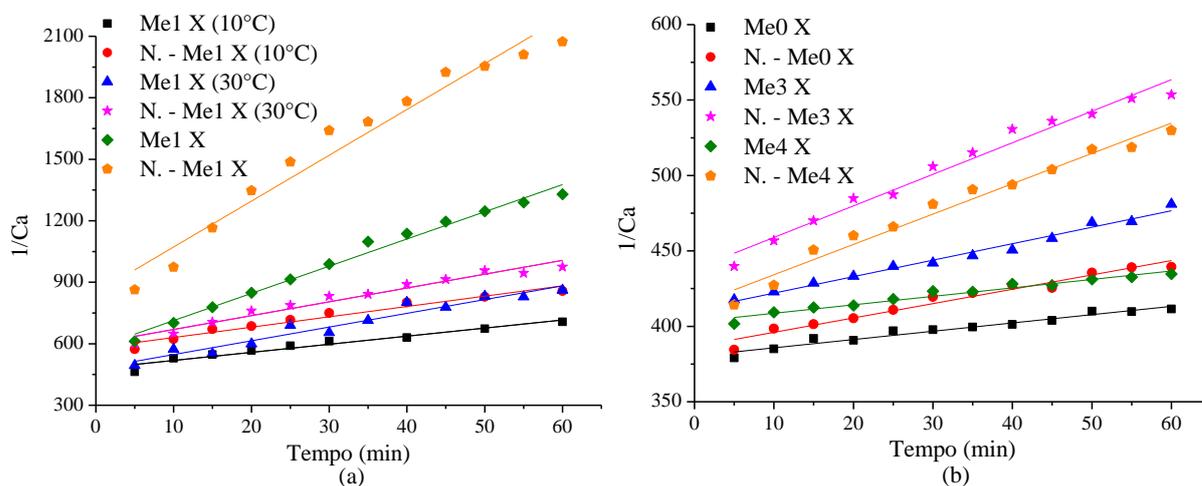
A Tabela E1 apresenta os valores referentes ao ajuste exponencial realizado para obtenção das curvas cinéticas apresentadas pelos catalisadores.

**Tabela E1** – Valor dos parâmetros encontrados através do ajuste para as curvas exponenciais.

Amostras	Temperatura de Reação (°C)	Parâmetros da Equação - ExpoAssoc					R <sup>2</sup>
		y = y <sub>0</sub> + A <sub>1</sub> * ( 1 - exp (-x/t <sub>1</sub> )) + A <sub>2</sub> * ( 1 - exp (-x/t <sub>2</sub> ))					
		y <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	t <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	t <sub>2</sub>	
Me <sub>0</sub> X	50	-4,448	9,009	-123,365	-4,603	8,341	0,988
N. - Me <sub>0</sub> X	50	-0,064	21,003	71,115	4,083	4,521	0,991
Me <sub>1</sub> X	10	1,912	21,124	4,664	21,129	17,874	0,960
N. - Me <sub>1</sub> X	10	59,138	-33,642	2,157	-25,495	27,158	0,998
Me <sub>1</sub> X	30	-0,018	22,761	2,153	46,641	43,541	0,972
N. - Me <sub>1</sub> X	30	59,898	-29,195	1,071	-29,877	15,775	0,992
Me <sub>1</sub> X	30	74,441	-31,783	1,107	-42,540	24,573	0,996
N. - Me <sub>1</sub> X	50	2,233	38,768	11,502	38,700	0,720	0,988
Me <sub>3</sub> X	50	23,036	-88,482	1,412	-14,123	32,298	0,971
N. - Me <sub>3</sub> X	50	0,000	13,250	1,416	26,867	43,088	0,998
Me <sub>4</sub> X	50	-0,002	11,584	64,052	77,547	21,917	0,997
N. - Me <sub>4</sub> X	50	0,028	28,574	47,208	9,329	3,109	0,997

A Figura E1 exhibe os gráficos referentes ao ajuste linear para reação de segunda ordem das zeólitas nanométrica e comercial trocadas com cátions de orgânicos. Na Tabela E2 estão os valores referentes a tal ajuste linear.

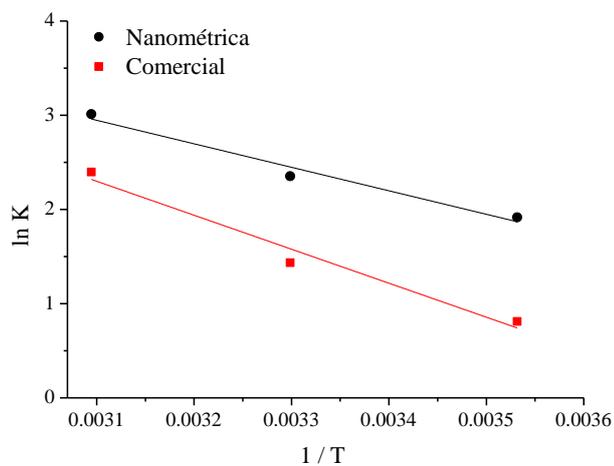
**Figura E1** – Ajuste linear para as amostras comercial e nanométrica trocadas com cátions de: (a) Me<sub>1</sub><sup>+</sup> e (b) Me<sub>0</sub><sup>+</sup>, Me<sub>3</sub><sup>+</sup> e Me<sub>4</sub><sup>+</sup>.



**Tabela E2** – Valor dos parâmetros encontrados através do ajuste linear para reação de 2ª ordem.

Amostras	Temperatura de Reação (°C)	Parâmetros da Equação		r	R <sup>2</sup>
		y = a + b.x			
		a	b		
Me <sub>0</sub> X	50	380,250	0,550	0,978	0,953
N. - Me <sub>0</sub> X	50	386,523	0,951	0,982	0,960
Me <sub>1</sub> X	10	479,117	3,946	0,977	0,948
N. - Me <sub>1</sub> X	10	580,080	5,042	0,981	0,956
Me <sub>1</sub> X	30	480,431	6,700	0,974	0,943
N. - Me <sub>1</sub> X	30	602,309	6,742	0,982	0,961
Me <sub>1</sub> X	30	580,496	13,267	0,994	0,982
N. - Me <sub>1</sub> X	50	848,690	22,357	0,981	0,986
Me <sub>3</sub> X	50	411,096	1,091	0,992	0,958
N. - Me <sub>3</sub> X	50	438,004	2,091	0,989	0,976
Me <sub>4</sub> X	50	403,047	0,561	0,981	0,957
N. - Me <sub>4</sub> X	50	414,098	2,010	0,987	0,973

A Figura E2 mostra o gráfico do ajuste linear para determinação da energia de ativação aparente da reação para as zeólitas nanométrica e comercial trocadas com Me<sub>1</sub><sup>+</sup>. Na Tabela E3 encontram-se os valores obtidos através do ajuste linear.

**Figura E2** – Ajuste linear para determinação da energia de ativação aparente da reação para amostras comercial e nanométrica contendo o cátion Me<sub>1</sub><sup>+</sup>.

**Tabela E3** – Valor dos parâmetros obtidos através do ajuste linear.

Amostras	Parâmetros da Equação		r	R <sup>2</sup>
	y = a + b.x			
	a	b		
Me1 X	13,484	-3607,909	0,987	0,988
N. - Me1 X	10,677	-2493,842	0,949	0,953

APÊNDICE F

Planilha desenvolvida para os cálculos do TOF.

Zeólita	Cátion	Temp. (1)	$(dX_A/dt)_0$ (2)	$N_{A0}$ (3)	$(dN_{A0}/dt)_0$ (4)	GT (5)	$N_{Al}$ (6)	$N_{TS}$ (7)	$N_{MS}$ (8)	$m_{cat}$ (9)	$N_{AS}$ (10)	TOF (min <sup>-1</sup> )	
Nanométrica	Me <sub>0</sub>	50	1,2	2,7E-03	3,2E-03	97%	4,6E+21	4,4E+21	7,4E-03	0,310	2,3E-03	1,4	
		10	16,3	2,4E-03	3,9E-02	92%	4,6E+21	4,2E+21	7,0E-03	0,315	2,2E-03	17,7	
	Me <sub>1</sub>	30	28,4	2,7E-03	7,7E-02	92%	4,6E+21	4,2E+21	7,0E-03	0,313	2,2E-03	35,0	
		50	54,9	2,7E-03	1,5E-01	92%	4,6E+21	4,2E+21	7,0E-03	0,297	2,1E-03	71,2	
	Me <sub>3</sub>	50	9,9	2,7E-03	2,7E-02	80%	4,6E+21	3,7E+21	6,1E-03	0,311	1,9E-03	14,1	
		50	3,8	2,7E-03	1,0E-02	39%	4,6E+21	1,8E+21	2,9E-03	0,314	9,2E-04	11,1	
	Comercial	Me <sub>0</sub>	50	0,6	2,7E-03	1,7E-03	82%	4,6E+21	3,7E+21	6,2E-03	0,321	2,0E-03	0,9
			10	5,7	2,4E-03	1,4E-02	74%	4,6E+21	3,4E+21	5,6E-03	0,297	1,7E-03	8,1
Me <sub>1</sub>		30	11,5	2,7E-03	3,1E-02	74%	4,6E+21	3,4E+21	5,6E-03	0,318	1,8E-03	17,3	
		50	29,7	2,7E-03	8,0E-02	74%	4,6E+21	3,4E+21	5,6E-03	0,295	1,7E-03	48,2	
Me <sub>3</sub>		50	6,8	2,7E-03	1,8E-02	65%	4,6E+21	3,0E+21	4,9E-03	0,296	1,5E-03	12,6	
		50	3,7	2,7E-03	1,0E-02	47%	4,6E+21	2,2E+21	3,6E-03	0,312	1,1E-03	8,9	

- 1 Temp. Temperatura de Reação (°C)
- 2  $(dX_A/dt)_0$  derivada no instante t = zero
- 3  $N_{A0}$  número de mols de A no meio reacional (mols de butiraldeído)
- 4  $(dN_{A0}/dt)_0$  = velocidade molar no instante t = zero
- 5 GT Grau de troca iônica
- 6  $N_{Al}$  número átomos de Alumínio / g zeólita
- 7  $N_{TS}$  número Total de Sítios básicos / g catalisador =  $N_{Al} * GT$
- 8  $N_{MS}$  mols de Sítios Básicos / g catalisador =  $N_{TS} * Avogadro$
- 9  $m_{cat}$  massa de catalisador (g)
- 10  $N_{AS}$  número de mol de Sítios Básicos usados na reação  
6E+23 Avogadro