



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL
CENTRO DE TECNOLOGIA - CTEC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS - PPGMat



JULYANE DA ROCHA SANTOS SOLANO

**SÍNTESE DA ZEÓLITA SSZ-13 COM O USO COMBINADO DE AGENTES
DIRECIONADORES DE ESTRUTURA E CRISTAIS SEMENTES**

MACEIÓ
2022

JULYANE DA ROCHA SANTOS SOLANO

**SÍNTESE DA ZEÓLITA SSZ-13 COM O USO COMBINADO DE AGENTES
DIRECIONADORES DE ESTRUTURA E CRISTAIS SEMENTES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do grau de Doutora em Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Osimar
Sousa da Silva

MACEIÓ
2022

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

S684s Solano, Julyane da Rocha Santos.
Síntese da zeólita SSZ-13 com o uso combinado de agentes
direcionadores de estrutura e cristais sementes / Julyane da Rocha Santos
Solano. – 2022.
127 f. : il. color.

Orientador: Antonio Osimar Sousa da Silva.
Tese (Doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas.
Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Maceió,
2022.

Bibliografia: f. 85-98.
Apêndices: f. 99-127.

1. SSZ-13 - Zeólita. 2. Síntese de zeólitas. 3. Agentes direcionadores de
estrutura. I. Título.

CDU: 66.0

Dedico esta tese a meus pais, Ulisses e Elenilda, assim como ao meu esposo Gustavo, obrigada sempre por todo apoio e cuidado. Minha eterna gratidão e amor a vocês.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois Ele que me permitiu chegar até o final dessa jornada. Obrigada, Senhor, por me capacitar e fornecer o ânimo necessário para que tudo isso valesse a pena.

Minha gratidão ao meu esposo Gustavo Solano, meu parceiro e incentivador, te agradeço por toda compreensão ao aceitar a minha ausência quando necessário. Muito obrigada pelo companheirismo e cuidado. Um agradecimento especial pelo pai maravilhoso que você já é e irá ser, sei que nosso filho João Lucca terá o melhor pai do mundo!

Dedico esta, bem como todas as minhas demais conquistas, aos meus amados pais Ulisses e Elenilda. Gratidão as minhas irmãs, sobrinhas (Lore e Gigi) e a todos os familiares que torceram e acreditaram.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Osimar, por todos esses anos de orientação, obrigada professor pelo empenho, paciência e credibilidade. Agradeço também, em especial, a Prof^a. Dr^a. Soraya Alencar, que antes de tudo é uma grande amiga.

A Universidade Federal de Alagoas por todos esses anos me proporcionar um ambiente acadêmico de excelência para o meu aprendizado.

Agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas (FAPEAL) pelos financiamentos concedidos durante o doutorado através da bolsa regular do país.

Aos colegas do Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat), pela amizade e colaboração na realização de diversas etapas deste trabalho. A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho a minha eterna gratidão!

RESUMO

Zeólitas têm sido amplamente utilizadas na indústria devido as suas excelentes propriedades, tais como elevada área superficial, acidez, dentre outras. O desenvolvimento de diferentes estratégias de síntese possibilita o aprimoramento da metodologia de síntese e das propriedades físico-químicas das estruturas zeolíticas. Estudos recentes vem sendo desenvolvidos na otimização da síntese da zeólita SSZ-13 (redução do tempo de cristalização, utilização de reagentes menos onerosos, dentre outros) com o objetivo de ampliar a gama de aplicações desta estrutura. Diante disso, a presente pesquisa abordou a otimização da síntese da zeólita SSZ-13 utilizando cloreto de colina, hexametilenoctetramina, betaína, cloreto de 1-(cis-3-cloroalil) -3,5,7- triazo-1-azoniaadamantano e cloreto de 5-etil-1-azo-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano como agentes direcionadores de estrutura combinados com cristais sementes. Os cristais sementes, com estrutura CHA, foram sintetizados a partir de um gel inorgânico obtido pela transformação interzeolítica da zeólita faujasita. Foram avaliados alguns parâmetros de síntese importantes para a obtenção da zeólita SSZ-13, tais como: razão molar direcionador/SiO₂ = 0,10, 0,40 e 0,8, razão molar OH/SiO₂ = 0,4 e 0,8, percentual de cristais sementes 2,5% e 10% e tempos de cristalização entre 24 a 72 horas. As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX), análise térmica (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), adsorção-dessorção de nitrogênio e dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃). Os catalisadores que apresentaram melhores propriedades texturais foram submetidos ao teste catalítico utilizando como reação modelo o craqueamento do n-hexano. Os resultados de DRX revelaram que entre os agentes direcionadores de estrutura utilizados, somente o cloreto de colina e o hexametilenoctetramina foram eficazes para a formação da SSZ-13 pura com 24 horas e 48 horas de cristalização, respectivamente. Constatou-se, que para OH/SiO₂ = 0,4 não houve a formação da SSZ-13 em todos os tempos estudados. Para as sínteses com cloreto de colina, o aumento da alcalinidade (OH/SiO₂ = 0,8), promoveu a nucleação e o crescimento de cristais levando a formação da SSZ-13 com elevada pureza e cristalinidade, independentemente do percentual de cristais sementes. Porém, as sínteses com hexametilenoctetramina só foram eficientes com o percentual de cristais sementes de 10%. Os resultados de EDX denotaram que as amostras que contém a fase SSZ-13 apresentaram valores de razão SiO₂/Al₂O₃ muito próximos, entre 9 e 11, indicando uma faixa restrita de formação da zeólita SSZ-13. As amostras apresentaram morfologia de aglomerados de cristais cúbicos intercrescidos e propriedades texturais e ácidas característicos da estrutura CHA. Os resultados de atividade catalítica demonstraram que a amostra sintetizada com cloreto de colina sofreu uma maior desativação de partes de seus sítios ácidos pela deposição de coque resultando numa conversão inferior (cerca de 21%) quando comparada a amostra sintetizada com hexametilenoctetramina que apresenta uma acidez total mais baixa, mas alcançou uma conversão de aproximadamente 25% e um teor de coque de apenas 8,3%.

Palavras-Chave: Zeólita SSZ-13; Síntese; Agente direcionador de estrutura; Cristais sementes.

ABSTRACT

Zeolites have been widely used in industry due to their excellent properties, such as high surface area, acidity, among others. The development of different synthesis strategies makes it possible to improve the synthesis methodology and the physicochemical properties of zeolitic structures. Recent studies have been developed to optimize the synthesis of SSZ-13 zeolite (reduction of crystallization time, use of less expensive reagents, among others) in order to expand the range of applications of this structure. Therefore, the present research addressed the optimization of the synthesis of SSZ-13 zeolite using choline chloride, hexamethylenetetramine, betaine, 1-(cis-3-chloroallyl)-3,5,7-triazo-1-azoniaadamantane chloride and of 5-ethyl-1-azo-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octane as structure-directing agents combined with seed crystals. The seed crystals, with CHA structure, were synthesized from an inorganic gel obtained by the interzeolitic transformation of faujasite zeolite. Some important synthesis parameters for obtaining SSZ-13 zeolite were evaluated, such as: directing molar ratio/SiO₂ = 0.10, 0.40 and 0.8, OH/SiO₂ molar ratio = 0.4 and 0.8, percentage of seed crystals 2.5% and 10% and crystallization times between 24 to 72 hours. The samples were characterized by X-ray diffractometry (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), thermal analysis (TG/DTG), scanning electron microscopy (SEM), nitrogen adsorption-desorption and ammonia desorption at programmed temperature (TPD-NH₃). The catalysts that presented better textural properties were submitted to the catalytic test using the cracking of n-hexane as a model reaction. The XRD results revealed that among the structure-directing agents used, only choline chloride and hexamethylenetetramine were effective for the formation of pure SSZ-13 with 24 hours and 48 hours of crystallization, respectively. It was found that for OH/SiO₂ = 0.4 there was no formation of SSZ-13 at all times studied. For choline chloride syntheses, the increase in alkalinity (OH/SiO₂ = 0.8) promoted nucleation and crystal growth leading to the formation of SSZ-13 with high purity and crystallinity, regardless of the percentage of seed crystals. However, the syntheses with hexamethylenetetramine were only efficient with the percentage of seed crystals of 10%. The EDX results showed that the samples containing the SSZ-13 phase presented very close values of SiO₂/Al₂O₃ ratio, between 9 and 11, indicating a restricted range of SSZ-13 zeolite formation. The samples showed morphology of intergrown cubic crystal clusters and textural and acidic properties characteristic of the CHA structure. The catalytic activity results showed that the sample synthesized with choline chloride suffered a greater deactivation of parts of its acid sites by the deposition of coke, resulting in a lower conversion (about 21%) when compared to the sample synthesized with hexamethylenetetramine, which presents a total acidity lower, but achieved a conversion of approximately 25% and a coke content of only 8.3%.

Keywords: Zeolite SSZ-13; Synthesis; Structure-directing agents; Seeds Crystal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formação de diferentes estruturas zeolíticas a partir da unidade primária de construção.....	30
Figura 2 - Código do tipo de estrutura zeolítica.....	31
Figura 3 -Representação esquemática da (a) taxa de nucleação e (b) taxa de crescimento do cristal da zeólita descritos com uma curva típica sigmoideal.....	33
Figura 4- Esquema de cristalização da síntese da zeólita BETA isenta de direcionador e assistida com cristais sementes.....	35
Figura 5 - Recristalização de uma zeólita “pai”: (A) transformações interzeolíticas levando a recristalização de uma zeólita com estrutura diferente (“filha”) e (B) síntese com o uso de semente levando a recristalização de uma zeólita com estrutura idêntica ou diferente (“filha”)	36
Figura 6 - SSZ-13 (tipo de estrutura CHA) zeólita de estrutura com anel de 8 membros. A interconexão das unidades de construção compostas d6r e CHA originam uma rede tridimensional de poros.....	39
Figura 7 - Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC.....	45
Figura 8 - Fluxograma da síntese dos cristais sementes.....	47
Figura 9 - Fluxograma das sínteses de SSZ-13 com adição de cristais sementes e ausência de direcionador orgânico	48
Figura 10- Fluxograma das sínteses de SSZ-13 com direcionador orgânico e sem adição de cristais sementes	50
Figura 11 - Fluxograma das sínteses de SSZ-13 com direcionador orgânico e com adição de cristais sementes	52
Figura 12- Difratoograma dos cristais sementes	59
Figura 13 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a -196 °C dos cristais sementes.....	60
Figura 14- Micrografias de varreduras dos cristais sementes S _{CHA} com (a) ampliação 10000x e (b) 5000x	61
Figura 15 - Difratoograma da zeólita SSZ-13 com adição de cristais sementes e ausência de direcionador orgânico: (a)SZ13_2,5S-72h e (b) SZ13_10S-72h.....	61
Figura 16 - Difratoogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina: (a) SZ13_1-72h, (b) SZ13_3-72h, (c) SZ13_2-72h e (d) SZ13_4-72h	62
Figura 17 - Difratoogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com HTMA: (a) SZ13_5-72h, (b) SZ13_7-72h, (c) SZ13_6-72h e (d) SZ13_8-72h.....	63
Figura 18 - Difratoogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com Betaína: (a) SZ13_9-72h, (b) SZ13_11-72h, (c) SZ13_10-72h e (d) SZ13_12-72h.....	64

Figura 19 - Difractogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com CTA: (a) SZ13_13-72h, (b) SZ13_15-72h, (c) SZ13_14-72h e (d) SZ13_16-72h.....	64
Figura 20 - Difractogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com CEAD: (a) SZ13_17-72h, (b) SZ13_19-72h, (c) SZ13_18-72h e (d) SZ13_20-72h.....	65
Figura 21 - Difractogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina: (a) SZ13_1S-72h, (b) SZ13_2S-72h, (c) SZ13_5S-72h e (d) SZ13_6S-72h.....	66
Figura 22- Difractogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina: (a) SZ13_3S-24h, (b) SZ13_4S-24h, (c) SZ13_7S-24h e (d) SZ13_8S-24h.....	67
Figura 23 - Difractogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com HTMA: (a) SZ13_9S-72h, (b) SZ13_10S-72h, (c) SZ13_13S-72h e (d) SZ13_14S-72h.....	68
Figura 24- Difractogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com HTMA: (a) SZ13_11S-72h, (b) SZ13_15S-72h, (c) SZ13_17S-72h, (d) SZ13_12S-72h, (e) SZ13_16S-72h e (f) SZ13_18S-72h	69
Figura 25- Difractogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com betaína (a) SZ13_19S-72h e (b) SZ13_20S-72h, CTA (c) SZ13_21S-72h e (d) SZ13_21S-72h e CEAD (e) SZ13_23S-72h e (f) SZ13_24S-72h	70
Figura 26 - Curvas de perdas de massa (TG) e de derivada da perda de massa (DTG) das amostras sintetizadas com cloreto de colina: (a) SZ13_3S-24h, (b) SZ13_4S-24h, (c) SZ13_7S-24h e (d) SZ13_8S-24h.....	73
Figura 27 - Curvas de perdas de massa (TG) e de derivada da perda de massa (DTG) das amostras sintetizadas com HTMA: (a) SZ13_12S-48h, (b) SZ13_16S-48h e (c) SZ13_18S-48h	73
Figura 28 - Micrografias de varreduras das amostras sintetizadas com cloreto de colina: (a) SZ13_3S-24h, (b) SZ13_4S-24h, (c) SZ13_7S-24h e (d) SZ13_8S-24h.....	75
Figura 29 - Micrografias de varreduras das amostras sintetizadas com HTMA: (a) SZ13_12S-48h, (b) SZ13_16S-48h e (c) SZ13_18S-48h.....	75
Figura 30 - Isotermas de adsorção - dessorção de N ₂ a - 196 °C das amostras sintetizadas com cloreto de colina: (a) SZ13_3S-24h, (b) SZ13_4S-24h, (c) SZ13_7S-24h e (d) SZ13_8S-24h e com HTMA: (e) SZ13_12S-48h, (f) SZ13_16S-48h e (g) SZ13_18S-48h.....	76
Figura 31 - Curvas de TPD-NH ₃ para sínteses com cloreto de colina: (a) SZ13_3S-24h, (b) SZ13_4S-24h, (c) SZ13_7S-24h e (d) SZ13_8S-24h.....	78
Figura 32 - Curvas de TPD-NH ₃ para sínteses com HTMA: (a) SZ13_12S-48h, (b) SZ13_16S-48h e (c) SZ13_18S-48h.....	79
Figura 33 – Conversão de n-hexano em função do tempo de reação a 550 °C para as amostras (a) SZ13_8S-24h e (b) SZ13_16S-48h.	81
Figura 34– Teor de coque para as amostras SZ13_8S-24h e SZ13_16S-48h	82

Figura 35 - Difractogramas das amostras sintetizadas com cloreto de colina em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO ₂ = 0,1 e razão molar OH/SiO ₂ =0,4.....	104
Figura 36 - Difractogramas das amostras sintetizadas com cloreto de colina em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO ₂ = 0,1 e razão molar OH/SiO ₂ =0,8.....	104
Figura 37 - Difractogramas das amostras sintetizadas com cloreto de colina em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO ₂ = 0,4 e razão molar OH/SiO ₂ =0,4.....	105
Figura 38 - Difractogramas das amostras sintetizadas com cloreto de colina em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO ₂ = 0,4 e razão molar OH/SiO ₂ =0,8.....	105
Figura 39 - Difractogramas das amostras sintetizadas com HTMA em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO ₂ = 0,1 e razão molar OH/SiO ₂ =0,4.....	106
Figura 40 - Difractogramas das amostras sintetizadas com HTMA em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO ₂ = 0,1 e razão molar OH/SiO ₂ =0,8.....	106
Figura 41 - Difractogramas das amostras sintetizadas com HTMA em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO ₂ = 0,4 e razão molar OH/SiO ₂ =0,4.....	107
Figura 42 - Difractogramas das amostras sintetizadas com HTMA em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO ₂ = 0,4 e razão molar OH/SiO ₂ =0,8.....	107
Figura 43 - Difractogramas das amostras sintetizadas com Betaína em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO ₂ = 0,1 e razão molar OH/SiO ₂ =0,4.....	108
Figura 44 - Difractogramas das amostras sintetizadas com Betaína em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO ₂ = 0,1 e razão molar OH/SiO ₂ =0,8.....	108
Figura 45 - Difractogramas das amostras sintetizadas com Betaína em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO ₂ = 0,4 e razão molar OH/SiO ₂ =0,4.....	109
Figura 46 - Difractogramas das amostras sintetizadas com Betaína em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO ₂ = 0,4 e razão molar OH/SiO ₂ =0,8.....	109
Figura 47 - Difractogramas das amostras sintetizadas com CTA em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO ₂ = 0,1 e razão molar OH/SiO ₂ =0,4.....	110
Figura 48 - Difractogramas das amostras sintetizadas com CTA em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO ₂ = 0,1 e razão molar OH/SiO ₂ =0,8.....	110
Figura 49 - Difractogramas das amostras sintetizadas com CTA em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO ₂ = 0,4 e razão molar OH/SiO ₂ =0,4.....	111
Figura 50 - Difractogramas das amostras sintetizadas com CTA em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO ₂ = 0,4 e razão molar OH/SiO ₂ =0,8.....	111
Figura 51 - Difractogramas das amostras sintetizadas com CEAD em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO ₂ = 0,1 e razão molar OH/SiO ₂ =0,4.....	112
Figura 52 - Difractogramas das amostras sintetizadas com CEAD em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO ₂ = 0,1 e razão molar OH/SiO ₂ =0,8.....	112

Figura 53 - Difractogramas das amostras sintetizadas com CEAD em diferentes tempos de cristalização com razão molar $DIR/SiO_2 = 0,4$ e razão molar $OH/SiO_2=0,4$	113
Figura 54 - Difractogramas das amostras sintetizadas com CEAD em diferentes tempos de cristalização com razão molar $DIR/SiO_2 = 0,4$ e razão molar $OH/SiO_2=0,8$	113
Figura 55 - Difractogramas das amostras sintetizadas com cloreto de colina e 2,5% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar $DIR/SiO_2 = 0,1$ e razão molar $OH/SiO_2=0,4$	114
Figura 56 - Difractogramas das amostras sintetizadas com cloreto de colina e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar $DIR/SiO_2 = 0,1$ e razão molar $OH/SiO_2=0,4$	114
Figura 57 - Difractogramas das amostras sintetizadas com cloreto de colina e 2,5% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar $DIR/SiO_2 = 0,1$ e razão molar $OH/SiO_2=0,8$	115
Figura 58 - Difractogramas das amostras sintetizadas com cloreto de colina e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar $DIR/SiO_2 = 0,1$ e razão molar $OH/SiO_2=0,8$	115
Figura 59 - Difractogramas das amostras sintetizadas com cloreto de colina e 2,5% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar $DIR/SiO_2 = 0,4$ e razão molar $OH/SiO_2=0,4$	116
Figura 60 - Difractogramas das amostras sintetizadas com cloreto de colina e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar $DIR/SiO_2 = 0,4$ e razão molar $OH/SiO_2=0,4$	116
Figura 61 - Difractogramas das amostras sintetizadas com cloreto de colina e 2,5% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar $DIR/SiO_2 = 0,4$ e razão molar $OH/SiO_2=0,8$	117
Figura 62 - Difractogramas das amostras sintetizadas com cloreto de colina e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar $DIR/SiO_2 = 0,4$ e razão molar $OH/SiO_2=0,8$	117
Figura 63 - Difractogramas das amostras sintetizadas com HTMA e 2,5% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar $DIR/SiO_2 = 0,1$ e razão molar $OH/SiO_2=0,4$	118
Figura 64 - Difractogramas das amostras sintetizadas com HTMA e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar $DIR/SiO_2 = 0,1$ e razão molar $OH/SiO_2=0,4$	118
Figura 65 - Difractogramas das amostras sintetizadas com HTMA e 2,5% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar $DIR/SiO_2 = 0,1$ e razão molar $OH/SiO_2=0,8$	119

Figura 66 - Difrátogramas das amostras sintetizadas com HTMA e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar $DIR/SiO_2 = 0,1$ e razão molar $OH/SiO_2=0,8$	119
Figura 67 - Difrátogramas das amostras sintetizadas com HTMA e 2,5% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar $DIR/SiO_2 = 0,4$ e razão molar $OH/SiO_2=0,4$	120
Figura 68 - Difrátogramas das amostras sintetizadas com HTMA e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar $DIR/SiO_2 = 0,4$ e razão molar $OH/SiO_2=0,4$	120
Figura 69 - Difrátogramas das amostras sintetizadas com HTMA e 2,5% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar $DIR/SiO_2 = 0,4$ e razão molar $OH/SiO_2=0,8$	121
Figura 70 - Difrátogramas das amostras sintetizadas com HTMA e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar $DIR/SiO_2 = 0,4$ e razão molar $OH/SiO_2=0,8$	121
Figura 71 - Difrátogramas das amostras sintetizadas com HTMA e 2,5% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar $DIR/SiO_2 = 0,8$ e razão molar $OH/SiO_2=0,8$	122
Figura 72 - Difrátogramas das amostras sintetizadas com HTMA e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar $DIR/SiO_2 = 0,8$ e razão molar $OH/SiO_2=0,8$	122
Figura 73 - Difrátogramas das amostras sintetizadas com Betaína e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar $DIR/SiO_2 = 0,1$ e razão molar $OH/SiO_2=0,8$	123
Figura 74 - Difrátogramas das amostras sintetizadas com Betaína e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar $DIR/SiO_2 = 0,4$ e razão molar $OH/SiO_2=0,8$	123
Figura 75 - Difrátogramas das amostras sintetizadas com CTA e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar $DIR/SiO_2 = 0,1$ e razão molar $OH/SiO_2=0,8$	124
Figura 76 - Difrátogramas das amostras sintetizadas com CTA e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar $DIR/SiO_2 = 0,4$ e razão molar $OH/SiO_2=0,8$	124
Figura 77 - Difrátogramas das amostras sintetizadas com CEAD e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar $DIR/SiO_2 = 0,1$ e razão molar $OH/SiO_2=0,8$	125

Figura 78 - Difractogramas das amostras sintetizadas com CEAD e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO ₂ = 0,4 e razão molar OH/SiO ₂ =0,8.....	125
Figura 79 - Curvas TG/DTG da amostra SZ13_8S-24h após a reação de craqueamento de n-hexano, sob a taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	126
Figura 80 - Curvas TG/DTG da amostra SZ13_18S-48h após a reação de craqueamento de n-hexano, sob a taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	126
Figura 81 - Difractograma padrão da zeólita CHA.....	127
Figura 82 - Difractograma padrão da zeólita SSZ-13.....	127
Figura 83 - Difractograma padrão da zeólita P.....	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Patentes depositadas no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI)	24
Tabela 2- Patentes depositadas no Espacenet, USPTO e WIPO.....	25
Tabela 3- Número de artigos científicos pesquisados no portal periódicos Capes	26
Tabela 4 - Efeitos das razões molares no processo de cristalização.....	37
Tabela 5- Características e procedência dos reagentes.....	46
Tabela 6 - Composição molar do gel das sínteses da SSZ-13 com direcionador orgânico e sem a adição de cristais sementes	48
Tabela 7 – Direcionadores orgânicos.....	49
Tabela 8- Composição molar do gel das sínteses da SSZ-13 com direcionador orgânico e sem a adição de cristais sementes.....	51
Tabela 9- Parâmetros avaliados na síntese da SSZ-13 com direcionador e cristais sementes.	53
Tabela 10 - Condições iniciais de operação de reação.	57
Tabela 11- Resultados obtidos a partir da síntese da semente	58
Tabela 12- Propriedades texturais dos cristais sementes	60
Tabela 13 - Condições de síntese, rendimento pós-síntese e os resultados das caracterizações por DRX e EDX das amostras padrões.	72
Tabela 14 - Quantificação das etapas de perdas de massas das amostras padrões	74
Tabela 15 - Propriedades texturais das amostras de SSZ-13	77
Tabela 16 - Resultados da caracterização da acidez por TPD-NH ₃	79
Tabela 17- Resultados das amostras sintetizadas com direcionador e sem cristais sementes	100
Tabela 18- Resultados das amostras sintetizadas com direcionador e com cristais sementes	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Betaína
BET	<i>Brunauer, Emmett e Teller</i>
BJH	<i>Barret, Joyner e Halenda</i>
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CC	Cloreto de colina
CEAD	Cloreto de 5-etil-1-azo-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano
CHA	Chabazita
CTA	Cloreto de 1-(cis-3-cloroalil) -3,5,7- triazo-1-azoniaadamantano
DIR	Direcionador orgânico
DMACHA	N, N, N-dimetiletilciclohexilamônio
DRX	Difratometria de raios X
Espacenet	<i>Europe's Network of Patent Databases</i>
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
INPI	Instituto Nacional da Propriedade Industrial
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
IZA	<i>Internacional Zeolite Association</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
SAPO-34	Silicoaluminofosfato-34
SAR	<i>Sílica-alumina ratio</i>
TG/DTG	Análise térmica
TMAda-I	Iodeto de N, N-trimetil-1-adamantanamina
TMAdaOH	Hidróxido de N, N, N-trimetil-1-adamantamônio
TPD-NH ₃	Dessorção de amônia à temperatura programada
USPTO	<i>United States Patent and Trademark Office</i>
WIPO	<i>World Intellectual Property Organization</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

A_{BET}	Área superficial específica
A_{Ext}	Área superficial externa
A_{Micro}	Área microporosa
V_{Micro}	Volumen microporoso
V_{T}	Volumen total de poros
V_{Meso}	Volumen mesoporoso

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	RELEVÂNCIA DO TEMA	22
3	OBJETIVOS	28
3.1	OBJETIVO GERAL	28
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
4.1	ZEÓLITAS: ASPECTOS GERAIS	29
4.1.1	Definição e breve histórico	29
4.1.2	Estrutura cristalina, classificação e propriedades das zeólitas	29
4.2	ZEÓLITAS SINTÉTICAS	32
4.2.1	Síntese hidrotérmica de zeólitas: mecanismo de formação	32
4.2.2	Síntese de zeólitas assistida por direcionadores orgânicos	33
4.2.3	Síntese de zeólitas assistida por cristais sementes	34
4.2.4	Transformação interzeolítica	35
4.2.5	Principais fatores que influenciam a síntese de zeólitas	37
4.3	ZEÓLITA SSZ-13	39
4.4	CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE MOLÉCULAS MODELO	41
4.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	42
4.5.1	Difratometria de raios X (DRX)	42
4.5.2	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva	43
4.5.3	Análise térmica	44
4.5.4	Adsorção- dessorção de Nitrogênio	44
4.5.5	Dessorção de amônia a temperatura programada	45
4.5.6	Microscopia eletrônica de varredura	45
5.1	REAGENTES UTILIZADOS	46
5.2	SÍNTESE DOS CRISTAIS SEMENTES	46
5.4	SÍNTESES DA ZEÓLITA SSZ-13 COM ADIÇÃO DE DIRECIONADOR ORGÂNICO E AUSÊNCIA CRISTAIS SEMENTES	49

SUMÁRIO

5.5	SÍNTESES DA ZEÓLITA SSZ-13 COM DIRECIONADOR ORGÂNICO E CRISTAIS SEMENTES.....	51
5.6	CALCINAÇÃO DAS AMOSTRAS E TROCA IÔNICA	54
5.7	CARACTERIZAÇÕES.....	55
5.7.1	Difratometria de raios X (DRX).....	55
5.7.2	Espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDX).....	55
5.7.3	Análise térmica (TG/DTG)	55
5.7.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	56
5.7.5	Adsorção – dessorção de nitrogênio	56
5.7.6	Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃)	56
5.8	AVALIAÇÃO CATALÍTICA	57
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	58
6.1	SÍNTESE DOS CRISTAIS SEMENTES (S _{CHA}).....	58
6.1.1	Difratometria de raios X.....	58
6.1.2	Adsorção – dessorção de nitrogênio	59
6.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	60
6.2	SÍNTESES DA ZEÓLITA SSZ-13 COM ADIÇÃO DE CRISTAIS SEMENTES E AUSÊNCIA DE DIRECIONADOR ORGÂNICO	61
6.3	SÍNTESES DA ZEÓLITA SSZ-13 COM ADIÇÃO DE DIRECIONADOR ORGÂNICO	62
6.3.1	Síntese da SSZ-13 com adição de direcionador orgânico na ausência de cristais sementes	62
6.3.2	Síntese da SSZ-13 com adição de direcionador orgânico e cristais sementes 65	
6.4	RENDIMENTO PÓS-SÍNTESES, CRISTALINIDADE RELATIVA E EDX	70
6.5	ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTG)	72
6.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	74
6.7	ADSORÇÃO – DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO	76
6.8	DESSORÇÃO DE AMÔNIA À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-NH ₃)	78
6.9	AVALIAÇÃO CATALÍTICA	80
7	CONCLUSÕES	83

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
REFERÊNCIAS	86
APÊNDICE A - Resultados das amostras de SSZ-13 sintetizadas com todos os tempos de cristalização	100
APÊNDICE B – Difratomogramas das sínteses realizadas com direcionador orgânico e ausência de cristais sementes	104
APÊNDICE C – Difratomogramas das sínteses realizadas com direcionador orgânico e cristais sementes	114
APÊNDICE D – Curvas TG/DTG dos catalisadores coqueados após a reação de craqueamento de n-hexano	126
ANEXO A – Difratomogramas Padrões	127

1 INTRODUÇÃO

As zeólitas são minerais com estrutura microporosa, de origem natural ou sintética, com excelentes propriedades químicas e estruturais. Essa classe de materiais apresenta importante papel em várias áreas tecnológicas, sendo amplamente empregados nos segmentos de separação de gases, membranas, adsorventes, catálise e processos de troca iônica (DAI *et al.*, 2020; FISCHER, 2020; GUIDA *et al.*, 2020; HASANZADEH *et al.*, 2020; MOHAN; DINESHA; KUMAR, 2020; PÉREZ-BOTELLA *et al.*, 2019).

Zeólitas que pertencem às peneiras moleculares do tipo CHA, de baixo teor de sílica (chabazita), alto teor de sílica (SSZ-13) e silicoaluminofosfato-34 (SAPO-34) têm atraído muitas atenções para aplicações de separação e catálise (LIU, BO *et al.*, 2014). Com destaque para a SSZ-13, que apresenta excelente estabilidade hidrotérmica, acidez moderada e estrutura de poros ordenada (HAN, JINFENG *et al.*, 2020).

Em geral, a zeólita SSZ-13 é obtida através da síntese hidrotérmica na presença de hidróxido de N, N, N-trimetil-1-adamantamônio (TMAdaOH) como agente direcionador de estrutura (direcionador orgânico) e com um período de cristalização tipicamente superior a 3 dias (DUSSELIER; DAVIS, 2018; EILERTSEN *et al.*, 2012; ZONES, STACEY I., 1985). Entretanto, o alto custo do TMAdaOH e o elevado tempo de cristalização são as principais restrições para a produção e aplicação da SSZ-13. Assim, esforços recentes se concentram em melhorar as rotas de síntese desse material com o objetivo de minimizar os custos de fabricação mantendo, ou mesmo aumentando, o seu desempenho.

Até o momento, a SSZ-13 foi obtida seja por síntese direta (de precursores de sílica e alumina) (CHEN *et al.*, 2014; WANG, JIANCHENG *et al.*, 2014; XU, RUINIAN *et al.*, 2015) ou pela conversão de outras zeólitas (LEV, GIS, L e MFI) (GOTO *et al.*, 2012; LI, DEBING *et al.*, 2020; LIU, LIPING *et al.*, 2019). Uma série de direcionadores orgânicos, como o hidróxido de benziltrimetilamônio (ITAKURA *et al.*, 2011), cloreto de colina (WANG, XIAOHUA *et al.*, 2020; XU, RUINIAN *et al.*, 2015), N, N, N brometo de dimetiletilciclohexilamônio (WANG, XIONG *et al.*, 2015) e Cu-tetraetilenopentamina (Cu -TEPA) (WANG, JIANCHENG *et al.*, 2014; XIE, LIJUAN *et al.*, 2014) foram utilizados como direcionadores alternativos para a substituição do TMAdaOH. Além

disso, a adição de cristais de sementes ao gel de síntese foi provada ser uma prática útil para reduzir o tempo de cristalização, pois agem como pré-núcleos reduzindo o tempo de formação dos núcleos secundários (ZENG *et al.*, 2020).

Assim, neste trabalho foi realizada a síntese da zeólita SSZ-13 com uso combinado de cristais sementes e direcionadores orgânicos alternativos (cloreto de colina, hexametilenotetramina, betaína, cloreto de 1-(cis-3-cloroalil) -3,5,7- triazo-1-azoniaadamantano e cloreto de 5-etil-1-azo-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano). Esses direcionadores foram escolhidos por serem amplamente disponíveis no mercado a preços mais baixos, por apresentarem semelhanças com o anel bicíclico do TMAOH e possuírem o grupo de amônio quaternário ((CH₃)₄N⁺). Além disso, atualmente, não há relatos da síntese da SSZ-13 com os direcionadores orgânicos selecionados, com exceção do cloreto de colina, do qual poucos trabalhos foram publicados com o seu uso, porém melhorias da síntese do material ainda não foram estudadas. O emprego de cristais sementes tem como objetivo acelerar o processo de cristalização, dessa forma poderá se obter a zeólita com tempos mais curtos, tornando estas rotas alternativas muito mais econômicas e com grande potencial de aplicação industrial.

Além de selecionar os direcionadores orgânicos adequados, as condições de síntese hidrotérmica também é um fator necessário, por isso foram estudadas as influências dos principais parâmetros de síntese (alcalinidade, percentual de semente e composição molar do direcionador). As amostras de SSZ-13 obtidas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), adsorção de nitrogênio a -196 °C, análise termogravimétrica (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃). A atividade catalítica das zeólitas foi avaliada através do craqueamento catalítico do n-hexano.

2 RELEVÂNCIA DO TEMA

As zeólitas de poros pequenos com anéis de oito membros (8-MR) vêm sendo, atualmente, estudadas de forma intensificada devido à sua ampla gama de aplicações, como adsorção, separação e catálise (CHEUNG; HEDIN, 2014; MIYAMOTO; FUJIOKA; YOGO, 2012; PHAM; LOBO, 2016; SHISHKIN *et al.*, 2014; JI *et al.*, 2015; ZHANG; SINGH; WEBLEY, 2008). Dentre essa classe de materiais zeolíticos encontra-se a SSZ-13 (topologia CHA), a qual possui um sistema elíptico peculiar de microporos, que lhe confere excelente estabilidade hidrotérmica (SHI *et al.*, 2020).

Devido à elevada área superficial específica, forte acidez e excelente seletividade de forma, a SSZ-13 vem sendo estudada em diferentes aplicações, tais como: redução catalítica seletiva de óxido nítrico por amônia SCR-NH₃ (BELLO *et al.*, 2022; CHARRAD *et al.*, 2020; HAN; LIU, LIPING *et al.*, 2019), nas reações de conversão de metanol em olefinas (MTO) (VAN VREESWIJK *et al.*, 2022; WU; HENSEN, 2014; ZHU *et al.*, 2017), conversão de etileno em propileno (ETP) (KHAN *et al.*, 2018; LEE *et al.*, 2022; SARKER *et al.*, 2019) e adsorção de CO₂ (LIU *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2020; ZHOU *et al.*, 2022).

No entanto, apesar das excelentes propriedades texturais, a obtenção da zeólita de SSZ-13 ainda é relativamente difícil. Em geral, a síntese convencional da SSZ-13 é descrita utilizando, geralmente, agentes direcionadores de estrutura, como o N,N,N-trimetil-1-1-adamantamônio hidróxido (TMAdaOH), o quais são extremamente onerosos e tóxicos, além de promoverem a cristalização da SSZ-13 em períodos relativamente longos (3 à 21 dias), tornando a obtenção desta zeólita de difícil escalabilidade a nível industrial (EILERTSEN *et al.*, 2012; ZONES, STACEY I., 1990).

Em face disto, a síntese e aplicação da SSZ-13, atualmente, promovem diversos estudos, visando à obtenção de estruturas de elevada cristalinidade em reduzidos tempos de cristalização, com o emprego de direcionadores orgânicos alternativos, de baixo custo e ambientalmente favoráveis. Diante disso, realizou-se uma análise dos documentos recuperados das tecnologias existentes, dos países e das instituições desenvolvedoras para determinar as tendências e os desafios na síntese da SSZ-13.

Foram utilizadas as seguintes bases de dados:

- Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI): ênfase nas patentes nacionais;
- *Espacenet*: as buscas foram concentradas nos documentos depositados na Europa;
- *United States Patent Trademark Office* (USPTO): buscas de documentos depositados nos Estados Unidos;
- *World Intellectual Property Organization* (WIPO): ênfase nos documentos depositados mundial;
- Plataforma de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES): artigos científicos na área de pesquisa.

Para as buscas, as referências foram as seguintes palavras-chave: *synthesis* (síntese), *zeolite* (zeólita), SSZ-13, *seeds crystals* (cristais sementes), assim como foram realizadas buscas com o nome de cada direcionador orgânico selecionado para o estudo: *choline chloride* (cloreto de colina), *hexamethylenetetramine* (hexametilenotetramina), *betaine* (betaína), *1- (cis-3-chloroallyl) - 3,5,7-triazo-1-azoniaadamantane chloride* (cloreto de 1-(cis-3-cloroalil) -3,5,7- triazo-1-azoniaadamantano) e *5-ethyl-1-azo-3,7-dioxabicyclo [3.3.0] octane chloride* (cloreto de 5-etil-1-azo-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano), conectados pelo operador lógico “and”, onde os termos em português foram utilizados exclusivamente na busca através do INPI.

A Tabela 1 apresenta o número de patentes depositadas no Brasil de acordo com o INPI. A pesquisa realizada indicou que existem 110 patentes depositadas relacionadas à tecnologia de zeólitas no Brasil, dos quais nenhum documento foi obtido utilizando os termos “Zeólita e Síntese e SSZ-13”, indicando uma baixa atividade de pesquisa sobre o assunto por parte das instituições nacionais. Este fato indica uma lacuna que pode ser explorada pelos pesquisadores para desenvolverem processos sobre a síntese da zeólita SSZ-13.

Tabela 1- Patentes depositadas no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI)

Palavras-Chave (Título/ Resumo)	Números de Patentes depositadas no Brasil
Zeólita	110
Zeólita e Síntese	5
Zeólita e Síntese e SSZ-13	0
Zeólita e Síntese e SSZ-13 e Cristais sementes	0
Zeólita e Síntese e SSZ-13 e Cristais sementes e TMAOH	0
Zeólita e Síntese e SSZ-13 e Cristais sementes e Cloreto de Colina	0
Zeólita e Síntese e SSZ-13 e Cristais sementes e Hexametenotetramina	0
Zeólita e Síntese e SSZ-13 e Cristais sementes e Betaína	0
Zeólita e Síntese e SSZ-13 e Cristais sementes e Cloreto de 1-(cis-3-cloroalil) -3,5,7- triazo-1-azoniaadamantano	0
Zeólita e Síntese e SSZ-13 e Cristais sementes e Cloreto de 5-etil-1-azo-3,7-dioxabicyclo [3.3.0] octano	0

Fonte: Autora, 2022.

Através da análise da Tabela 2 pode-se observar que ao comparar com os documentos depositados no Brasil, houve um aumento nos números de patentes com os termos “*Zeolite and Synthesis and SSZ-13*”.

Para as consultas realizadas no *Espacenet*, foram encontrados quatro documentos:

1. *Method for low-temperature solvent-free synthesis of high-silicon small-size Cu-SSZ-13 zeolite molecular sieve* (CN105197955 A), de Chunxiao *et al.* (2015), do qual descreve um método para a síntese da zeólita Cu-SSZ-13 sem solvente a baixa temperatura.
2. *Synthesis method of SSZ-13 zeolite* (CN106986354 A), de Yingcai *et al.* (2017), relatam o uso de um direcionador orgânico que possui vantagens de baixa toxicidade, baixo custo, baixa temperatura de ativação e facilidade na industrialização em comparação com os direcionadores orgânicos convencionais utilizados nas sínteses da SSZ-13.
3. *Low pressure synthesis of zeolite SSZ-13* (WO2022029525A1), de CHEVRON USA INC (2020), relatam um método para a síntese de peneiras moleculares tipo CHA à pressão ambiente via conversão interzeolítica de zeólitas FAU.
4. *Synthesis method of SSZ-13 zeolite with high performance for methanol to light olefin conversion* (KR102239941B1), de Woong *et al.* (2021), relatam a síntese da

SSZ-13 em meio fluorídrico com alto desempenho para conversão de metanol em olefina leve.

Das consultas realizadas no USPTO, se observou a existência de apenas uma patente com os termos “*Zeolite and Synthesis and SSZ-13*” que é a mesma patente encontrada com os termos “*Zeolite and Synthesis and SSZ-13 and TMAdaOH*”, intitulada *Zeolite SSZ-13 and its method of preparation* (US4,544,538A), de autoria de Zones, 1985. Cabe ressaltar a importância desse trabalho, pois a zeólita SSZ-13 foi sintetizada pela primeira vez por Zones, sendo assim possível conhecer os métodos para a preparação e uso desse material. Por fim, a busca no WIPO, apresentou um total de 24 documentos depositados entre os anos de 2007 até 2022.

Destaca-se que os resultados encontrados nas Tabelas 1 e 2 podem apresentar números globais menores, pois há duplicidade de alguns documentos (mesmo documento em países diferentes).

Tabela 2- Patentes depositadas no Espacenet, USPTO e WIPO

Palavras-Chave (Título/ Resumo)	Espacenet (Europa)	USPTO (USA)	WIPO (Int.)
<i>Zeolite</i>	11.379	59.451	49.857
<i>Zeolite and Synthesis</i>	687	22.251	14.146
<i>Zeolite and Synthesis and SSZ-13</i>	4	1	24
<i>Zeolite and Synthesis and SSZ-13 and TMAdaOH</i>	0	1	0
<i>Zeolite and Synthesis and SSZ-13 and Seed crystals and Choline chloride</i>	0	0	0
<i>Zeolite and Synthesis and SSZ-13 and Seed crystals and Hexamethylenetetramine</i>	0	0	0
<i>Zeolite and Synthesis and SSZ-13 and Seed crystals and Betaine</i>	0	0	0
<i>Zeolite and Synthesis and SSZ-13 and Seed crystals and 1-(cis-3-chloroallyl) - 3,5,7-triazo-1-azoniaadamantane chloride</i>	0	0	0
<i>Zeolite and Synthesis and SSZ-13 and Seed crystals and 5-ethyl-1-azo-3,7-dioxabicyclo [3.3.0] octane chloride</i>	0	0	0

Fonte: Autora, 2022.

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos da pesquisa de artigos científicos (de revistas revisadas por pares) realizada na base de dados disponibilizada digitalmente pela CAPES. Nota-se, até o presente momento, um total de 42 artigos científicos publicados no portal da Capes (publicados em revistas científicas) com os termos “*Zeolite and Synthesis and SSZ-13*”. O que demonstra o baixo nível de trabalhos publicados referentes a este material, representando em torno de 0,1 % em comparação ao levantamento dos termos “*Zeolite and Synthesis*”. A pesquisa com os

termos “*Zeolite and Synthesis and SSZ-13 and Seed and Choline chloride*” apresentou dois artigos científicos.

Tabela 3- Número de artigos científicos pesquisados no portal periódicos Capes

Palavras-Chave (Título/ Resumo)	Números de artigos científicos
<i>Zeolite</i>	100.782
<i>Zeolite and Synthesis</i>	40.248
<i>Zeolite and Synthesis and SSZ-13</i>	42
<i>Zeolite and Synthesis and SSZ-13 and TMAOH</i>	4
<i>Zeolite and Synthesis and SSZ-13 and Seed crystals and Choline chloride</i>	2
<i>Zeolite and Synthesis and SSZ-13 and Seed crystals and Hexamethylenetetramine</i>	0
<i>Zeolite and Synthesis and SSZ-13 and Seed crystals and Betaine</i>	0
<i>Zeolite and Synthesis and SSZ-13 and Seed crystals and 1- (cis-3-chloroallyl) - 3,5,7-triazo-1-azoniaadamantane chloride</i>	0
<i>Zeolite and Synthesis and SSZ-13 and Seed crystals and 5-ethyl-1-azo-3,7-dioxabicyclo [3.3.0] octane chloride</i>	0

Fonte: Autora, 2022.

Com relação aos artigos científicos publicados, destacam-se os trabalhos de:

- Xu *et al.* (2015) relatam a síntese da SSZ-13 com o uso do direcionador orgânico cloreto de colina para a aplicação deste material na redução catalítica seletiva de NO_x com NH₃, embora o trabalho apresente a utilização de um direcionador orgânico de menor custo, os tempos de síntese são elevados (120 horas) e em alguns casos, foram utilizadas cristais sementes sintetizada com o TMAOH;
- Jun *et al.* (2016) descrevem a síntese da SSZ-13 através da conversão da Zeólita Y na presença do direcionador iodeto de N, N-trimetil-1-adamantanamina (TMAA-I);
- Nath *et al.*, (2017) sintetizaram a zeólita SSZ-13 a partir da conversão interzeolítica da zeólita Y (com ampla razão molar SiO₂/Al₂O₃ – SAR: 5,2-80) na presença de hidróxido de tetraetilamônio como direcionador orgânico;
- Sarker *et al.* (2019) relatam a conversão da zeólita Y em SSZ-13 na presença do N, N, N-dimetilciclohexilamônio (DMCHA) como direcionador orgânico;
- Nath *et al.* (2018) promoveram a síntese da zeólita SSZ-13 sem a utilização de direcionador orgânico e com adição de cristais sementes.

Os cristais sementes utilizados no gel inicial foram previamente preparadas utilizando TMAAdOH como direcionador;

- Tang *et al.* (2019) obtiveram a zeólita SSZ-13 altamente cristalina e pura a partir da conversão interzeolítica da zeólita Beta e zeólita L na presença de TMAAdOH como direcionador orgânico;
- Wang *et al.* (2020) relatam a síntese da SSZ-13 a partir da utilização de quatro direcionadores orgânicos diferentes: TMAAdOH, cloreto de colina, cloreto de benziltrimetilamônio e o hidróxido de colina. As condições de síntese com cloreto de colina foram otimizadas por agitação, síntese assistida por flúor e por cristais sementes.

Nota-se que a maioria dos estudos para as sínteses da zeólita SSZ-13 são realizados utilizando o TMAAdOH como direcionador orgânico. E até mesmo as sínteses das quais foram utilizados cristais sementes, esses cristais foram sintetizados previamente com o uso do TMAAdOH. Além disso, há relatos de poucos artigos científicos dos quais utilizam na síntese da SSZ-13 o cloreto de colina, ou até mesmo outro direcionador orgânico alternativo. Até o momento, não existem publicações que utilizem como direcionadores: betaína, hexametenotetramina, cloreto de 1-(cis-3-cloroalil) -3,5,7- triazo-1-azoniaadamantano e o cloreto de 5-etil-1-azo-3,7-dioxabicyclo [3.3.0] octano. Assim, estes artigos reiteram a relevância atual do tema desta tese, pois nota-se que há poucos ou até mesmo a inexistência de trabalhos publicados sobre o tema e fica claro que quanto mais refinada e específica à pesquisa, mais restrito o número de documentos.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar a zeólita SSZ-13 com diferentes direcionadores orgânicos (cloreto de colina, betaína, hexametenotetramina, cloreto de 1-(cis-3-cloroalil) -3,5,7- triazo-1-azoniaadamantano e cloreto de 5-etil-1-azo-3,7-dioxabicyclo [3.3.0] octano) e cristais sementes.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar a zeólita chabazita (razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$), a partir da conversão interzeolítica da zeólita Y, para utilização como cristais sementes;
- Sintetizar a zeólita SSZ-13 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, através do método hidrotérmico, com o uso combinado de cristais sementes e diferentes direcionadores orgânicos (cloreto de colina, betaína, hexametenotetramina, cloreto de 1-(cis-3-cloroalil) -3,5,7- triazo-1-azoniaadamantano e cloreto de 5-etil-1-azo-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano);
- Caracterizar as amostras pelas técnicas: difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX), análise térmica (TG/DTG), adsorção-dessorção de nitrogênio, dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Identificar a influência dos principais parâmetros de síntese: tipo de direcionador orgânico utilizado, razão molar direcionador/SiO₂, percentual de cristais sementes e razão molar OH/ SiO₂;
- Avaliar o desempenho dos catalisadores obtidos através da reação modelo de craqueamento de n-hexano.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo irá abordar os conceitos e alguns estudos existentes na literatura sobre as zeólitas em geral e com a estrutura do tipo SSZ-13, envolvendo características estruturais, propriedades, sínteses e aplicações.

4.1 ZEÓLITAS: ASPECTOS GERAIS

4.1.1 Definição e breve histórico

O termo zeólita foi utilizado pela primeira vez para designar o nome a uma família de silicatos minerais microporosos, que são encontrados na natureza, e que possuem propriedades específicas, como a dessorção reversível da água e troca iônica (GIANNETTO, 1990). Atualmente, a definição de zeólita passou a incluir uma vasta classe de materiais que são estruturalmente semelhantes, mas que contenham em sua composição, outros elementos além de silício ou alumínio, tais como, boro, germânio, ferro, fósforo, berílio, cobalto e zinco.

A história desses materiais começou em 1756 quando o mineralogista e químico sueco, Alex Fredrik Cronstedt, documentou a primeira zeólita natural, a estilbita. Em 1860, foram relatados estudos relacionados a diversas propriedades desses materiais. Contudo, somente em 1932, McBrain descreveu o conceito de peneira molecular, onde esses sólidos eram capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permitiam sua entrada nos canais. Em 1948, é relatado a primeira zeólita sintética, um análogo da zeólita mineral Mordenita (FLANIGEN, 1991). Desde então, estão sendo desenvolvidos diversos estudos para testar o uso e o potencial de diferentes zeólitas sintetizadas a partir dos mais variados materiais. Até o momento, cerca de 255 estruturas zeolíticas estão registradas na *International Zeolite Association* (IZA, 2022).

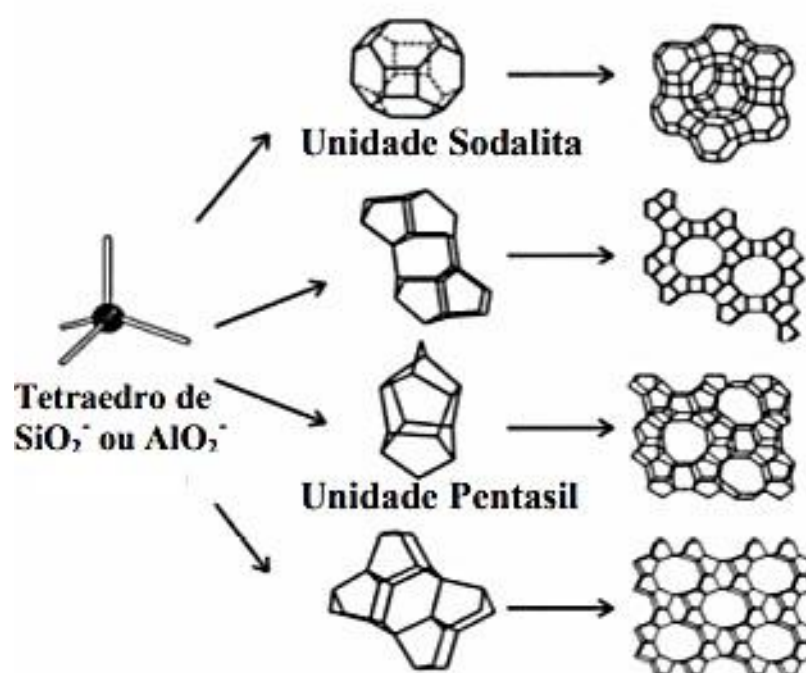
4.1.2 Estrutura cristalina, classificação e propriedades das zeólitas

De acordo com Moshoeshoe *et al.*, 2017, as estruturas cristalinas das zeólitas são normalmente categorizadas em unidades de construção primárias (PBUs) e unidades de construção secundárias (SBUs). As PBUs são os tetraedros $(\text{SiO}_4)^{4+}$ e $(\text{AlO}_4)^{5+}$. Eles se combinam compartilhando oxigênios com tetraedros adjacentes para formar um arranjo espacial de formas geométricas simples - as SBUs. Diferentes combinações das SBU's no espaço permitem a construção de unidades "terciárias", mais complexas. Várias formas de combinações são possíveis, envolvendo unidades

finitas e infinitas, como cadeias simples, duplas e triplas, malhas 2D e poliedros (BRAGA; MORGON, 2007).

As unidades são a base de estruturas mais complexas chamadas de unidades de construção composta (CBU) são usadas para descrever diferentes estruturas zeolíticas. A Figura 1 ilustra a formação de diferentes estruturas zeolíticas a partir da unidade primária de construção.

Figura 1 - Formação de diferentes estruturas zeolíticas a partir da unidade primária de construção



Fonte: adaptado de WEITKAMP, 2000.

A fórmula estrutural de uma zeólita está baseada na cela unitária cristalográfica, a menor unidade de estrutura que apresenta todas as suas propriedades, representada por:

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

Em que: n é a valência do cátion M , w é o número de moléculas de água por célula unitária, $x+y$ é o número total de tetraedros por cela unitária e y/x é razão Si/Al (BRAGA e MORGON, 2007).

Os avanços nas sínteses de zeólitas estenderam a composição dos materiais zeolíticos muito além daqueles de seus equivalentes naturais e para a descoberta de

novas famílias de sólidos microporosos que não existem na natureza. Atualmente, esse grupo inclui várias famílias de materiais ordenados porosos com tamanhos de poros abaixo de 2 nm (VALTCHEV *et al.*, 2013).

A classificação das zeólitas pode ser realizada de acordo com diversos critérios, como por exemplo: por subunidade estrutural, por abertura dos poros, por sistema de canais, pela densidade da estrutura, composição química, entre outros. Cada tipo de zeólita possui uma estrutura cristalina bem definida, com poros de tamanhos específicos. Assim, para a maioria das aplicações, é comum classificar as zeólitas conforme o tamanho dos poros que dão acesso ao espaço intracristalino. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) os materiais porosos são classificados de acordo com o tamanho dos poros em: (i) microporosos, com poros menores que 2 nm; (ii) mesoporoso, com poros de 2 a 50 nm; e (iii) macroporoso, com poros entre 50 e 1000 nm (EVERETT, 1972).

As diferentes estruturas das zeólitas são designadas por um código de três letras maiúsculas de acordo com as regras estabelecidas pelos cristalógrafos da comissão de estrutura da Associação Internacional de Zeólitas (IZA), conforme Figura 2 (VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014). Os códigos são atribuídos às estruturas independentemente da sua composição química. Como exemplo, pode ser citado a zeólita chabazita com o código CHA.

Figura 2 - Código do tipo de estrutura zeolítica

ABW	ACO	AEI	AEL	AEN	AET	AFG	AFI	AFN	AFO	AFR	AFS	AFT	AFV	AFX
AFY	AHT	ANA	ANO	APC	APD	AST	ASV	ATN	ATO	ATS	ATT	ATV	AVE	AVL
AWO	AWW	BCT	BEC	BIK	BOF	BOG	BOZ	BPH	BRE	BSV	CAN	CAS	CDO	CFI
CGF	CGS	CHA	-CHI	-CLO	CON	CSV	CZP	DAC	DDR	DFO	DFT	DOH	DON	EAB
EDI	EEI	EMT	EON	EPI	ERI	ESV	ETL	ETR	ETV	EUO	EWO	EWS	-EWT	EZT
FAR	FAU	FER	FRA	GIS	GIU	GME	GON	GOO	HEU	IFO	IFR	-JFT	-JFU	IFW
IFY	IHW	IMF	IRN	IRR	-IRY	ISV	ITE	ITG	ITH	ITR	ITT	-ITV	ITW	IWR
IWS	IWV	IWW	JBW	JNT	JOZ	JRY	JSN	JSR	JST	JSW	KFI	LAU	LEV	LIO
-LIT	LOS	LOV	LTA	LTF	LTJ	LTL	LTN	MAR	MAZ	MEI	MEL	MEP	MER	MFI
MFS	MON	MOR	MOZ	MRT	MSE	MSO	MTF	MTN	MTT	MTW	MVY	MWF	MWW	NAB
NAT	NES	NON	NPO	NPT	NSI	OBW	OFF	OKO	OSI	OSO	OWE	-PAR	PAU	PCR
PHI	PON	POR	POS	PSI	PTO	PTT	PTY	PUN	PWN	PWO	PWW	RHO	-RON	RRO
RSN	RTE	RTH	RUT	RWR	RWY	SAF	SAO	SAS	SAT	SAV	SBE	SBN	SBS	SBT
SEW	SFE	SFF	SFG	SFH	SFN	SFO	SFS	SFW	SGT	SIV	SOD	SOF	SOR	SOS
SOV	SSF	-SSO	SSY	STF	STI	STT	STW	-SVR	SVV	SWY	-SYT	SZR	TER	THO
TOL	TON	TSC	TUN	UEI	UFI	UOS	UOV	UOZ	USI	UTL	UWY	VET	VFI	VNI
VSV	WEI	-WEN	YFI	YUG	ZON									

Fonte: IZA, 2022.

Segundo Breck (1974), as propriedades que se encontram relacionadas com as estruturas das zeólitas são: alto grau de hidratação, baixa densidade e um grande volume de espaços vazios quando desidratada, alta estabilidade da estrutura cristalina, mesmo quando desidratada, propriedades de troca catiônica, canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados, propriedades físicas como condutividade elétrica; adsorção seletiva de gases e vapores, e propriedades catalíticas. Todas propriedades mencionadas fazem com que as zeólitas se tornem materiais únicos.

4.2 ZEÓLITAS SINTÉTICAS

Segundo Giannetto (1990), todas as zeólitas sintéticas são obtidas por algumas modificações do método proposto por Barrer em 1948. Formadas através de condições hidrotérmicas, por diferentes métodos de sínteses, as zeólitas sintéticas possuem composições, condições de temperatura e pressão pré-determinadas. E devido a sua uniformidade na composição e pureza, as zeólitas sintéticas podem ter uma maior aplicação para pesquisas e uso industrial (GEORGIEV *et al.*, 2009).

4.2.1 Síntese hidrotérmica de zeólitas: mecanismo de formação

A síntese convencional da zeólita envolve a cristalização hidrotérmica, em geral, composta por reagentes, tais como fonte de sílica, fonte de alumínio, agentes mineralizantes (como OH^- e F^-), e direcionadores catiônicos inorgânicos e/ou orgânicos. A cristalização ocorre em um sistema hidrotérmico fechado a temperatura crescente, pressão autógena e tempo variável (de algumas horas a vários dias).

A composição da reação usada para expressar a mistura precursora para síntese de zeólitas é geralmente escrita como as proporções molares dos componentes do óxido: $\text{M}_2\text{O} : \text{R}_2\text{O} : \text{TO}_2 : \text{H}_2\text{O}$. Os componentes e seus papéis na cristalização de zeólitas podem ser brevemente descritos da seguinte forma (GRAND *et al.*, 2016):

- a) T: átomos de estrutura: Si, Al, B, Fe, Ga, Ti, etc;
- b) M: metal alcalino (Na, K, Rb, Li, Cs etc);
- c) R: direcionador de estrutura usado para estabilizar a estrutura de zeólita e determinar o tamanho, morfologia e composição química de zeólitas (normalmente são usados compostos de amônio quaternário) e
- d) H_2O : solvente, principalmente água, mas outros como álcoois, dióis e amônia também são aplicados. A água é usada não apenas como

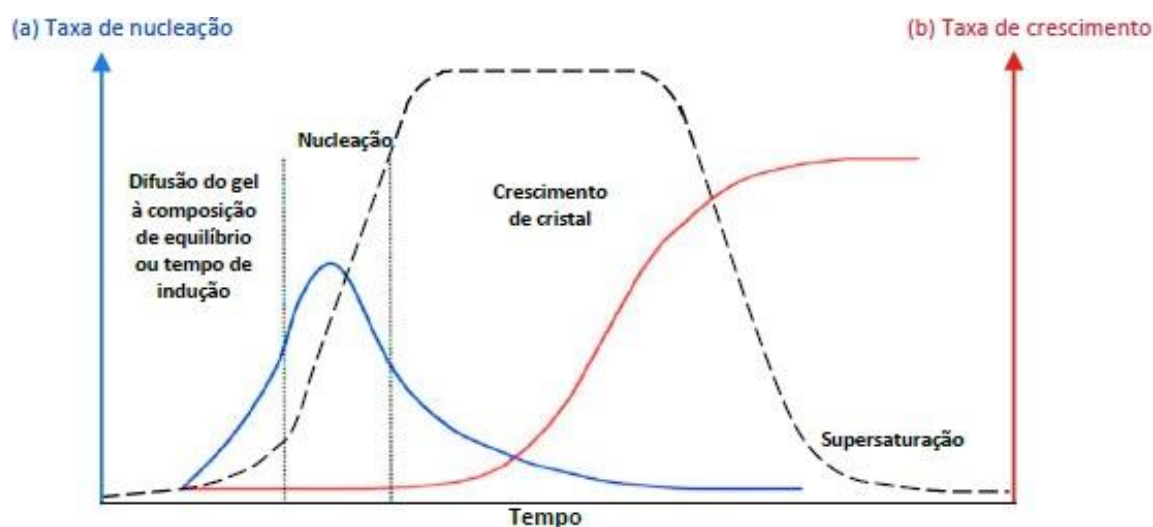
solvente, mas também como preenchedor de espaço, hidrolisador de reagentes químicos e acelerador de reações químicas.

Segundo Cundy e Cox (2005), as etapas do mecanismo de reação de síntese hidrotérmica de zeólitas podem ser generalizadas nos seguintes termos:

1. Período de indução: compreende o início da síntese com mistura dos reagentes amorfos e a ocorrência de uma pré-ordenação das espécies formadas no meio. É o tempo para que o primeiro produto cristalino seja observado.
2. Nucleação: é a criação da menor entidade que pode ser reconhecida como tendo uma estrutura atômica cristalina, se forma por um mecanismo ou por vários, associados. Processo aonde pequenos agregados do precursor dão origem ao núcleo inicial, onde o produto zeolítico cristalino pode ser detectado;
3. Crescimento: aumento dos núcleos em tamanhos macroscópicos, envolve o transporte de solutos dissolvidos para a superfície do núcleo.

O processo de crescimento de cristais de zeólitas é descrito classicamente com curvas de cristalização típicas sigmoideal, conforme exemplificado na Figura 3 a seguir.

Figura 3 -Representação esquemática da (a) taxa de nucleação e (b) taxa de crescimento do cristal da zeólita descritos com uma curva típica sigmoideal



Fonte: Adaptado de GRAND *et al.*, 2016.

4.2.2 Síntese de zeólitas assistida por direcionadores orgânicos

Foi introduzido nas sínteses de zeólitas, nos anos 60, o uso de compostos orgânicos denominados direcionadores orgânicos de estrutura, tal nome foi atribuído ao fato de que as estruturas zeolíticas se formam ao redor do direcionador orgânico,

em alguns casos encapsulando-os de forma permanente e assim conduzindo a formação de estrutura zeolítica específica (GRECCO; RANGEL; GONZÁLEZ, 2013a).

Atualmente, os mais utilizados são os sais de amônio quaternário e as aminas primárias, com diferentes formas e tamanhos, e esses reagentes permitiram a síntese de grande número de novas estruturas zeolíticas (JIANG *et al.*, 2010). A utilização desses compostos proporcionou a obtenção de novas estruturas zeolíticas, tão como a ampliação da faixa da razão Si/Al dos materiais já conhecidos, incrementando a estabilidade hidrotérmica das zeólitas e a força de seus sítios ácidos, e, conseqüentemente, o número de aplicações como catalisadores (MOLINER, 2012).

No entanto, um grande impasse nas sínteses que utilizam os direcionadores orgânicos é o seu elevado custo, chegando na maioria dos casos, ser o reagente de maior valor, além disso, serem frequentemente tóxicos. Logo, para a produção em escala industrial, há incentivos para as sínteses com o uso reduzido ou sem direcionador orgânico de estrutura, por razões econômicas e ambientais.

4.2.3 Síntese de zeólitas assistida por cristais sementes

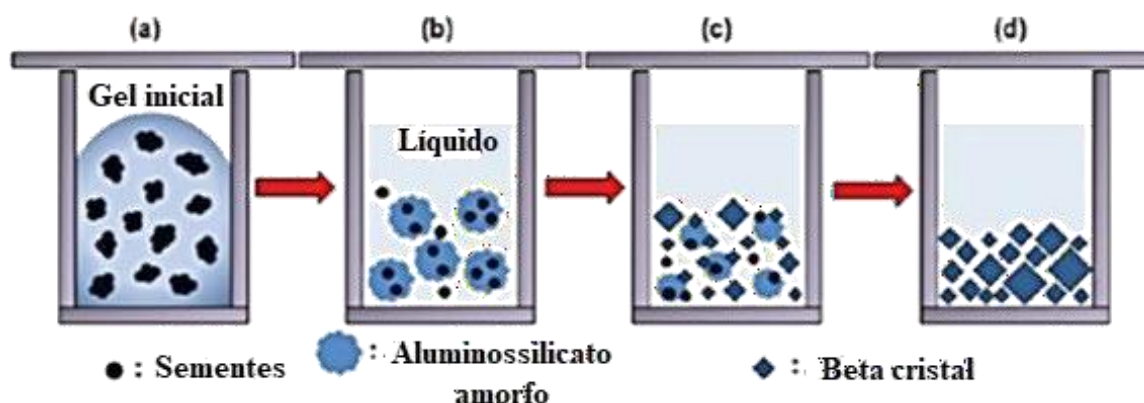
Uma abordagem para reduzir ou eliminar produtos orgânicos na síntese de zeólitas é o uso de cristais de sementes da fase zeolítica desejada à mistura de síntese. Estudos sobre as sínteses de zeólitas assistida por cristais sementes começaram no final da década de 60, onde Kerr investigou alguns fatores que afetam a formação de zeólitas (A, B e X), e foi observado que a presença de cristais de sementes eliminou o período de indução (KERR, 1966; KERR, 1968).

Em 2008, Xie *et al.* descreveram pela primeira vez a síntese da zeólita BETA através da metodologia assistida por cristais sementes e isenta de direcionador de estrutura, os autores observaram que a presença dos cristais sementes direcionou o crescimento de cristais e aumentou consideravelmente a taxa de cristalização. Essa abordagem foi utilizada com sucesso para sintetizar várias estruturas de zeólita: MTW (KAMIMURA *et al.*, 2012), MFI (MAJANO *et al.*, 2009; MENG *et al.*, 2017), CHA (IMAI *et al.*, 2014), FER (WEI *et al.*, 2019) e MOR (VELAGA; PEELA, 2019).

Kamikura *et al.* (2011), propuseram um mecanismo baseado em diferentes etapas para a cristalização da zeólita BETA isenta de direcionador de estrutura, conforme exemplificado na Figura 4. Os cristais sementes são incorporados ao gel inicial de aluminossilicato (Figura 4 a), na fase inicial do tratamento hidrotérmico, esse gel se transforma em aluminossilicato amorfo sólido e em uma fase líquida, após os

cristais sementes são parcialmente dissolvidas e desagregadas em pequenos pedaços, e a maioria delas são incorporadas ao aluminossilicato amorfo (Figura 4 b). Após a dissolução do aluminossilicato amorfo, os cristais sementes fornecerão uma superfície para o crescimento de cristais (Figura 4 c). Uma vez que todo aluminossilicato amorfo é dissolvido, o crescimento do cristal é concluído (Figura 4 d).

Figura 4- Esquema de cristalização da síntese da zeólita BETA isenta de direcionador e assistida com cristais sementes



Fonte: Adaptado de KAMIMURA *et al.*, 2011.

Segundo Vieira, Rodrigues e Martins (2014), podem-se listar três efeitos que são desejados com a adição de cristais sementes: (1) diminuição do tempo de síntese, (2) direcionamento do processo de cristalização para uma determinada estrutura zeolítica e, conseqüentemente, evitar a formação de contaminantes e (3) diminuição ou completa ausência no uso dos direcionadores orgânicos.

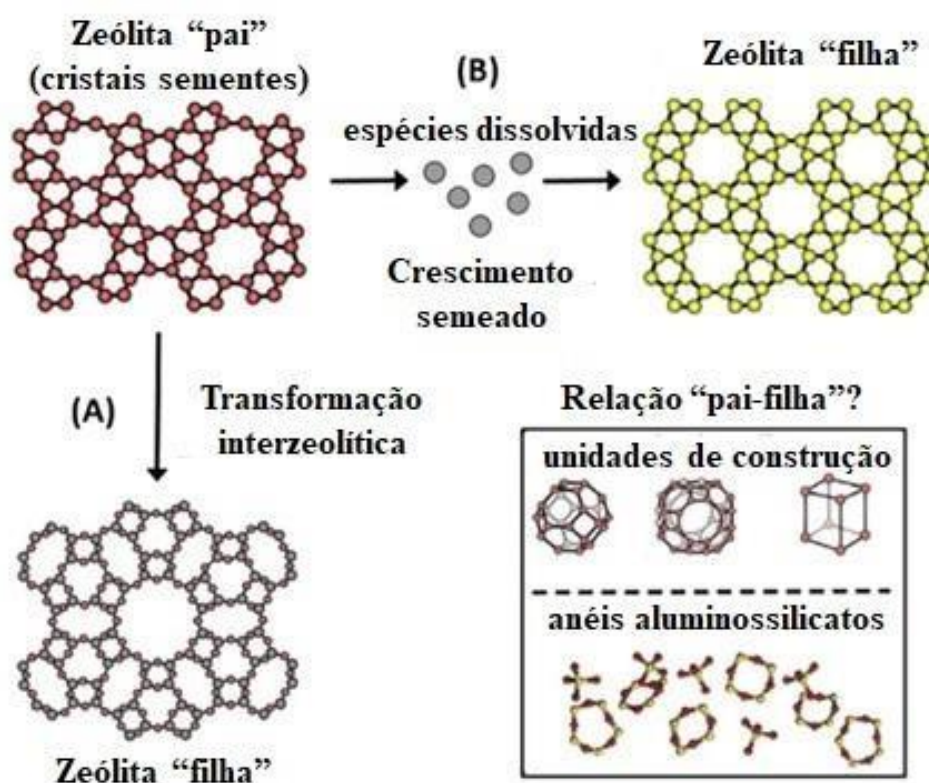
4.2.4 Transformação interzeolítica

Na síntese da maioria das zeólitas, uma fase amorfa é convertida diretamente para um determinado tipo de zeólita; a cristalização geralmente é gradual e tem a seguinte sequência: fase amorfa, metaestável e zeólita mais estável. Nesse sentido, vários grupos de pesquisa apontaram para o alto potencial de um método alternativo para a formação de zeólitas, ou seja, a conversão hidrotérmica de um tipo de zeólita em outra, denominada em transformação interzeolítica (YASHIKI *et al.*, 2011).

Essas transformações consistem em sínteses de zeólitas utilizando outra estrutura como material de partida (fonte de silício e alumínio) e se baseia no fato de que uma fase metaestável, tende a se converter em outras fases progressivamente mais densas, até a formação da fase termodinamicamente mais estável.

Segundo Jain e Rimer (2020), em geral, a recristalização da zeólita “pai” (semente) em uma zeólita “filha” pode ser classificada em duas categorias, conforme apresentado na Figura 5. O primeiro refere-se às transformações interzeolíticas, que ocorrem em meios contendo principalmente cristais sementes de zeólitas “pai” e poucos precursores amorfos. Assim, esse processo leva à conversão de uma zeólita (“pai”) em uma estrutura zeolítica diferente (“filha”). O segundo mecanismo é o crescimento semeado, onde uma pequena quantidade de cristais sementes (“pai”) são adicionados a uma mistura de crescimento de precursores predominantemente amorfos, levando à dissolução dos cristais sementes e recristalização em uma zeólita “filha” com a mesma ou diferente estrutura dos cristais sementes original.

Figura 5 - Recristalização de uma zeólita “pai”: (A) transformações interzeolíticas levando a recristalização de uma zeólita com estrutura diferente (“filha”) e (B) síntese com o uso de semente levando a recristalização de uma zeólita com estrutura idêntica ou diferente (“filha”)



Fonte: Adaptado de JAIN; RIMER, 2020.

Em 1979, Dwyer e Chu demonstraram que a zeólita faujasita poderia ser usada como fonte de sílica e alumina para obter a zeólita ZSM-4. Logo após, Subotić *et al.* (1980), realizaram uma investigação detalhada da conversão da zeólita A em hidroxisodalita e zeólita P. Em 1988, Zones e Van Nordstrand relataram a

transformação da zeólita P cúbica em SSZ-13. Os autores Goel, Zones e Iglesia (2015), sintetizaram as zeólitas MFI, CHA, STF e MTW a partir da conversão das zeólitas FAU e BETA.

A transformação interzeolítica apresenta vantagens devido à redução do tempo, pois a taxa de cristalização da conversão interzeolítica é maior que a da síntese hidrotérmica convencional usando gel de aluminossilicato amorfo devido à geração de espécies de aluminossilicato ordenadas localmente através da dissolução das zeólitas iniciais (SANO *et al.*, 2013).

4.2.5 Principais fatores que influenciam a síntese de zeólitas

Mesmo quando a mistura de reação é estável, um grande número de variáveis pode impactar na cristalização da zeólitas, dentre os principais parâmetros pode-se destacar: estequiometria do meio reacional, temperatura de síntese, tempo de cristalização, alcalinidade, natureza e fonte dos cátions de compensação, método de síntese, natureza dos reagentes.

Desde o início das sínteses dos materiais zeolíticos a composição global da mistura reacional vem sendo constantemente manipuladas com o intuito de otimizar as sínteses desses materiais. A composição global da mistura reacional geralmente se expressa, no caso das zeólitas, pelas seguintes razões: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3^-$, $\text{M}_x\text{O}(\text{N}_y\text{O})/\text{SiO}_2$, DIR/SiO_2 , $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. Onde M e N representam o metal alcalino e/ou alcalino terroso e DIR o direcionador orgânico. Esses parâmetros podem ser alterados conformem a necessidade do material final e cada relação terá uma influência específica nas sínteses (GIANNETTO, 2000). A Tabela 4 mostra os efeitos dessas razões no processo de cristalização.

Tabela 4 - Efeitos das razões molares no processo de cristalização

Razão molar	Efeito principal
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3^-$	Composição da estrutura, tamanho dos cristais, morfologia e distribuição de Si e Al na rede cristalina
OH^- ou F^-/SiO_2	Grau de oligomerização dos silicatos
M^+/SiO_2	Distribuição catiônica, tipo de estrutura
DIR/SiO_2	Tipo de estrutura
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Transporte de espécies, velocidade de cristalização

Fonte: GIANNETTO, 1990; SZOSTAK, 1989.

Cada tipo de zeólita apresenta faixas de temperatura específicas, de modo que com o controle da temperatura é possível obter a estrutura desejada. Com a variação

da temperatura, a cinética de cristalização também pode ser modificada devido ao período de nucleação se tornar mais curto em condições de temperaturas mais elevadas (YU, 2007). O tempo de cristalização também é um parâmetro importante a ser considerado na síntese de zeólitas. De modo geral, a cristalinidade aumenta com o tempo, e essa cristalização pode ocorrer em poucos minutos ou demorar vários dias. Segundo Yu (2007), na síntese de zeólitas a lei de Ostwald das reações sucessivas é seguida, isto é, uma fase metaestável aparece primeiro e, em seguida, fases sucessivamente mais estáveis a substituem entre si. Assim, é necessário conhecer a cinética de cristalização para sintetizar fases cristalinas puras, e para isso o tempo de cristalização precisa ser otimizado.

A maioria das estruturas zeolíticas pode ser sintetizada dentro de uma faixa bastante extensa de razão sílica/alumina, essa razão é conhecida como SAR (BRAGA; MORGON, 2007). Essa relação presente na mistura reacional é responsável pela distribuição de Si e Al na rede cristalina, morfologia e composição da estrutura (SZOSTAK, 1989). Essa razão também é responsável pela quantidade de sítios ácidos, ou seja, quanto menor esta relação, mais alumínio está presente na estrutura, maior o número de sítios ácidos (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

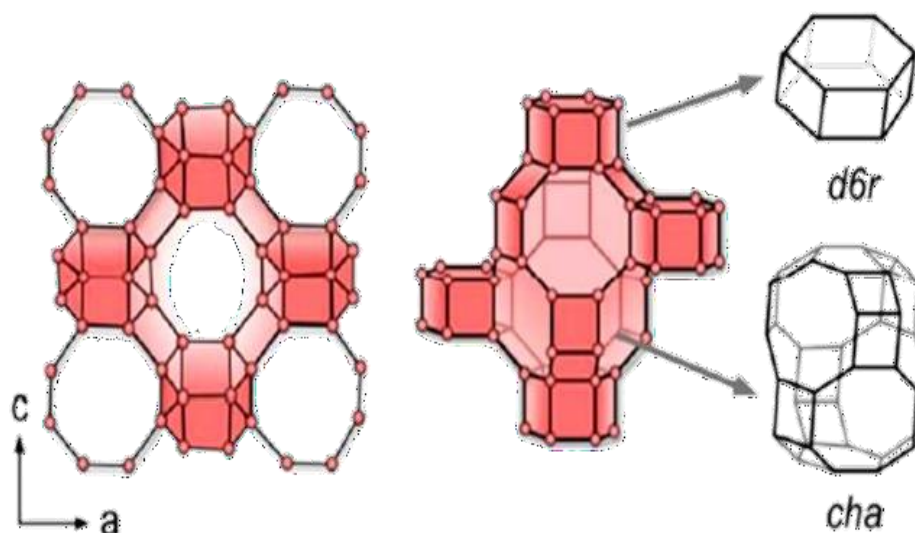
Normalmente, a síntese hidrotérmica de zeólitas é realizada em meio fortemente básico ($\text{pH} > 11$). Sendo a alcalinidade um parâmetro de extrema importância, pois influencia a supersaturação, cinética, morfologia, forma, tamanho e cristalinidade, das partículas ou materiais (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001). Os agentes mineralizantes têm como funções despolimerizar e/ou hidrolisar as partículas de silicato e de alumínio amorfo a uma taxa adequada, ele é necessário para se chegar a um estado supersaturado, tornando possível a nucleação e o crescimento do cristal (FEIJEN; MARTENS; JACOBS, 1994).

Na síntese hidrotérmica de zeólitas, os ânions hidróxido (OH^-) são comumente usados como agente mineralizante, e a razão OH^-/SiO_2 sendo definida como alcalinidade da mistura reacional. O ânion hidróxido atua como excelente solubilizante e mineralizante e o aumento de sua concentração geralmente trará um crescimento acelerado de cristal e um período de indução encurtado antes que núcleos viáveis sejam formados (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001).

4.3 ZEÓLITA SSZ-13

A zeólita SSZ-13, com topologia CHA, é uma análoga rica em sílica ($\text{Si/Al} > 5$) da zeólita chabazita natural ($\text{Si/Al} = 2,5 - 3,5$). Sua estrutura cristalina (Figura 6) consiste em uma rede elíptica tridimensional de anéis de oito membros e possui duas unidades de construção compostas, anéis duplos de seis membros (d6r) e cavidades CHA, que são unidas para formar uma rede tridimensional de poros pequenos com aberturas de 0,37 nm de diâmetro (KUMAR *et al.*, 2015).

Figura 6 - SSZ-13 (tipo de estrutura CHA) zeólita de estrutura com anel de 8 membros. A interconexão das unidades de construção compostas d6r e CHA originam uma rede tridimensional de poros



Fonte: KUMAR *et al.*, 2015.

Esse material tem atraído muita atenção devido às suas várias aplicações em catálise como na redução catalítica seletiva de NO_x com NH_3 (GAO *et al.*, 2013; HAN, LINA *et al.*, 2018; REN *et al.*, 2011; YONG *et al.*, 2020; YUE *et al.*, 2020), produção de propileno a partir de etileno (ETP) (JUN *et al.*, 2016; NATH *et al.*, 2017; SARKER; KHAN; *et al.*, 2019), reação Metanol-Olefina (MTO) (GALLEGO *et al.*, 2018; IPEK; LOBO, 2016; LI, DEBING *et al.*, 2020) e adsorção de CO_2 (LI, XINPING *et al.*, 2020; LIU, ZHAOPENG *et al.*, 2021).

A zeólita SSZ-13 foi sintetizada pela primeira vez por Zones (1985) na presença do hidróxido de N,N,N -trimetil-1-1-adamantamônio (TMAdaOH) como direcionador orgânico e com o tempo de cristalização de 144 horas. A partir desse estudo, diversos trabalhos descrevem a síntese da zeólita SSZ-13 utilizando o TMAdaOH como direcionador orgânico (GAO *et al.*, 2013; HAN, JINFENG *et al.*, 2020; KOSINOV *et al.*,

2015). No entanto, a SSZ-13 não pode ser sintetizada facilmente devido ao elevado custo e toxicidade desse direcionador e por possuir tempos de cristalização relativamente longos (3-21 dias), limitando assim sua ampla aplicação.

Após décadas de pesquisa e desenvolvimento da zeólita SSZ-13, a otimização do direcionador orgânico (CHEN *et al.*, 2014; WANG, XIAOHUA *et al.*, 2020; XU, RUINIAN *et al.*, 2015), a modificação do tamanho dos poros (SOMMER *et al.*, 2010a; WARDANI *et al.*, 2019), a mudança na morfologia e na partícula (SHISHKIN *et al.*, 2014) e o mecanismo de cristalização (KUMAR *et al.*, 2015), estão sendo investigados. Desse modo, diversos estudos vêm se dedicando a melhoria e otimização da síntese desse material.

Zeng *et al.* (2020), descrevem a obtenção da SSZ-13 altamente cristalina através do método de síntese cristalização assistida a vapor. Utilizaram TMAOH como direcionador e os fatores que afetam a cristalização, como fontes de sílica, relação água/gel seco, teor de alumínio e cátions inorgânicos também foram otimizados e discutidos. Os autores relatam que o período de síntese da zeólita SSZ-13 pode ser reduzido significativamente por meio da cristalização assistida a vapor, sem o auxílio de cristais sementes à temperatura convencional. Verificou-se que o uso criterioso de fontes de silício e a proporção água/gel seco é a chave para obter uma síntese rápida. Quando TEOS foi usado como fonte de sílica, a síntese pode ser reduzida para 6 horas. A taxa de cristalização também depende da proporção de água/gel seco, que deve ser maior do que 4 mL/g.

Bing *et al.* (2020), relatam a síntese da SSZ-13 utilizando no gel de partida o TMAOH, isopropóxido de alumínio como fonte de alumínio e como agentes mineralizantes OH⁻ e F⁻. Verificou-se que uma pequena quantidade de ácido fluorídrico no gel acarretou na formação da SSZ-13 com alta cristalinidade em apenas 12 horas de cristalização. Enquanto, que para as sínteses na ausência de flúor foram necessárias 144 horas para sintetizar a zeólita SSZ-13 altamente cristalina.

Métodos alternativos de sínteses na ausência de direcionador orgânico vêm sendo estudados. Khan *et al.* (2018), relatam a síntese da SSZ-13 apenas na presença de cristais sementes, previamente preparada com TMAOH e posteriormente calcinada para então ser utilizada. Verificou-se que somente após 168 horas foi possível obter a SSZ-13 altamente cristalina.

Estudos descrevem a síntese da zeólita SSZ-13 através da conversão interzeolítica. Nath *et al.* (2017), estudaram a conversão da zeólita Y na zeólita SSZ-

13 na presença de hidróxido de tetraetilamônio como direcionador orgânico. Os resultados obtidos mostraram que a conversão da zeólita Y (SARs = 12 e 13) em zeólita SSZ-13 aconteceu com 72 horas de cristalização. A zeólita Y vem sendo mais frequentemente aplicada na conversão interzeolítica para obter SSZ-13 (SARKER; KHAN; *et al.*, 2019; SARKER; YOO; *et al.*, 2019).

Sínteses da zeólita SSZ-13 na presença de direcionadores orgânicos alternativos, com o intuito de reduzir o custo, vêm sendo estudadas. Xu *et al.* (2015), relatam pela primeira vez a síntese da SSZ-13 com o uso do direcionador orgânico cloreto de colina para a aplicação deste material na redução catalítica seletiva de NO_x com NH₃, embora o trabalho apresente a utilização de um direcionador orgânico de menor custo, os tempos de síntese são elevados (120 horas).

Wang *et al.* (2020), estudaram a síntese da SSZ-13 na presença do cloreto de benziltrimetilamônio (BTMAC), cloreto de colina (CC), hidróxido de colina (HC) e o TMAOH como direcionadores orgânicos. Foram analisados o percentual de cristalinidade de todas as amostras, com um tempo de cristalização de 120 horas, e verificou-se que em comparação com a síntese convencional utilizando o TMAOH que apresentou uma cristalinidade de 100 %, o BTMAC apresentou uma cristalinidade de apenas 38,8 %, seguido do HC com 55,6 % e CC com 58,6 %. A estratégia inicial dos autores da síntese com o CC era em condições hidrotérmicas estáticas. Porém, esse método apresentou deficiências de longo período de síntese, baixa cristalinidade e baixa repetibilidade do produto. Assim, as condições de síntese com cloreto de colina como direcionador foram otimizadas por agitação dinâmica, síntese assistida por flúor e síntese assistida por semente. Esses três métodos não apenas reduziram o tempo de cristalização, como aumentou significativamente a cristalinidade. Com destaque para a síntese assistida por flúor que alcançou cristalinidade semelhante aquelas das amostras sintetizadas com TMAOH.

4.4 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE MOLÉCULAS MODELO

O craqueamento catalítico fluidizado (FCC) é o mais importante processo de refino para a produção de combustíveis líquidos automotivos e pequenas cadeias olefínicas que são usadas como matérias-primas na indústria petroquímica (CORMA, GONZALEZ-ALFARO, ORCHILLES, 2001).

O processo ocorre na presença de um catalisador que promove a quebra das moléculas de cadeias carbônicas longas para moléculas menores e aumenta a seletividade aos produtos desejados. O catalisador possui na sua formação dois componentes principais, a zeólita e a matriz. Estes componentes abrangem uma ampla variedade de materiais que são utilizados de acordo com as necessidades de cada refinaria (PAGANI,2009).

A conversão catalítica de hidrocarbonetos sobre aluminossilicatos microporosos (zeólitas) é largamente aplicada em processo de craqueamento catalítico. Esses materiais foram aplicados ainda na primeira metade do século XX, quando foi descoberta a sua alta atividade na conversão de frações pesadas de óleo em frações mais leves e de maior valor comercial. Para o estudo do craqueamento catalítico sobre zeólitas em escala laboratorial, alguns hidrocarbonetos de baixo peso molecular, tais como n-heptano, n-hexano, cicloexano, entre outros, têm sido utilizados como representativos da nafta.

De acordo com Vogt *et al.*, 2015, um reator FCC estabelece uma série de pré-requisitos para o catalisador que devem ser obedecidos para que tenha um leito funcional, tais como: alta atividade, seletividade e acessibilidade; resistência ao atrito; alta estabilidade hidrotérmica; tolerância aos metais; minimização do coque e ter fluidizabilidade.

4.5 TÉCNICAS DE CARATERIZAÇÃO

A síntese das zeólitas devem ser acompanhadas por uma caracterização físico-química completa, uma vez que a presença de impurezas amorfas ou cristalinas podem alterar suas propriedades (CORRÊA, 1996). Existem inúmeras técnicas de caracterização de materiais. Os tipos de estudos são muito amplos e cada um fornece informações específicas.

4.5.1 Difractometria de raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X é um dos principais métodos para a caracterização de microestruturas de materiais cristalinos. A técnica se baseia no fenômeno característico do movimento ondulatório, e pode ser observada quando uma onda é “deformada” por um obstáculo de dimensões próximas ao seu comprimento de onda. No espectro eletromagnético, os raios-X ocupam uma faixa entre 0,01 Å e 100 Å. (CULLITY, 2001).

O instrumento tradicional de medida mais utilizado é o difratômetro com análises pelo método do pó que, atualmente, constitui quase a totalidade dos equipamentos de difratometria presentes nos centros de pesquisas, universidades e indústrias. Durante a análise, o feixe difratado detectado é geralmente expresso através de picos que se destacam do *background* (linha de base), registrados em um gráfico de intensidade versus ângulo 2θ , constituindo o padrão de difração ou difratograma. Cada pico do difratograma representa a reflexão, segundo a lei de Bragg, dos raios X nos planos do retículo cristalino das fases componentes da amostra, cada qual com índices de Miller (reflexões hkl), apresentado uma determinada altura (intensidade), área e posição angular. Tais parâmetros físicos de determinado conjunto de picos refletem, portanto, características da estrutura cristalina das fases componentes de um material (ANTONIASI, 2010).

Esta técnica é bastante aplicada com o objetivo de estudar as propriedades de um material, podendo determinar:

- a) A estrutura cristalina e o grau de cristalinidade;
- b) Identificação e análise quantitativa de fases;
- c) Parâmetros da cela unitária;
- d) Textura e tamanho dos cristalitos.

4.5.2 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

A espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS, também abreviada EDX ou XEDS) é uma técnica analítica que permite a caracterização química/análise elementar de materiais. O método baseia-se na geração de raios X característicos, que revelam a identidade dos elementos presentes na amostra (SCIMECA *et al.*, 2018). Normalmente, esta técnica é usada em conjunto com a microscopia eletrônica de varredura (RADES *et al.*, 2014). Na análise é usado um material semicondutor para detectar os raios-X e um analisador multicanal, que converte a energia de raios-X em uma contagem eletrônica, que resulta em um espectro que representa a análise química da amostra. É bastante utilizada para a caracterização de materiais zeolíticos, pois permite avaliar o teor de Si e Al presentes na estrutura zeolítica, podendo-se determinar a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dos catalisadores.

4.5.3 Análise térmica

A análise termogravimétrica (TG) e análise termodiferencial (DTA) podem ser empregadas para o estudo do grau de hidratação e do teor de orgânicos (CORRÊA, 1996). A análise termogravimétrica é a técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra, em função da programação de temperatura. Já a análise termodiferencial, nada mais é que o arranjo matemático, no qual a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo (DENARI e CAVALHEIRO, 2012).

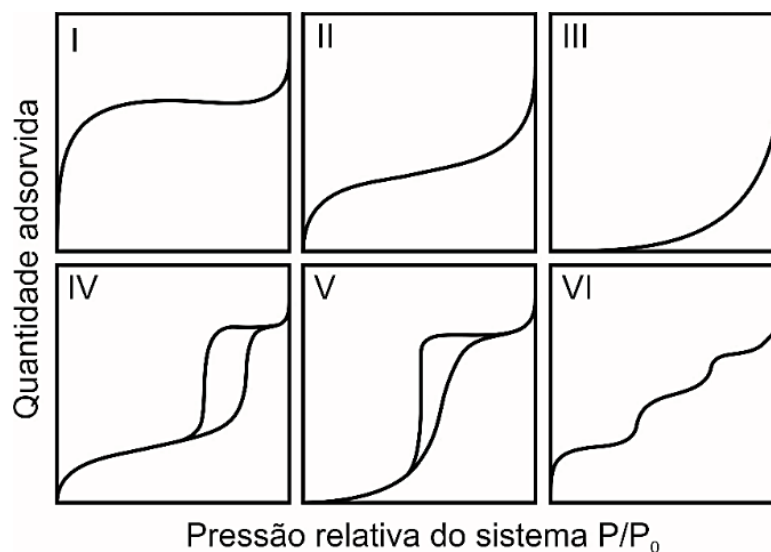
4.5.4 Adsorção- dessorção de Nitrogênio

Os parâmetros básicos para os materiais porosos são os índices relacionados aos poros, como porosidade, tamanho dos poros, formato dos poros e área superficial específica. O método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) é comumente aplicado para calcular a área de superfície específica com base em medições de isotermas de adsorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (JARONIEC e MADEY, 1988).

O modelo BET assume adsorção multicamada de gás na superfície do adsorvente. Neste método, as medições necessárias são levadas a cabo com o catalisador encerrado numa câmara (enfreada num banho de nitrogênio líquido) onde se admite a entrada de quantidades conhecidas de nitrogênio gasoso (CIOLA, 1981). A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona a temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a pressão ou concentração na fase gasosa (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2004).

Conforme a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), existem seis tipos de isotermas caracterizando a maioria dos sólidos, Figura 7, concordante com a faixa de tamanho dos poros: microporosos, diâmetros de poros menores que 2 nm; mesoporosos, entre 2 e 50 nm; macroporosos, maiores que 50 nm. Destas seis isotermas, quatro são pertinentes aos catalisadores (I, II, IV e VI), e especificamente as isotermas do tipo I são características dos catalisadores microporosos (CIOLA, 1981; SOUZA, 2001).

Figura 7 - Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC



Fonte: Adaptado de Shcml (2013).

4.5.5 Dessorção de amônia a temperatura programada

A dessorção de amônia à temperatura programada (TPD - NH₃) é uma técnica comum para analisar sólidos ácidos. O conceito é simples, se houver sítios ácidos no sólido, uma base como a amônia irá interagir com eles (TRUJILLO; MARQUEZ; VALENCIA-RIOS, 2020). É uma das técnicas mais utilizadas para medir a acidez da superfície das zeólitas (CORMA, 1997). O perfil de dessorção é um registro da concentração de amônia na fase gasosa em função da temperatura.

4.5.6 Microscopia eletrônica de varredura

Devido à alta resolução e alta velocidade de imagem, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um método padrão para imagens diretas e medições dimensionais de micro e nanoestruturas (BUHR *et al.*, 2009; BASTOS-ARRIETA *et al.*, 2018). Esta técnica é usada para caracterizar a morfologia dos cristais formados.

5 METODOLOGIA

No presente capítulo serão apresentados os materiais utilizados no desenvolvimento experimental deste trabalho, bem como a metodologia empregada nas várias etapas do mesmo.

5.1 REAGENTES UTILIZADOS

As características e a procedência dos reagentes, empregados na preparação da semente de cristalização e das zeólitas SSZ-13, são descritas na Tabela 5.

Tabela 5- Características e procedência dos reagentes.

Reagente	Função	Fabricante	Pureza
Hidróxido de potássio	Fonte do cátion potássio e agente mineralizante	Sigma-Aldrich	98%
Hidróxido de sódio	Fonte do cátion sódio e agente mineralizante	Sigma-Aldrich	99%
Aluminato de sódio	Fonte de alumínio e do cátion sódio	Sigma-Aldrich	99%
Zeólita Faujasita (Y)	Fonte de silício e alumínio	Sigma-Aldrich	99%
Sílica coloidal Ludox® AS-40	Fonte de silício	Sigma-Aldrich	40 wt% em H ₂ O
Cloreto de colina	Direcionador orgânico	Sigma-Aldrich	98%
Betaína	Direcionador orgânico	Sigma-Aldrich	98%
Hexametenotetramina	Direcionador orgânico	Sigma-Aldrich	99%
Cloreto de 1-(cis-3-cloroalil) - 3,5,7- triazo-1 azoniaadamantano	Direcionador orgânico	Sigma-Aldrich	97 %
Cloreto de 5-etil-1-azo-3,7 dioxabicyclo [3.3.0]octano	Direcionador orgânico	Sigma-Aldrich	97%
Água destilada	Solvente	--	--

Fonte: Autora, 2022.

5.2 SÍNTESE DOS CRISTAIS SEMENTES

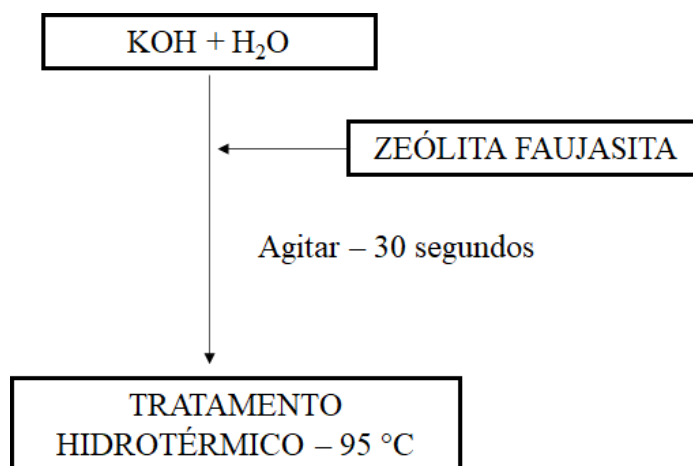
Os cristais sementes, denominado S_{CHA}, foi preparado segundo adaptação da metodologia apresentada por Bourgoigne *et al.* (1985) que considera as seguintes proporções molares entre reagentes: SiO₂/Al₂O₃ = 5; Direcionador/SiO₂ = 0; H₂O/SiO₂ = 44,8 e OH/SiO₂ = 0,813. Para essa síntese foram utilizados: hidróxido de potássio, zeólita faujasita e água destilada.

O procedimento para obtenção do gel de síntese segue os seguintes passos descritos à abaixo e esquematizado na Figura 8:

1. Solução A: solubilizou o hidróxido de potássio em 100% da H₂O requerida para a síntese;
2. Solução B: adicionou a zeólita faujasita na solução A.

A mistura resultante foi selada em um recipiente de polipropileno e agitada durante 30 segundos. O hidrogel foi então dividido em vasos de teflons revestidos com autoclaves de aço inoxidável e tratado hidrotêrmicamente a 95 °C durante 72 horas. No tempo pré-determinado, as autoclaves foram resfriadas até temperatura ambiente. O sólido resultante do processo de cristalização foi separado do líquido sobrenadante por filtração e lavado diversas vezes com água destilada (até pH inferior a 8) e seco em estufa a 100 °C durante 24 horas.

Figura 8 - Fluxograma da síntese dos cristais sementes



Fonte: Autora, 2022.

5.3 SÍNTESES DA ZEÓLITA SSZ-13 COM ADIÇÃO DE CRISTAIS SEMENTES E AUSÊNCIA DE DIRECIONADOR ORGÂNICO

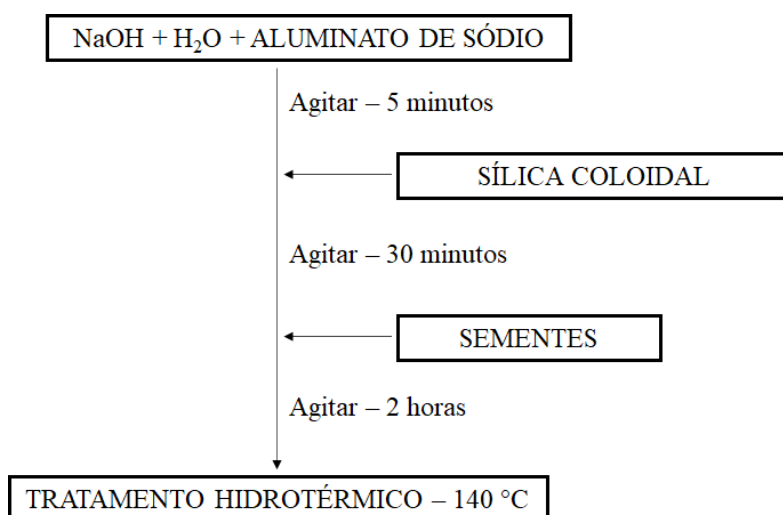
Inicialmente, a zeólita SSZ-13 foi sintetizada pelo método hidrotérmico somente com adição de cristais sementes e ausência de direcionador orgânico. As condições de sínteses foram preparadas considerando as seguintes proporções molares entre reagentes: SiO₂/Al₂O₃ = 30; H₂O/SiO₂ = 12,68 e OH/SiO₂ = 0,8. O percentual de cristais sementes a ser adicionado ao gel consistiu de uma quantidade suficiente para substituir 2,5 ou 10% da massa de sílica necessária para a formação da mistura reacional.

O procedimento para obtenção do gel de síntese segue os seguintes passos descritos abaixo e esquematizado na Figura 9:

1. Solução A: solubilizou o hidróxido de sódio e o aluminato de sódio em 100% H₂O;
2. Solução B: adicionou a sílica coloidal gota a gota na Solução A, agitou a solução durante 30 minutos;
3. Solução C: adicionou os cristais sementes S_{CHA}, na Solução B, agitou a solução durante 2 horas.

O hidrogel foi então dividido em vasos de teflons revestidos com autoclaves de aço inoxidável e tratado hidrotêrmicamente a 140 °C e 72 horas de cristalização. No tempo pré-determinado, as autoclaves foram resfriadas até temperatura ambiente. O sólido resultante do processo de cristalização foi separado do líquido sobrenadante por filtração e lavado diversas vezes com água destilada (até pH inferior a 8) e seco em estufa a 100 °C durante 24 horas.

Figura 9 - Fluxograma das sínteses de SSZ-13 com adição de cristais sementes e ausência de direcionador orgânico



Fonte: Autora, 2022.

Os detalhes das condições de síntese e composição química dos géis de partida são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição molar do gel das sínteses da SSZ-13 com direcionador orgânico e sem a adição de cristais sementes

Síntese	Código	Composição molar do gel de síntese					Cristais sementes (%)
		DIR	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	
1	SZ13_2,5S-72h	0	0,20	0,0333	1	12,67	2,5
2	SZ13_10S-72h	0	0,40	0,0333	1	12,67	10

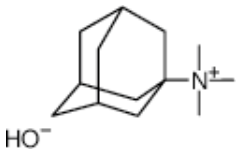
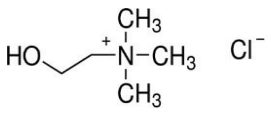
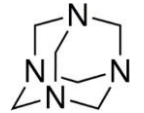
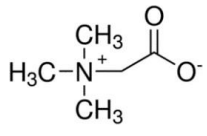
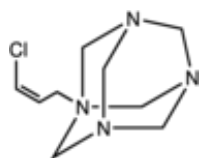
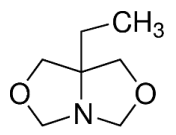
DIR = direcionador orgânico.

Fonte: Autora, 2022.

5.4 SÍNTESES DA ZEÓLITA SSZ-13 COM ADIÇÃO DE DIRECIONADOR ORGÂNICO E AUSÊNCIA CRISTAIS SEMENTES

Nessa etapa, a zeólita SSZ-13 foi sintetizada pelo método hidrotérmico com adição de direcionador orgânico e ausência de cristais sementes. Os direcionadores orgânicos selecionados foram escolhidos por apresentarem semelhanças com o anel bicíclico do TMAdaOH e possuírem o grupo de amônio quaternário. A Tabela 7 abaixo apresenta algumas informações do direcionador convencional (TMAdaOH) e dos direcionadores selecionados para as sínteses da SSZ-13 neste trabalho.

Tabela 7 – Direcionadores orgânicos.

DIRECIONADOR ORGÂNICO	ABREVIATURA	MASSA MOLAR (g/mol)	ESTRUTURA ESPACIAL
Hidróxido de N, N, N-trimetil-1-adamantamônio	TMAdaOH	211,34	
Cloreto de colina	CC	139,63	
Hexametilenotetramina	HTMA	140,19	
Betaína	BET	117,15	
Cloreto de 1-(cis-3-cloroalil) -3,5,7-triazo-1-azoniaadamantano	CTA	251,16	
Cloreto de 5-etil-1-azo-3,7-dioxabicyclo [3.3.0] octano	CEAD	143,18	

Fonte: Autora, 2022.

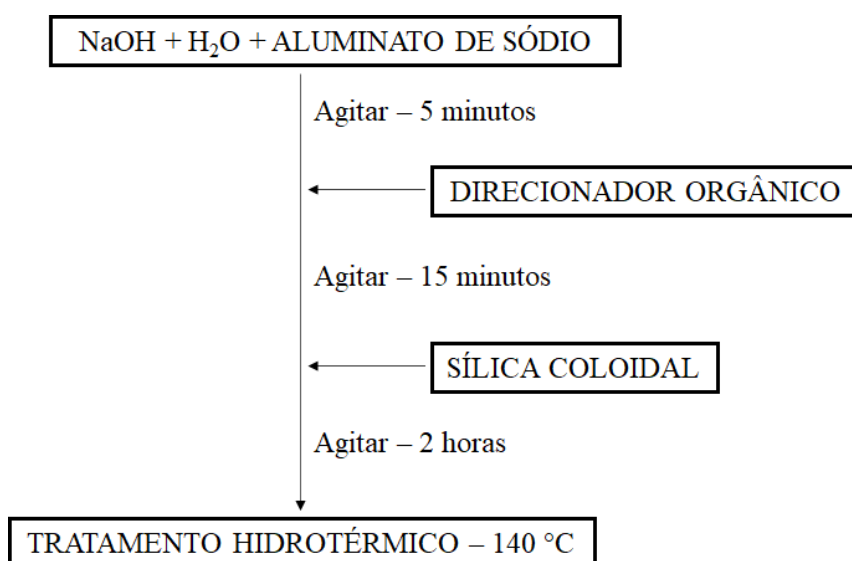
As condições de sínteses foram preparadas considerando as seguintes proporções molares entre reagentes: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 12,68$, $\text{DIR}/\text{SiO}_2 = 0,1$ ou $0,4$ e $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,4$ ou $0,8$.

O procedimento para obtenção do gel de síntese segue os seguintes passos descritos abaixo e esquematizado na Figura 10:

1. Solução A: solubilizou o hidróxido de sódio e o aluminato de sódio em 100% H₂O;
2. Solução B: adicionou o direcionador orgânico na Solução A, agitou a solução durante 15 minutos;
3. Solução C: adicionou a sílica coloidal gota a gota na Solução B, agitou a solução durante 2 horas.

O hidrogel foi então dividido em vasos de teflons revestidos com autoclaves de aço inoxidável e tratado hidrotêrmicamente a 140 °C com tempos de cristalização no intervalo de 24 a 72 horas. Nos tempos pré-determinados, as autoclaves foram resfriadas até temperatura ambiente. O sólido resultante do processo de cristalização foi separado do líquido sobrenadante por filtração e lavado diversas vezes com água destilada (até pH inferior a 8) e seco em estufa a 100 °C durante 24 horas.

Figura 10- Fluxograma das sínteses de SSZ-13 com direcionador orgânico e sem adição de cristais sementes



Fonte: Autora, 2022.

Os detalhes das condições de síntese e composição química dos géis de partida são apresentados na Tabela 8. Foram realizados 20 tipos de sínteses, variando-se o tipo de direcionador orgânico, razão molar direcionador/SiO₂ e a razão OH/SiO₂.

Tabela 8- Composição molar do gel das sínteses da SSZ-13 com direcionador orgânico e sem a adição de cristais sementes.

Síntese	Código	Composição molar do gel de síntese					Direcionador (DIR)
		DIR	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	
1	SZ13_1-t	0,11	0,20	0,0333	1	12,67	Cloreto de colina
2	SZ13_2-t	0,11	0,40	0,0333	1	12,67	Cloreto de colina
3	SZ13_3-t	0,40	0,20	0,0333	1	12,67	Cloreto de colina
4	SZ13_4-t	0,40	0,40	0,0333	1	12,67	Cloreto de colina
5	SZ13_5-t	0,11	0,20	0,0333	1	12,67	HTMA
6	SZ13_6-t	0,11	0,40	0,0333	1	12,67	HTMA
7	SZ13_7-t	0,40	0,20	0,0333	1	12,67	HTMA
8	SZ13_8-t	0,40	0,40	0,0333	1	12,67	HTMA
9	SZ13_9-t	0,11	0,20	0,0333	1	12,67	Betaína
10	SZ13_10-t	0,11	0,40	0,0333	1	12,67	Betaína
11	SZ13_11-t	0,40	0,20	0,0333	1	12,67	Betaína
12	SZ13_12-t	0,40	0,40	0,0333	1	12,67	Betaína
13	SZ13_13-t	0,11	0,20	0,0333	1	12,67	CTA
14	SZ13_14-t	0,11	0,40	0,0333	1	12,67	CTA
15	SZ13_15-t	0,40	0,20	0,0333	1	12,67	CTA
16	SZ13_16-t	0,40	0,40	0,0333	1	12,67	CTA
17	SZ13_17-t	0,11	0,20	0,0333	1	12,67	CEAD
18	SZ13_18-t	0,11	0,40	0,0333	1	12,67	CEAD
19	SZ13_19-t	0,40	0,20	0,0333	1	12,67	CEAD
20	SZ13_20-t	0,40	0,40	0,0333	1	12,67	CEAD

t = tempos de cristalização (24-72 horas)

Fonte: Autora, 2022.

5.5 SÍNTESES DA ZEÓLITA SSZ-13 COM DIRECIONADOR ORGÂNICO E CRISTAIS SEMENTES

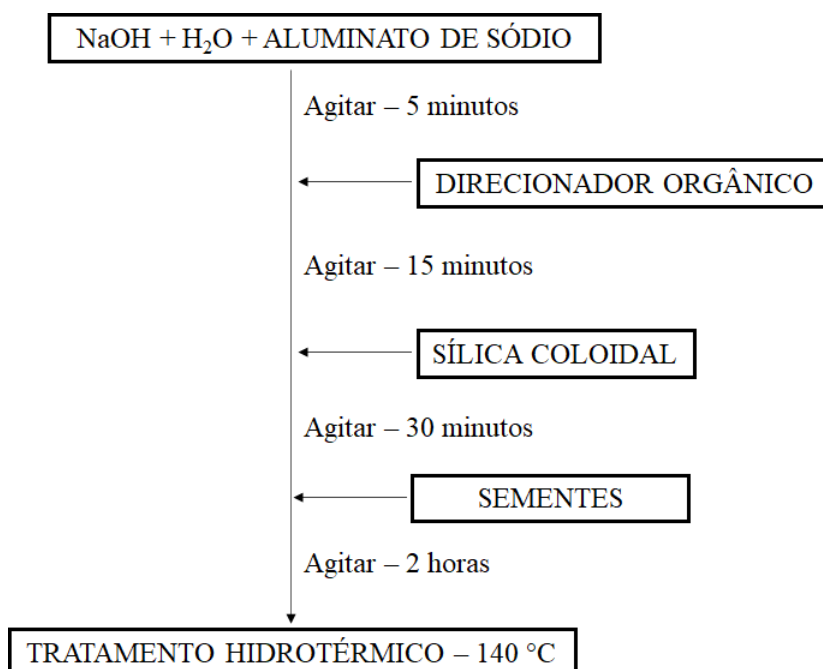
A zeólita SSZ-13 foi sintetizada pelo método hidrotérmico com direcionador orgânico e cristais sementes. Os direcionadores selecionados foram os mesmos citados no subitem 5.4. O percentual de cristais sementes a ser adicionado ao gel consistiu de uma quantidade suficiente para substituir 2,5 ou 10% da massa de sílica necessária para a formação da mistura reacional.

O procedimento para obtenção do gel de síntese segue os seguintes passos descritos à abaixo e esquematizado na Figura 11:

1. Solução A: solubilizou o hidróxido de sódio e o aluminato de sódio em 100% da H₂O requerida para a síntese;
2. Solução B: adicionou o direcionador de estrutura na Solução A, agitou a solução durante 15 minutos;
3. Solução C: adicionou a sílica coloidal gota a gota na Solução B, agitou a solução durante 30 minutos;
4. Solução D: adicionou os cristais sementes S_{CHA}, agitou a solução durante 2 horas.

O hidrogel foi então dividido em vasos de teflons revestidos com autoclaves de aço inoxidável e tratado hidrotermicamente a 140 °C com tempos de cristalização no intervalo de 24 a 72 horas. Nos tempos pré-determinados, as autoclaves foram resfriadas até temperatura ambiente. O sólido resultante do processo de cristalização foi separado do líquido sobrenadante por filtração e lavado diversas vezes com água destilada (até pH inferior a 8) e seco em estufa a 100 °C durante 24 horas.

Figura 11 - Fluxograma das sínteses de SSZ-13 com direcionador orgânico e com adição de cristais sementes



Fonte: Autora, 2022.

A fim de otimizar a síntese da SSZ-13 com o uso combinado de direcionador orgânico e cristais sementes foram utilizados diferentes parâmetros, tais como diferentes razões direcionador/SiO₂, OH/SiO₂, percentual de cristais sementes e

tempos de cristalização. Os detalhes das condições de síntese os parâmetros avaliados dos géis de partida são apresentados na Tabela 9.

Inicialmente, foram realizadas somente as sínteses com o cloreto de colina (sínteses 1 – 8), alterando os seguintes parâmetros: razão DIR/SiO₂ (0,11 e 0,40), razão OH/SiO₂ (0,4 e 0,8) e percentual de cristais sementes (2,5% e 10%). Em seguida, foram realizadas as sínteses com o HTMA (sínteses 9 – 18) com os mesmos parâmetros utilizados para as sínteses com o cloreto de colina, porém para a razão OH/SiO₂ = 0,8 foi realizado sínteses adicionais com razão DIR/SiO₂ = 0,8 e percentual de semente 2,5% e 10%. Por fim, foram realizadas as sínteses para os demais direcionadores orgânicos (betaína, CTA e CEAD), porém foram fixados a razão molar OH/SiO₂ = 0,8 e percentual de cristais sementes 10% (sínteses 21 – 24), totalizando 24 experimentos.

Tabela 9- Parâmetros avaliados na síntese da SSZ-13 com direcionador e cristais sementes.

Síntese	Código	Composição molar do gel de síntese					Direcionador (DIR)	Cristais sementes (%)
		DIR	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O		
1	SZ13_1S-t	0,11	0,20	0,0333	1	12,67	CC	2,5
2	SZ13_2S-t	0,11	0,20	0,0333	1	12,67	CC	10
3	SZ13_3S-t	0,11	0,40	0,0333	1	12,67	CC	2,5
4	SZ13_4S-t	0,11	0,40	0,0333	1	12,67	CC	10
5	SZ13_5S-t	0,40	0,20	0,0333	1	12,67	CC	2,5
6	SZ13_6S-t	0,40	0,20	0,0333	1	12,67	CC	10
7	SZ13_7S-t	0,40	0,40	0,0333	1	12,67	CC	2,5
8	SZ13_8S-t	0,40	0,40	0,0333	1	12,67	CC	10
9	SZ13_9S-t	0,11	0,20	0,0333	1	12,67	HTMA	2,5
10	SZ13_10S-t	0,11	0,20	0,0333	1	12,67	HTMA	10
11	SZ13_11S-t	0,11	0,40	0,0333	1	12,67	HTMA	2,5
12	SZ13_12S-t	0,11	0,40	0,0333	1	12,67	HTMA	10
13	SZ13_13S-t	0,40	0,20	0,0333	1	12,67	HTMA	2,5
14	SZ13_14S-t	0,40	0,20	0,0333	1	12,67	HTMA	10
15	SZ13_15S-t	0,40	0,40	0,0333	1	12,67	HTMA	2,5
16	SZ13_16S-t	0,40	0,40	0,0333	1	12,67	HTMA	10
17	SZ13_17S-t	0,80	0,40	0,0333	1	12,67	HTMA	2,5
18	SZ13_18S-t	0,80	0,40	0,0333	1	12,67	HTMA	10

19	SZ13_19S-t	0,10	0,40	0,0333	1	12,67	BET	10
20	SZ13_20S-t	0,40	0,40	0,0333	1	12,67	BET	10
21	SZ13_21S-t	0,10	0,40	0,0333	1	12,67	CTA	10
22	SZ13_22S-t	0,40	0,40	0,0333	1	12,67	CTA	10
23	SZ13_23S-t	0,10	0,40	0,0333	1	12,67	CEAD	10
24	SZ13_24S-t	0,40	0,40	0,0333	1	12,67	CEAD	10

t = tempos de cristalização (24-72 horas)

Fonte: Autora, 2022.

5.6 CALCINAÇÃO DAS AMOSTRAS E TROCA IÔNICA

Após a síntese, as amostras foram submetidas à calcinação para remoção do direcionador orgânico. Inicialmente, amostra foi submetida a uma rampa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹, sob fluxo de ar, da temperatura ambiente até atingir 550 °C, na qual permaneceu nessa temperatura por 8 horas. A zeólita faujasita, antes de ser utilizada na síntese dos cristais sementes, passa por um tratamento térmico em condições semelhantes às amostras de SSZ-13 citadas acima, porém o tempo de calcinação é de 4 horas.

Em seguida, as amostras consideradas padrões, mais cristalinas, foram submetidas ao processo de troca iônica para a obtenção da sua forma ácida (HSSZ-13), utilizando sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄). O procedimento foi realizado da seguinte maneira:

1. Pesou cerca de 1g de amostra já previamente calcinada e transferiu para um balão de fundo chato de 250 mL de volume.
2. Adicionou cerca de 100 mL de solução 0,5 molar de sulfato de amônio a 80 °C, manteve o sistema sob agitação de 200 rpm por duas horas utilizando um sistema de refluxo.
3. Filtrou a vácuo, lavando o sólido com cerca de 1 litro de água destilada aquecida na temperatura de 80 °C para remover os íons NH₄⁺ (não trocados).
4. Repetiu os itens 1, 2 e 3 mais duas vezes, totalizando três processos sucessivos de troca iônica.

Após a troca, os materiais foram centrifugados, lavados e secos em estufa a 100 °C por 12 horas. Logo após, as amostras foram novamente calcinadas sob fluxo de ar, a uma rampa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹ da temperatura ambiente até atingir 400 °C, na qual permaneceram nessa temperatura por 4 horas.

5.7 CARACTERIZAÇÕES

5.7.1 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos utilizando o difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de 2θ entre 3 e 40° , com velocidade de varredura de goniômetro de $2^\circ.\text{min}^{-1}$ e passo de $0,02^\circ$. As fases cristalinas foram confirmadas de acordo com a *International Zeolite Association* (IZA).

A determinação da cristalinidade relativa dos materiais foi realizada utilizando a Equação 2:

$$CR (\%) = \left(\frac{\sum \text{Área}_{\text{amostra}}}{\sum \text{Área}_{\text{padrão}}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Em que:

- A_{amostra} = Área dos picos de difração da amostra em análise (2θ aproximadamente entre $8,26 - 10,16$, $19,90 - 21,20^\circ$ e $29,88 - 31,78^\circ$);
- $A_{\text{padrão}}$ = Área dos picos de difração da amostra com maior área 2θ aproximadamente entre $8,26 - 10,16$, $19,90 - 21,20^\circ$ e $29,88 - 31,78^\circ$.

5.7.2 Espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDX)

A técnica de espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDX) permite identificar as razões Si/Al dos materiais obtidos. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de raios X por energia dispersiva Shimadzu EDX – 7000, que analisa a faixa de elementos do sódio ($_{11}\text{Na}$) ao urânio ($_{92}\text{U}$), com tubos de raios X com alvo de ródio (Rh). O equipamento detecta linhas de energia $\text{K}\alpha$, $\text{K}\beta$, $\text{L}\alpha$ e $\text{L}\beta$ de cada elemento presente nas amostras (que esteja na faixa Na-U), mas, no caso específico desse trabalho, apenas as linhas de energia correspondentes ao Si e ao Al foram selecionadas. Para obtenção dos espectros, os padrões e catalisadores foram colocados em recipientes cobertos com filme de polipropileno (parcialmente lacrados), onde os mapeamentos foram realizados sob vácuo, tempo de 1500 segundos e colimador de 10 mm.

5.7.3 Análise térmica (TG/DTG)

A análise termogravimétrica (TG/DTG) foi realizada em uma termobalança Shimadzu, modelo DTG-60H, onde foram utilizados cadinhos de alumina e massas

de amostra de aproximadamente 10 mg. Foi utilizado uma razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura ambiente até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de ar sintético com vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

A cinética de remoção do coque das zeólitas submetidas à reação de craqueamento de n-hexano foi estudada por meio das análises de TG/DTG. Inicialmente, os catalisadores parcialmente desativados foram mantidos sob fluxo de nitrogênio de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ por 1 hora a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (mesma temperatura de reação) para a remoção das moléculas voláteis dos poros das zeólitas. Posteriormente, realizou-se o aquecimento até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob fluxo de ar sintético de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, sob a taxa de aquecimento de 5, 10, 20 e $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

5.7.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas num microscópio eletrônico Shimadzu, modelo SSX-550. O procedimento de preparo das amostras para análise consistiu na suspensão de uma pequena quantidade do material em 1 mL de acetona durante 30 minutos no banho ultrassônico para melhorar a dispersão dos cristais, seguida de metalização durante 4 minutos com alvo de platina e 6 minutos com alvo de ouro, ambas com corrente de 10mA.

5.7.5 Adsorção – dessorção de nitrogênio

As medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio para obtenção da área superficial e volume microporoso das amostras foram realizadas em um equipamento *Micromeritics*, modelo ASAP 2020, a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ e anteriormente desgaseificadas por 12 horas, sob vácuo ($2\text{ }\mu\text{m}$ de mercúrio) a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, com o objetivo de remover qualquer espécie fisissorvida na superfície da amostra. A área superficial específica (A_{BET}) foi calculada pelo método BET. A área superficial externa (A_{Ext}), área microporosa (A_{micro}) e volumes microporoso (V_{micro}) foram determinados pelo método *t-plot*. O volume total de poros (V_{T}) foi calculado pelo método BET *single-point* em $P/P_0 = 0,1$. O volume mesoporoso é igual à diferença entre o volume total de poros e o volume microporoso ($V_{\text{Meso}} = V_{\text{T}} - V_{\text{Micro}}$).

5.7.6 Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃)

Para a dessorção de amônia à temperatura programada aproximadamente 100 mg de amostra foi submetida a um pré-tratamento a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de hélio com vazão de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Em seguida, a temperatura foi reduzida a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a

amostra submetida à corrente de amônia, para adsorção química, por 40 minutos, para assegurar completa saturação de todos os centros ácidos. A etapa final do processo de adsorção consistiu na remoção das moléculas de NH₃ fisissorvidas por 1 hora a 100 °C, em vazão de hélio 30 mL.min⁻¹. Os termogramas foram obtidos através do aquecimento de 100 a 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob vazão de hélio de 30 mL.min⁻¹. Para a quantificação das frações de sítios fracos, médios e fortes foram realizadas as decomposições das curvas de dessorção, assumindo-se que os picos têm o formato de uma gaussiana.

5.8 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A reação de craqueamento foi realizada em uma unidade de avaliação catalítica, Termolab TCAT-3. A reação modelo utilizada foi a de craqueamento do n-hexano (99%, Sigma-Aldrich). Os testes foram realizados utilizando 100 mg de zeólita em um microreator tubular de leito fixo a 500 °C, pressão atmosférica e tempo espacial igual a 0,54 horas. O fluxo de gás de arraste (nitrogênio) na unidade catalítica foi de 20 mL.min⁻¹ e o reagente n-hexano foi enviado ao vaporizador por meio de uma válvula dosadora, sendo arrastado para o reator pelo fluxo de nitrogênio. Os produtos formados foram analisados utilizando um cromatógrafo a gás Shimadzu GC-2014, com uma coluna capilar Al/KCl (0,53 mm de diâmetro e 30 m de comprimento). A Tabela 10 descreve as condições iniciais estabelecidas para a reação de craqueamento do n-hexano.

Tabela 10 - Condições iniciais de operação de reação.

Condições operacionais	Valores/Grandezas
Gás de arraste	Nitrogênio
Vazão de arraste	20 mL.min ⁻¹
Temperatura na válvula de injeção	200 °C
Temperatura da coluna	180 °C

Fonte: Autora, 2022.

As conversões ($X_{reagente}$) obtidas foram expressas em percentagem considerando o número de mols inicial de reagente (n_0) em relação ao número de mols de reagente em um determinado tempo (n_t), conforme a Equação 3.

$$X_{reagente} = \frac{n_t}{n_0} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente, serão apresentados os estudos da síntese dos cristais sementes (zeólita CHA). Em seguida, serão expostos os estudos das sínteses da zeólita SSZ-13 somente com a adição de cristais sementes. Logo após, as sínteses com a adição dos diferentes tipos de direcionadores orgânicos e na ausência de cristais sementes. Por fim, os estudos das zeólitas SSZ-13 com o uso combinado dos direcionadores orgânicos com cristais semente. Todos os materiais sólidos obtidos foram caracterizados pela técnica de difratometria de raios X, principal técnica utilizada para caracterização. E as amostras mais promissoras, ou seja, mais cristalinas, foram caracterizadas pelas demais técnicas.

6.1 SÍNTESE DOS CRISTAIS SEMENTES (S_{CHA})

A Tabela 11 apresenta os dados coletados após a síntese dos cristais sementes, denominado S_{CHA} . Nota-se que os cristais sementes S_{CHA} apresentam rendimento em sólido elevado, indicando que todos os compostos que podiam se precipitar como sólidos estão presentes no material final. Através da medida de EDX, observa-se que os cristais sementes após a cristalização, apresentaram valor de razão SiO_2/Al_2O_3 próximo a razão teórica, esse resultado indica que a maior parte do alumínio foi incorporado a rede da estrutura zeolítica. Em relação a cristalinidade relativa obtida, verifica-se que o material apresentou uma cristalinidade relativamente baixa, indicando que não foi possível produzir cristais sementes altamente cristalinos.

Tabela 11- Resultados obtidos a partir da síntese da semente

Amostra	Razão	^a Rendimento pós-síntese (%)	^b Razão	Fase Formada	Crist.* (%)
	SiO_2/Al_2O_3 teórica		SiO_2/Al_2O_3 Final		
S_{CHA}	5	95	4,5	CHA	61

^a = (massa de sólido obtido/massa de sólido teórico) x 100;

^b = Medido por EDX

Crist.* = Cristalinidade.

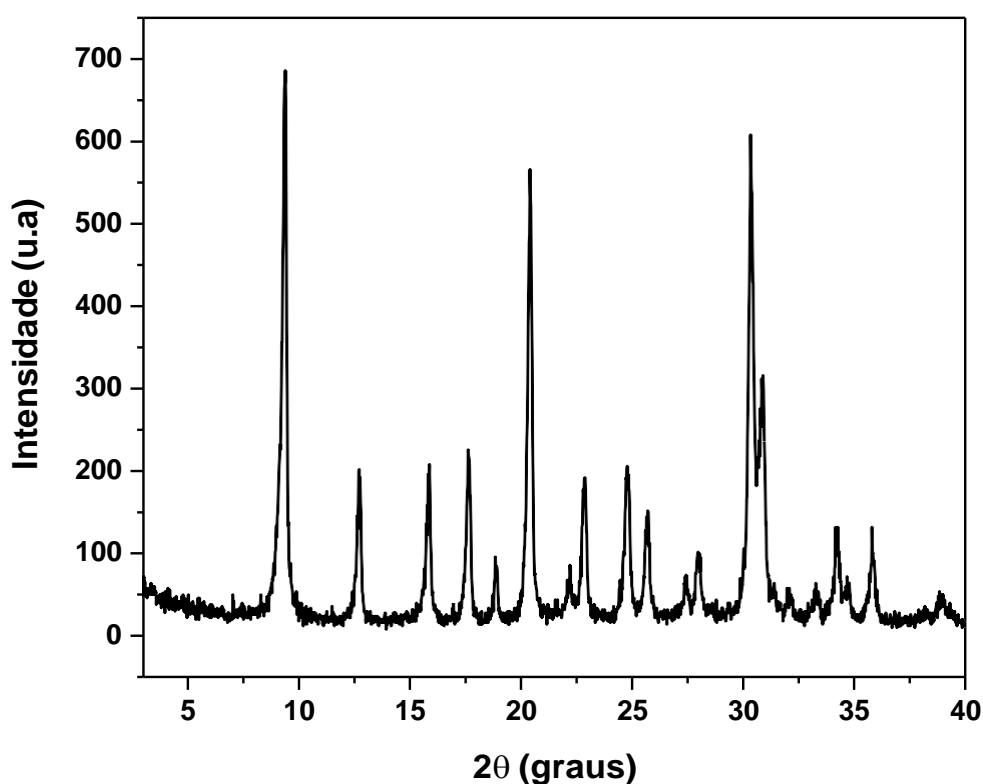
Fonte: Autora, 2022.

6.1.1 Difratometria de raios X

A Figura 12 apresenta o difratograma dos cristais sementes S_{CHA} . Ao comparar com o padrão da estrutura CHA, relatado por Treacy e Higgins (2007), ver Figura 81 no Anexo A, nota-se que os cristais sementes possuem os principais picos centrados em valores de 2θ , coincidentes com os valores identificados em seu padrão, com os

picos mais representativos (intensidade relativas mais proeminentes) centrados em valores de 2θ e respectivos índices de Miller iguais a $9,39^\circ$ (1 0 0), $12,78^\circ$ (-1 1 0), $15,88^\circ$ (-1 1 1), $17,52^\circ$ (1 1 1), $18,85^\circ$ (2 0 0), $20,44^\circ$ (-2 1 0), $21,74^\circ$ (2 1 0), $22,23^\circ$ (-2 1 1), $22,84^\circ$ (-1 2 1), $24,59^\circ$ (2 1 1), $25,72^\circ$ (-2 2 0), $27,44^\circ$ (-2 2 1), $27,80^\circ$ (2 2 0), $30,35^\circ$ (2 2 1), $30,37^\circ$ (-3 1 1), $30,71^\circ$ (3 1 0), $31,29^\circ$ (-1 3 1), $32,08^\circ$ (-2 2 2), $33,05^\circ$ (3 1 1), $33,07^\circ$ (-3 2 0), $34,26^\circ$ (-3 2 1), $34,66^\circ$ (-2 3 1), $35,46^\circ$ (2 2 2), $35,57^\circ$ (3 2 0), $35,88^\circ$ (-1 3 2), $38,24^\circ$ (4 0 0), $38,72^\circ$ (-4 1 0), $38,72^\circ$ (-2 3 2), $39,00^\circ$ (-3 3 0) e $39,37^\circ$ (-4 1 1).

Figura 12- Difratoograma dos cristais sementes

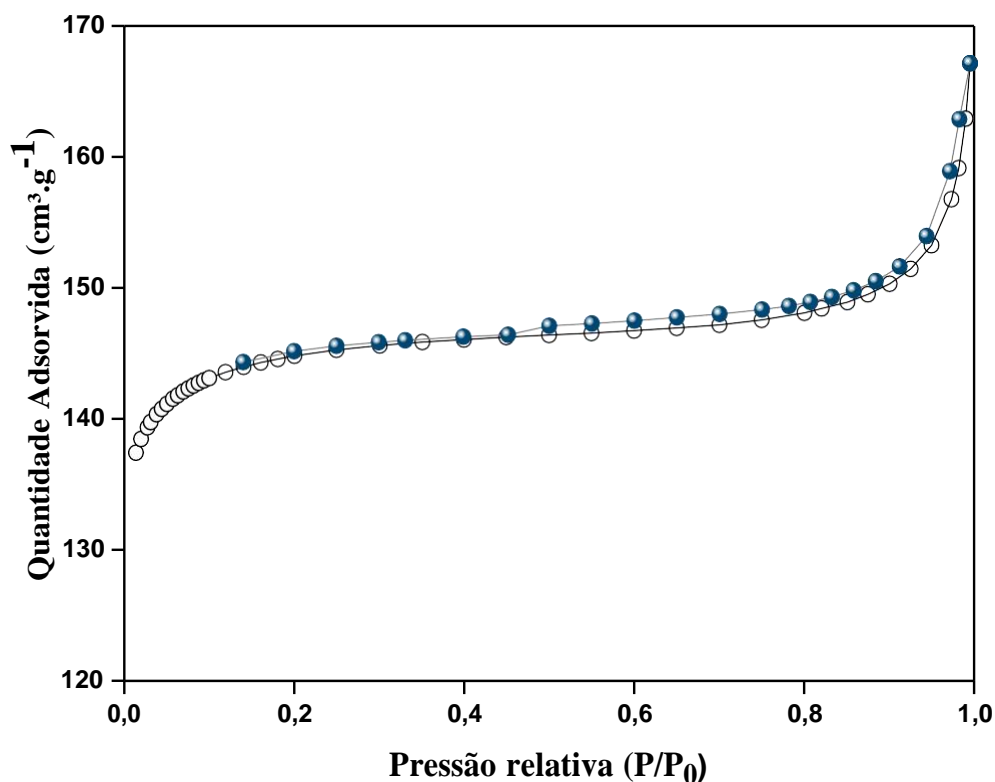


Fonte: Autora, 2022.

6.1.2 Adsorção – dessorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a -196°C dos cristais sementes são mostradas na Figura 13. Essas análises permitem determinar as áreas superficiais e os volumes de poros, utilizando o método BET, na faixa de P/P_0 de 0,01 a 1,0. De acordo com a Figura 13 as isotermas apresentadas são típicas de materiais microporosos, possuindo um perfil de isoterma do tipo I, segundo a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC).

Figura 13 - Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C dos cristais sementes



Fonte: Autora, 2022.

As propriedades texturais obtidas através da adsorção-dessorção de nitrogênio estão resumidas na Tabela 12. Os valores de área BET (A_{BET}), área externa (A_{EX}), área microporosa (A_{micro}) e volume de microporos (V_{micro}), estão condizentes com os resultados publicados na literatura (JI *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2014).

Tabela 12- Propriedades texturais dos cristais sementes

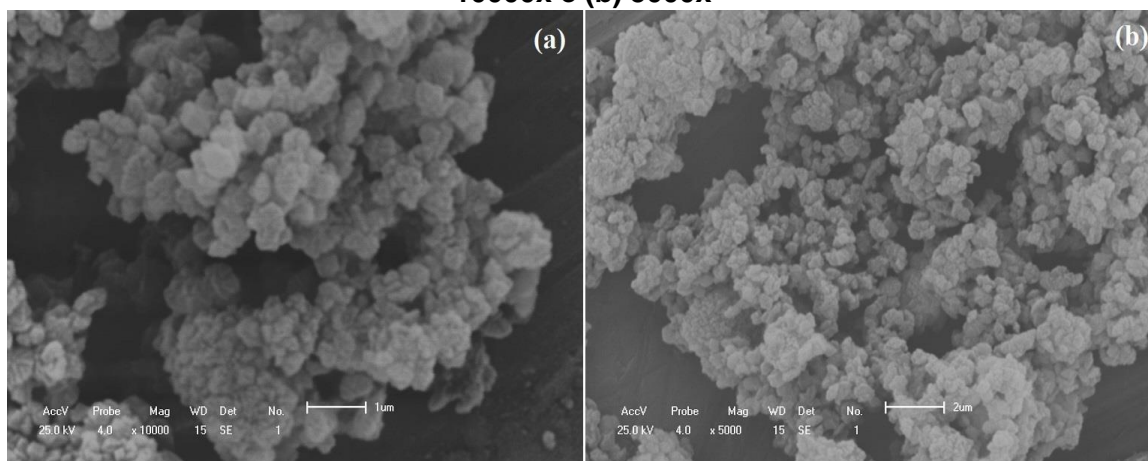
Amostra	A (m ² .g ⁻¹)			V (cm ³ .g ⁻¹)	
	A _{BET}	A _{Ex}	A _{Micro}	V _{Total}	V _{Micro}
SCHA	555	33	522	0,24	0,20

Fonte: Autora, 2022.

6.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 14 apresenta a micrografia dos cristais sementes S_{CHA}, nota-se que eles são constituídos por aglomerados de cristais, em formato de microesferas de tamanhos irregulares. Esse aglomerado é devido à baixa cristalinidade relativa desses cristais sementes, que apresentam a presença de uma fase amorfa (WANG *et al.*, 2020), conforme apresentando no resultado do DRX.

Figura 14- Micrografias de varreduras dos cristais sementes S_{CHA} com (a) ampliação 10000x e (b) 5000x

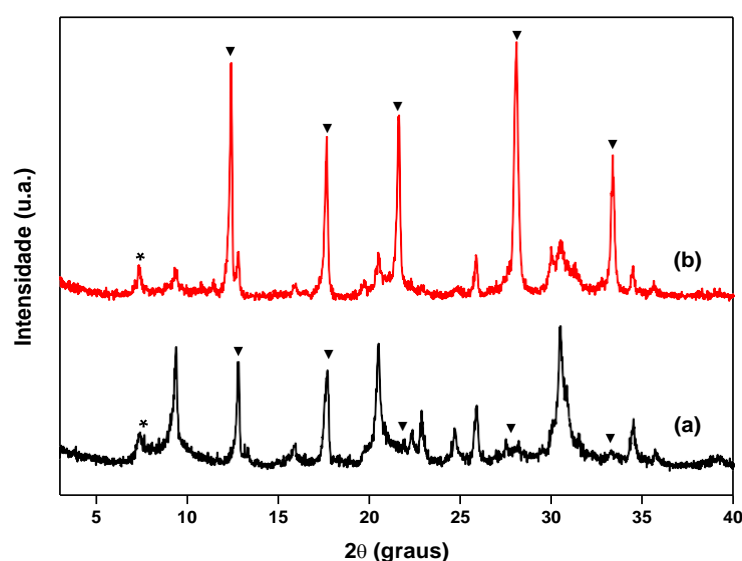


Fonte: Autora, 2022.

6.2 SÍNTESES DA ZEÓLITA SSZ-13 COM ADIÇÃO DE CRISTAIS SEMENTES E AUSÊNCIA DE DIRECIONADOR ORGÂNICO

As análises de difratometria de raios X das amostras sintetizadas somente com adição de cristais sementes, Figura 15, demonstram que para as condições de sínteses utilizadas não foi possível obter a zeólita SSZ-13, ambas as amostras apresentaram fases da zeólita P (ou Gismondina, ver Figura 83 no Anexo A). Observa-se que o aumento do percentual dos cristais sementes para 10% acarretou mais ainda na formação da zeólita P, indicando a necessidade da modificação da rota de síntese.

Figura 15 - Difratograma da zeólita SSZ-13 com adição de cristais sementes e ausência de direcionador orgânico: (a)SZ13_2,5S-72h e (b) SZ13_10S-72h



▼ = Zeólita P; * = Fase não identificada.

Fonte: Autora, 2022.

6.3 SÍNTESES DA ZEÓLITA SSZ-13 COM ADIÇÃO DE DIRECIONADOR ORGÂNICO

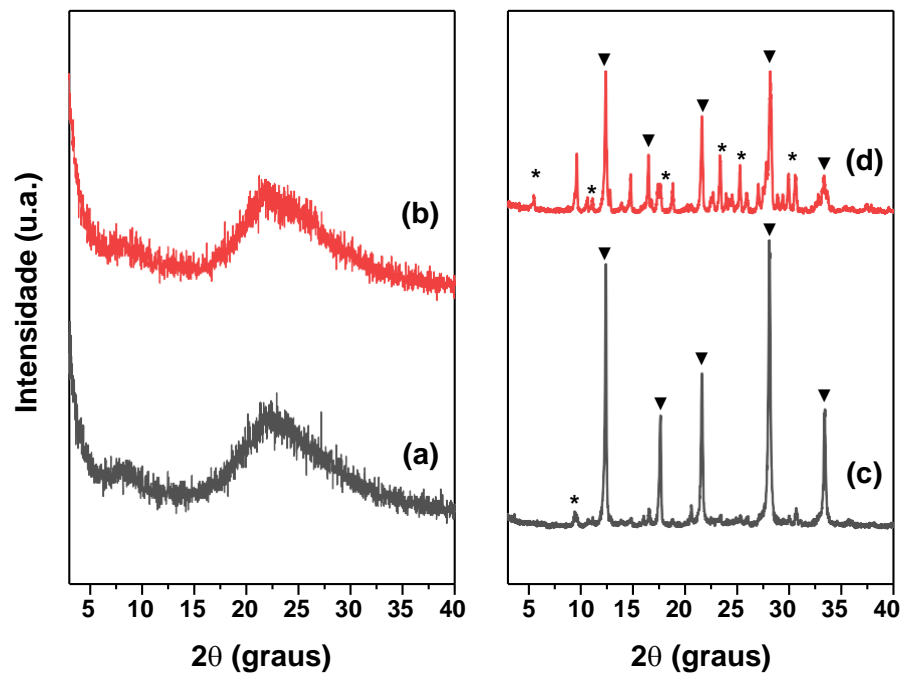
6.3.1 Síntese da SSZ-13 com adição de direcionador orgânico na ausência de cristais sementes

As Figuras 16, 17, 18, 19 e 20 apresentam os dados coletados das análises de difratometria de raios X para as amostras com 72 horas de cristalização das sínteses realizadas com (a) cloreto de colina, (b) HTMA, (c) betaína, (d) CTA e (e) CEAD, respectivamente. Nota-se que para todos os direcionadores orgânicos, ao utilizar a razão molar $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,4$, os produtos apresentaram fases amorfas independentemente da razão DIR/SiO_2 (difratogramas (a) e (b) de cada figura). Entretanto, o aumento da alcalinidade ($\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,8$) acarretou na formação da zeólita P para as sínteses com os direcionadores: cloreto de colina, betaína e CEAD (difratogramas (c) de cada figura). Quando utilizado o HTMA a formação da zeólita P aconteceu somente em uma condição estudada, com $\text{DIR}/\text{SiO}_2 = 0,1$ e $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,8$ (Figura 17 (c)). Ao utilizar o direcionador CTA, em todas as condições estudadas, só foi possível a obtenção de fases amorfas, mesmo com o aumento da alcalinidade (Figura 19).

A partir desses resultados fica evidente que as condições e composições de mistura reacional selecionadas para a geração das amostras de SSZ-13 não foram ideais. Vale destacar que a SSZ-13 (estrutura CHA) é uma fase metaestável (intermediária), e dependendo das condições de síntese, se torna facilmente contaminada por estruturas mais termodinamicamente estáveis, como as fases analcima ou quartzo (ZONES, S. I., 1991; ZONES, S. I., 1985).

Assim, a síntese da SSZ-13 utilizando somente o direcionador orgânico é pouca reativa, indicando a necessidade da modificação da rota de síntese na tentativa de aumentar a reatividade do sistema. Para isso, avaliou-se a adição de cristais sementes. A Tabela 17 (Apêndice A), reúne os dados dos parâmetros avaliados e os resultados das análises de difratometria para os diferentes tipos de sínteses em todos os tempos de cristalização (24 a 72 horas).

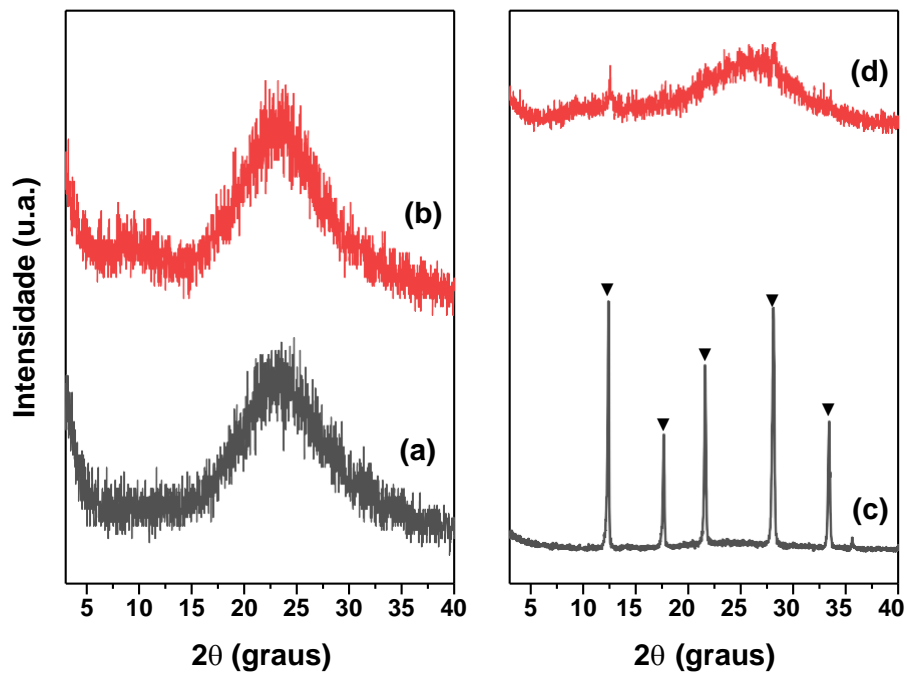
Figura 16 - Difratogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina: (a) SZ13_1-72h, (b) SZ13_3-72h, (c) SZ13_2-72h e (d) SZ13_4-72h



▼ = Zeólita P; * = Fase não identificada.

Fonte: Autora, 2022.

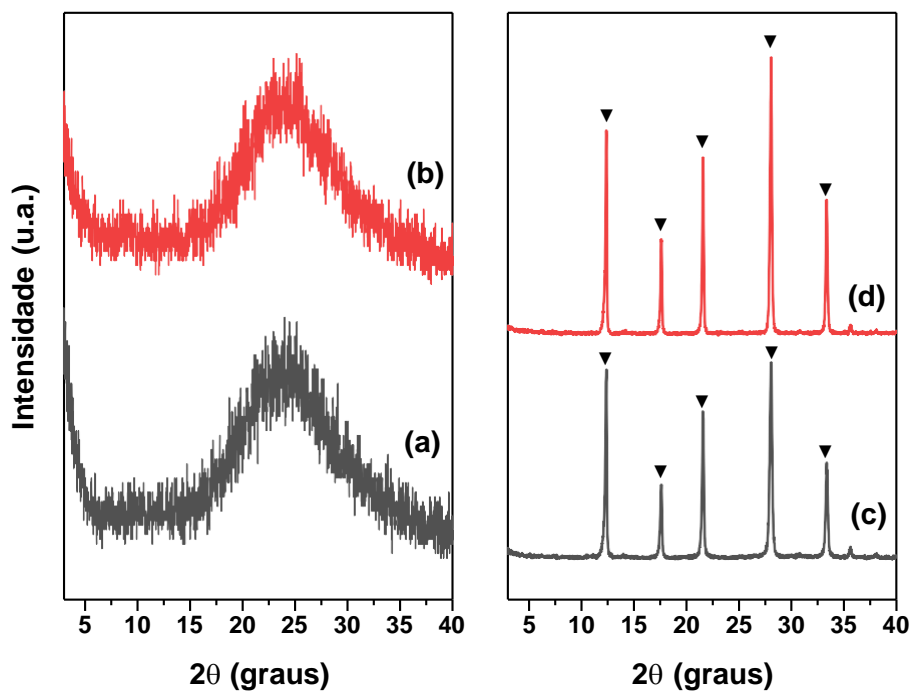
Figura 17 - Difractogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com HTMA: (a) SZ13_5-72h, (b) SZ13_7-72h, (c) SZ13_6-72h e (d) SZ13_8-72h



▼ = Zeólita P; * = Fase não identificada.

Fonte: Autora, 2022.

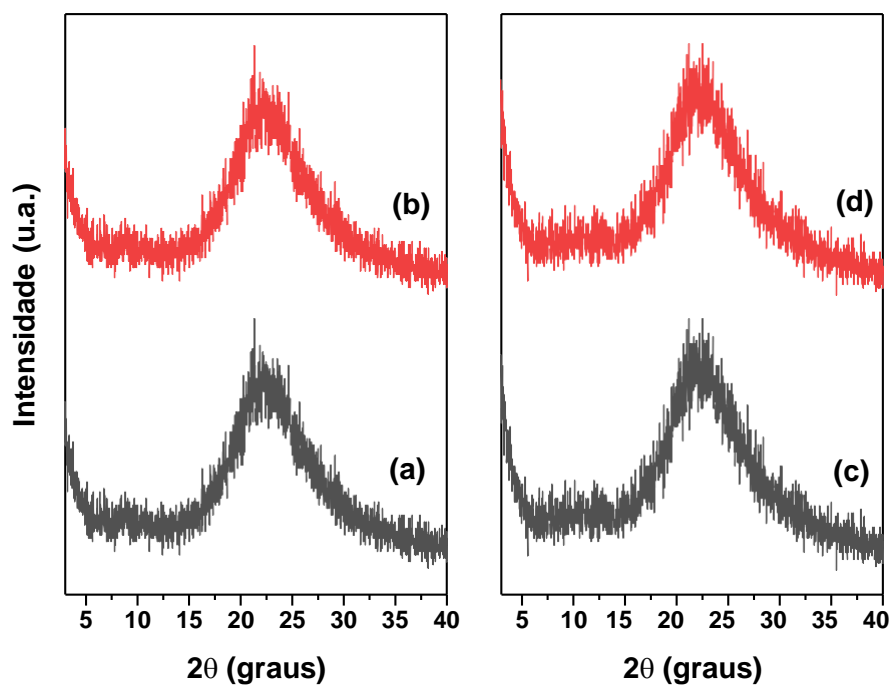
Figura 18 - Difratomogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com Betaína: (a) SZ13_9-72h, (b) SZ13_11-72h, (c) SZ13_10-72h e (d) SZ13_12-72h



\blacktriangledown = Zeólita P; * = Fase não identificada.

Fonte: Autora, 2022.

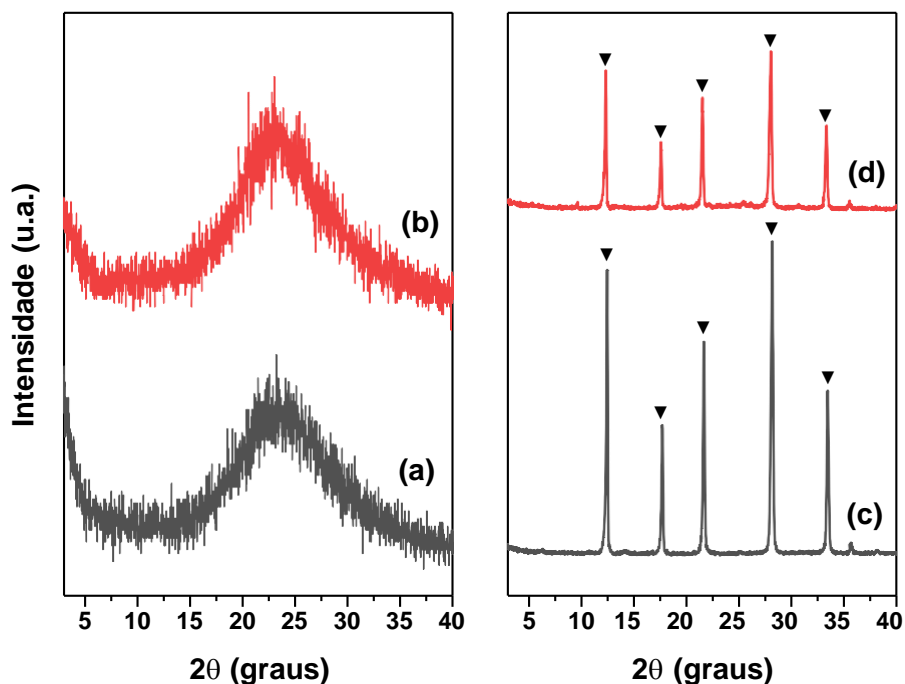
Figura 19 - Difratomogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com CTA: (a) SZ13_13-72h, (b) SZ13_15-72h, (c) SZ13_14-72h e (d) SZ13_16-72h



\blacktriangledown = Zeólita P; * = Fase não identificada.

Fonte: Autora, 2022.

Figura 20 - Difratogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com CEAD: (a) SZ13_17-72h, (b) SZ13_19-72h, (c) SZ13_18-72h e (d) SZ13_20-72h



▼ = Zeólita P; * = Fase não identificada.

Fonte: Autora, 2022.

6.3.2 Síntese da SSZ-13 com adição de direcionador orgânico e cristais sementes

Para comprovar os efeitos da introdução dos cristais sementes nas sínteses com direcionador orgânico, foram realizados novos experimentos com composições molares diferentes (diferentes razões DIR/SiO₂ e OH/SiO₂) e adicionou-se 2,5 ou 10 % de massa (em relação à massa de sílica) do material cristalizado anteriormente. Com a finalidade de identificar as fases presentes e verificar o grau de cristalinidade nas amostras, foram realizadas análises de DRX. Os difratogramas obtidos para todos os tempos de cristalização estudados encontra-se nos Apêndices B e C.

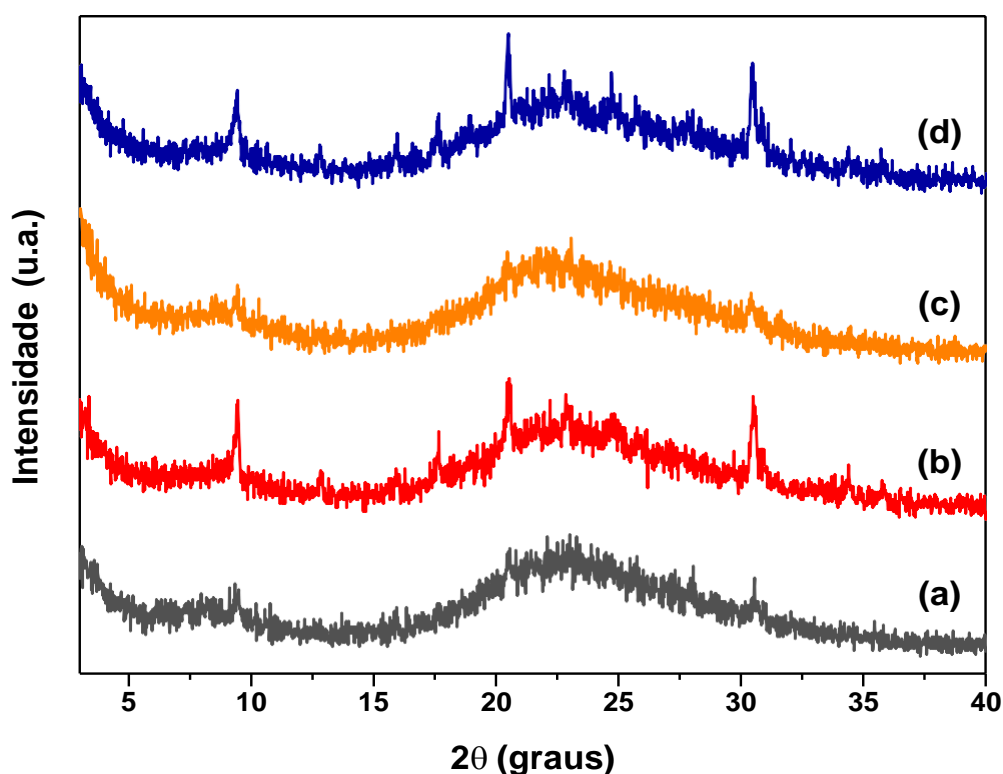
A Figura 21 apresenta os difratogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina e razão molar OH/SiO₂ = 0,4. As amostras SZ13_1S-72h e SZ13_2S-72h possuem razão molar DIR/SiO₂ = 0,1 e as amostras SZ13_5S-72h e SZ13_6S-72h razão molar DIR/SiO₂ = 0,4. Nessa etapa, também foi adicionado 2,5% (SZ13_1S-72h e SZ13_5S-72h) ou 10% (SZ13_2S-72h e SZ13_6S-72h) de cristais sementes.

Avaliando os difratogramas, nota-se a presença de materiais amorfizados mesmo com o tempo de cristalização de 72 horas. Porém, para as amostras

sintetizadas com o percentual de massa de cristais sementes de 10% (SZ13_2S-72h e SZ13_6S-72h), é possível observar fases amorfas e alguns pequenos picos característicos da SSZ-13, esses pequenos picos observados são provavelmente provenientes dos cristais sementes. Assim, as sínteses realizadas em condições de menor alcalinidade não foram satisfatórias para a obtenção da SSZ-13 cristalina.

Figura 21 - Difratoogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina:

(a) SZ13_1S-72h, (b) SZ13_2S-72h, (c) SZ13_5S-72h e (d) SZ13_6S-72h



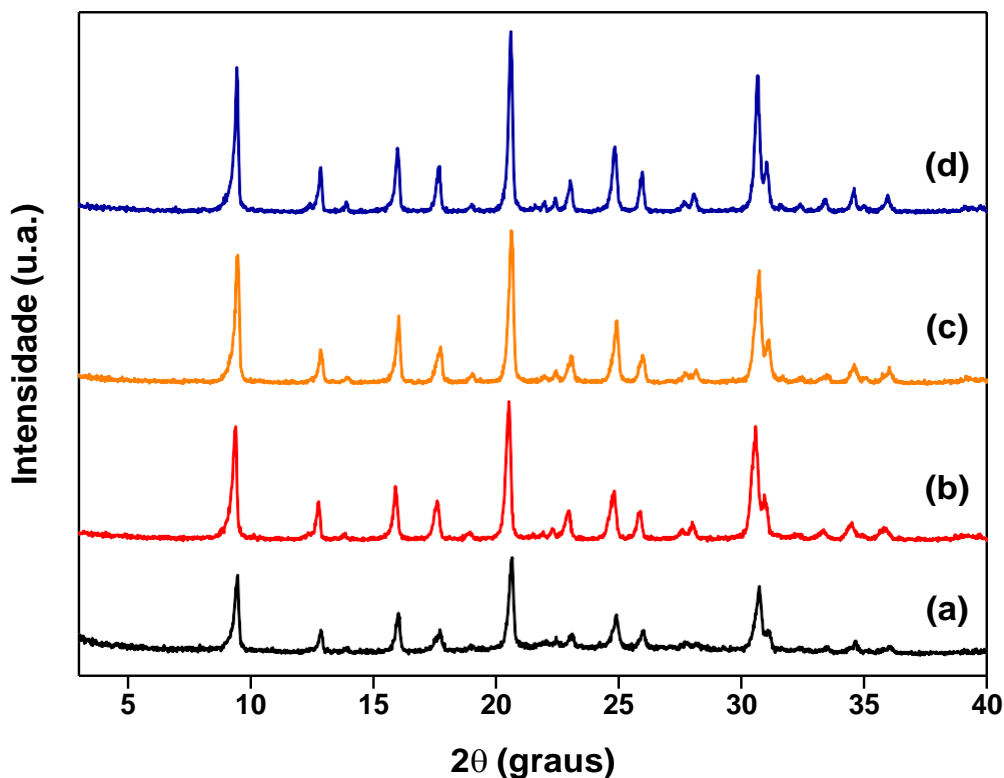
Fonte: Autora, 2022.

A Figura 22 apresenta os difratogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com razão molar $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,8$ e utilizando cloreto de colina. Nota-se que o incremento da razão OH/SiO_2 exerceu forte influência para obtenção da zeólita SSZ-13, todas as amostras apresentaram a presença de todos os picos de difração característicos da zeólita SSZ-13 isenta de contaminantes, semelhante ao padrão proposto pela IZA (ver Anexo A, Figura 82) e na literatura (ITAKURA *et al.*, 2011; MARTÍN; MOLINER; CORMA, 2015; XU, RUINIAN *et al.*, 2015). Verifica-se que mesmo com a diminuição da razão DIR/SiO_2 e do percentual de cristais sementes (Figura 22(a)) foi possível a obtenção da SSZ-13.

A amostra SZ13_3S_24h apresentou menor intensidade dos picos de difração quando comparada as demais. Esse resultado está associado à quantidade de

direcionador orgânico e cristais sementes utilizados na mistura reacional, pode-se observar que a cristalinidade se torna crescente à medida que aumenta a razão DIR/SiO₂ e o percentual de cristais sementes.

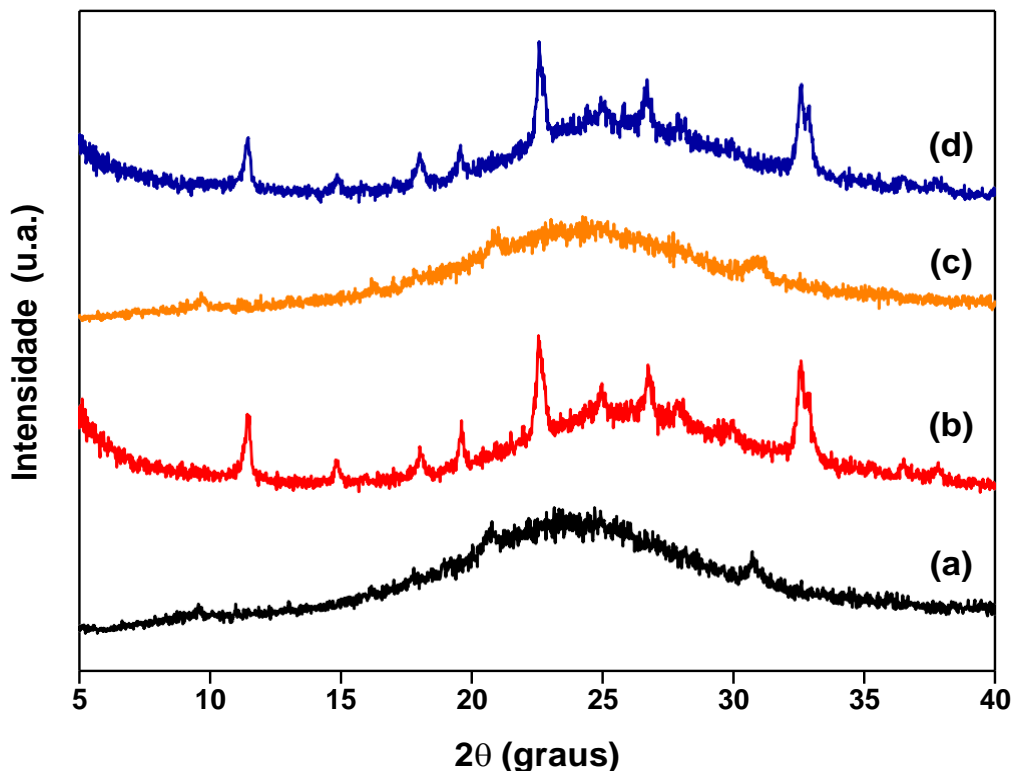
Figura 22- Difratogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina: (a) SZ13_3S-24h, (b) SZ13_4S-24h, (c) SZ13_7S-24h e (d) SZ13_8S-24h



Fonte: Autora, 2022.

A Figura 23 apresenta os difratogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com HTMA e razão molar OH/SiO₂ = 0,4. Avaliando os difratogramas, em todos os casos, nota-se a presença de materiais amorfizados mesmo com o tempo de cristalização de 72 horas. Do mesmo modo das sínteses com cloreto de colina, nota-se que as amostras sintetizadas com o percentual de massa de cristais sementes de 10% (SZ13_10S-72h e SZ13_14S-72h), é possível observar fases amorfas e alguns pequenos picos característicos da SSZ-13, esses pequenos picos observados são provavelmente provenientes dos cristais sementes. Assim, as sínteses realizadas com HTMA em condições de menor alcalinidade também não foram satisfatórias para a obtenção da SSZ-13 cristalina.

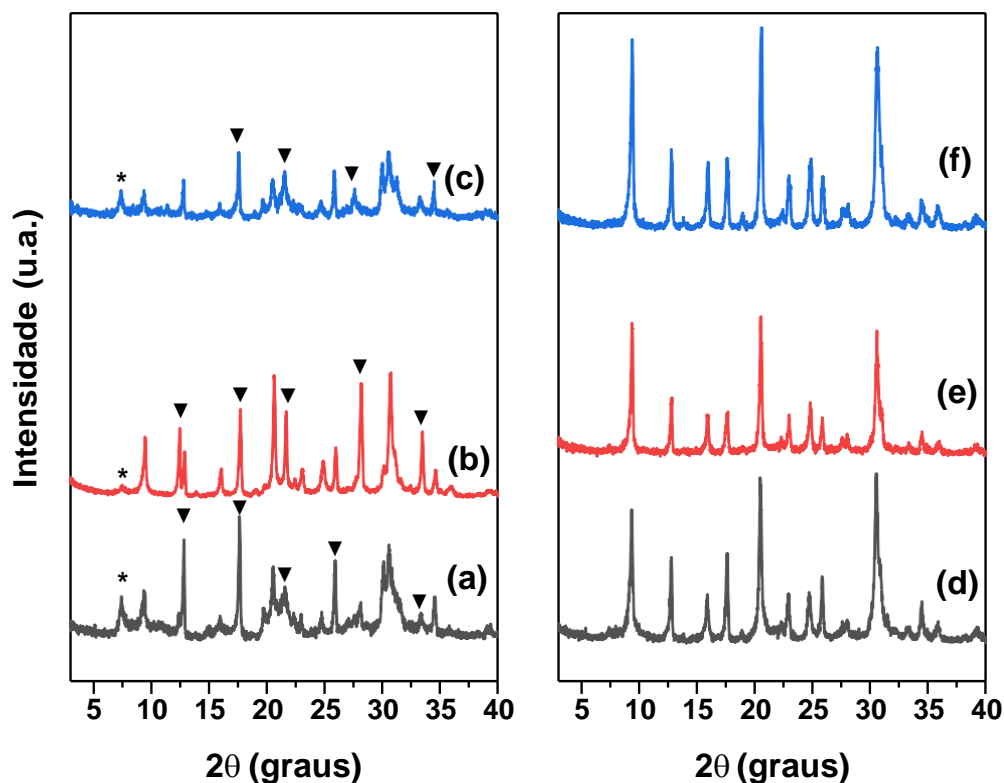
Figura 23 - Difratomogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com HTMA: (a) SZ13_9S-72h, (b) SZ13_10S-72h, (c) SZ13_13S-72h e (d) SZ13_14S-72h



Fonte: Autora, 2022.

A Figura 24 apresenta os difratogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com razão molar $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,8$ e utilizando HTMA. Em relação as amostras sintetizadas com o HTMA, ao utilizar apenas 2,5% de massa de cristais sementes as amostras apresentaram picos característicos da zeólita P, Figura 24 (a), (b) e (c). Porém, nota-se que o incremento da razão OH/SiO_2 combinado com o aumento do percentual de cristais sementes exerceu forte influência para obtenção da zeólita SSZ-13, Figura 24 (d), (e) e (f), todas as amostras apresentaram a presença de todos os picos de difração característicos da zeólita SSZ-13 isenta de contaminantes, semelhante ao padrão proposto pela IZA (ver Anexo A, Figura 80) e na literatura (ITAKURA *et al.*, 2011; MARTÍN; MOLINER; CORMA, 2015; XU, RUINIAN *et al.*, 2015).

Figura 24- Difratogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com HTMA: (a) SZ13_11S-72h, (b) SZ13_15S-72h, (c) SZ13_17S-72h, (d) SZ13_12S-72h, (e) SZ13_16S-72h e (f) SZ13_18S-72h



▼ = Zeólita P; * = Fase não identificada.

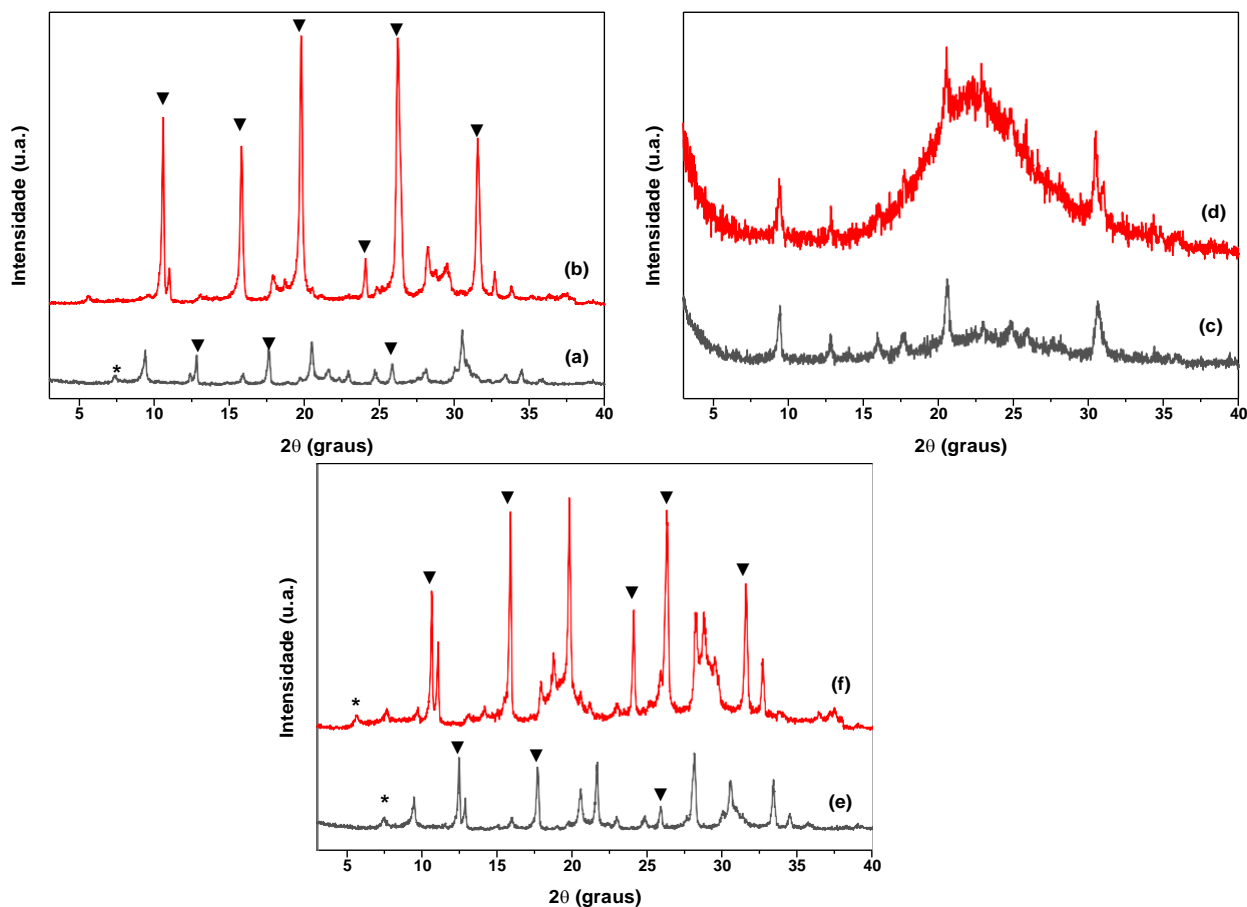
Fonte: Autora, 2022.

A Figura 25 apresenta os difratogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com razão molar $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,8$ e utilizando betaína, CEAD e CTA. Para as sínteses dos quais foram utilizados esses direcionadores, foram fixadas as melhores condições estudadas nas sínteses com o cloreto de colina e o HTMA. Então, somente foram avaliados o efeito da razão DIR/SiO_2 (0,1 ou 0,4), utilizando a razão molar $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,8$ e percentual de cristais sementes de 10%.

Nota-se que o mesmo com o incremento da razão DIR/SiO_2 , para as amostras sintetizadas com o betaína e o CEAD (Figura 25 (b) e (f)), não foi possível a obtenção da SSZ-13, em ambos os casos, as amostras apresentaram picos característicos da zeólita P. Fica evidenciado que nas condições de sínteses selecionadas, como explicado no subitem 6.3.1, a SSZ-13 (estrutura CHA) por ser uma fase metaestável, se torna facilmente contaminada por estruturas mais termodinamicamente estáveis (ZONES, S. I., 1991; ZONES, S. I., 1985).

Em relação as amostras sintetizadas com CTA, Figura 25 (c) e (d), com os difratogramas obtidos é possível notar somente a presença de fases amorfas. Os picos característicos da SSZ-13 são provavelmente provenientes dos cristais sementes.

Figura 25- Difratogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com betaína (a) SZ13_19S-72h e (b) SZ13_20S-72h, CTA (c) SZ13_21S-72h e (d) SZ13_21S-72h e CEAD (e) SZ13_23S-72h e (f) SZ13_24S-72h



▼ = Zeólita P; * = Fase não identificada.

Fonte: Autora, 2022.

Diante dos difratogramas apresentados, verifica-se que o uso de betaína, CEAD e CTA como agentes direcionadores de estrutura não surtiu efeito na obtenção da zeólita SSZ-13.

6.4 RENDIMENTO PÓS-SÍNTESES, CRISTALINIDADE RELATIVA E EDX

As condições de síntese, rendimento pós-sínteses e os resultados das caracterizações por DRX e EDX das amostras promissoras, ou seja, aquelas que

apresentaram a presença de todos os picos da estrutura SSZ-13 e maiores cristalinidades relativas, são apresentados na Tabela 13.

A partir dos resultados de DRX, foi possível calcular a cristalinidade relativa das amostras que apresentaram a fase pura da zeólita SSZ-13. A partir desses valores, foi possível definir a amostra padrão, ou seja, de maior intensidade na região dos picos selecionados, considerada então 100% cristalina (amostra SZ13_8S-24h). As cristalinidades das demais foram calculadas em relação a essa amostra padrão. Nota-se que a cristalinidade é crescente com o aumento combinado da quantidade de direcionador orgânico e do percentual de cristais sementes, para as amostras sintetizadas com cloreto de colina o tempo de cristalização de 24 horas foi suficiente para a obtenção de materiais cristalinos, em relação as amostras sintetizadas com HTMA, para a obtenção de materiais cristalinos, foi necessário um tempo de cristalização de 48 horas.

As análises de EDX, onde foram determinadas as porcentagens atômicas de silício (Si) e alumínio (Al) presentes, denotaram que todas as amostras apresentaram valores de razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ muito próximos, entre 9 e 11, sugerindo uma faixa ótima para a formação da zeólita SSZ-13 bem cristalizada. Xu *et al.* (2015) descrevem a obtenção da zeólita SSZ-13 utilizando cloreto de colina como direcionador orgânico com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 6 e 17.

Os dados dos parâmetros avaliados e os resultados obtidos de rendimentos em sólido pós-sínteses e da cristalinidade relativa para todas amostras sintetizadas encontram-se no Apêndice A, na Tabela 18. Avaliando os resultados, nota-se que apesar das amostras sintetizadas com menor alcalinidade ($\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,4$) resultar em materiais com maiores valores de rendimentos de sólidos, em todas as condições estudadas, esses materiais eram amorfizados. Já o incremento da alcalinidade, promoveu uma drástica redução no rendimento de sólido dos produtos, provavelmente devido ao aumento da concentração de silício na fase líquida e acabando por inibir a formação de sólido, mas em contrapartida, exerceu forte influência para obtenção da zeólita SSZ-13 altamente pura e cristalina, nas sínteses com cloreto de colina e HTMA como direcionadores orgânicos.

Tabela 13 - Condições de síntese, rendimento pós-síntese e os resultados das caracterizações por DRX e EDX das amostras padrões.

AMOSTRA	Condições iniciais de sínteses				Resultados obtidos		
	^a DIR	Razão DIR/SiO ₂	Razão OH/SiO ₂	Cristais sementes (%)	^b Rendimento (%)	^c Cristalinidade (%)	^d Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ final
SZ13_3S-24h	CC	0,1	0,8	2,5	30	84	9
SZ13_4S-24h	CC	0,1	0,8	10	31	85	9
SZ13_7S-24h	CC	0,4	0,8	2,5	35	93	11
SZ13_8S-24h	CC	0,4	0,8	10	40	100	11
SZ13_12S-48h	HTMA	0,1	0,8	10	32	78	9
SZ13_16S-48h	HTMA	0,4	0,8	10	35	84	10
SZ13_18S-48h	HTMA	0,8	0,8	10	33	87	10

a =DIR= Direcionador;

b = (massa de sólido obtido / massa de sólido teórico) x 100;

c = Calculado a partir da Equação 1;

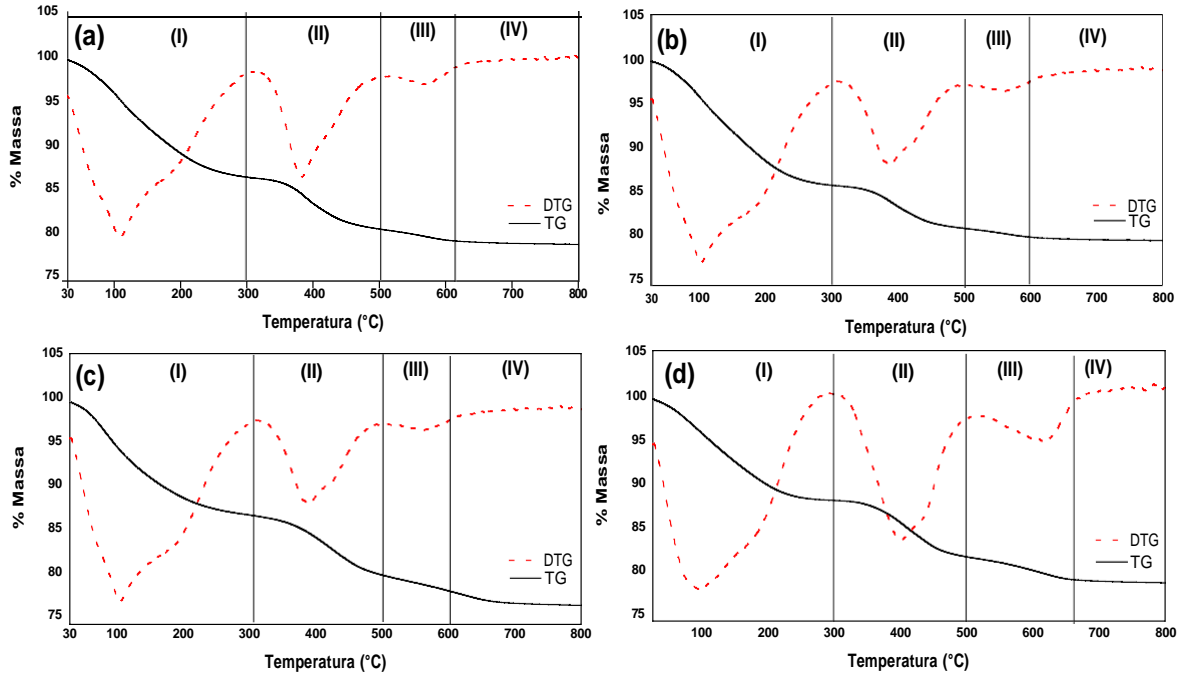
d = Medido por EDX.

Fonte: Autora, 2022.

6.5 ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTG)

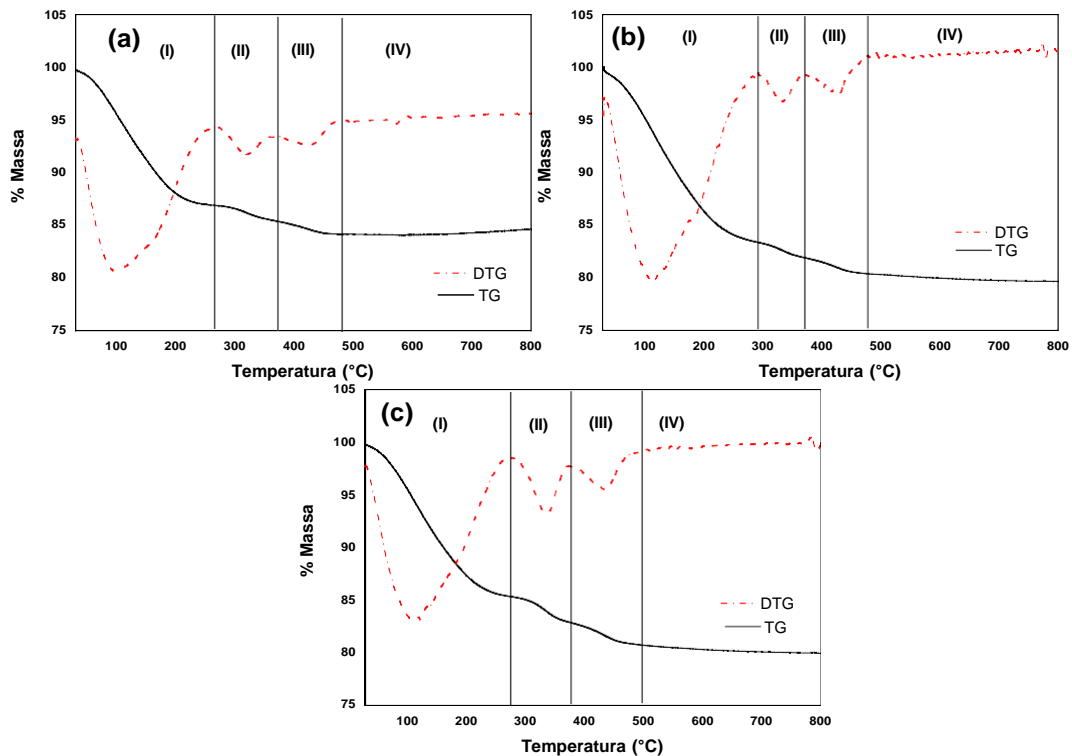
As Figuras 26 e 27, exibem os resultados das análises termogravimétricas realizadas nas amostras padrões, apresentadas na Tabela 13, sintetizadas com cloreto de colina e com HTMA, respectivamente. Nota-se que todas as amostras apresentaram curvas TG/DTG semelhantes e que durante o aquecimento é possível identificar quatro regiões distintas de perda de massa. Podendo-se atribuí-los a: (I) consiste na eliminação da água fisissorvida (evaporação de moléculas fisicamente adsorvidas, ou seja, grupos hidroxilas fracamente ligados às partículas) e resultado da remoção de água fortemente adsorvida; (II) consiste na decomposição oxidativa do cloreto de colina ou do HTMA ligado fracamente à superfície; (III) decomposição do cloreto de colina ou HTMA fortemente ligado à superfície e (IV) decorrente da remoção de depósitos carbonáceos (coque) depositado sobre o material durante a decomposição do direcionador orgânico (LI *et al.*, 2019; XU, RUINIAN *et al.*, 2015).

Figura 26 - Curvas de perdas de massa (TG) e de derivada da perda de massa (DTG) das amostras sintetizadas com cloreto de colina: (a) SZ13_3S-24h, (b) SZ13_4S-24h, (c) SZ13_7S-24h e (d) SZ13_8S-24h



Fonte: Autora, 2022.

Figura 27 - Curvas de perdas de massa (TG) e de derivada da perda de massa (DTG) das amostras sintetizadas com HTMA: (a) SZ13_12S-48h, (b) SZ13_16S-48h e (c) SZ13_18S-48h



Fonte: Autora, 2022.

O percentual de perda de massa total das amostras, medidos em relação à massa inicial, estão apresentados na Tabela 14. Todos os materiais apresentaram valores de perda muito próximos, corroborando os valores similares obtidos de cristalinidade relativa e de SAR final (razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) (Tabela 13). Os eventos relacionados com a desidratação da zeólita e remoção do direcionador orgânico são responsáveis por no mínimo 90 % das perdas.

Tabela 14 - Quantificação das etapas de perdas de massas das amostras padrões

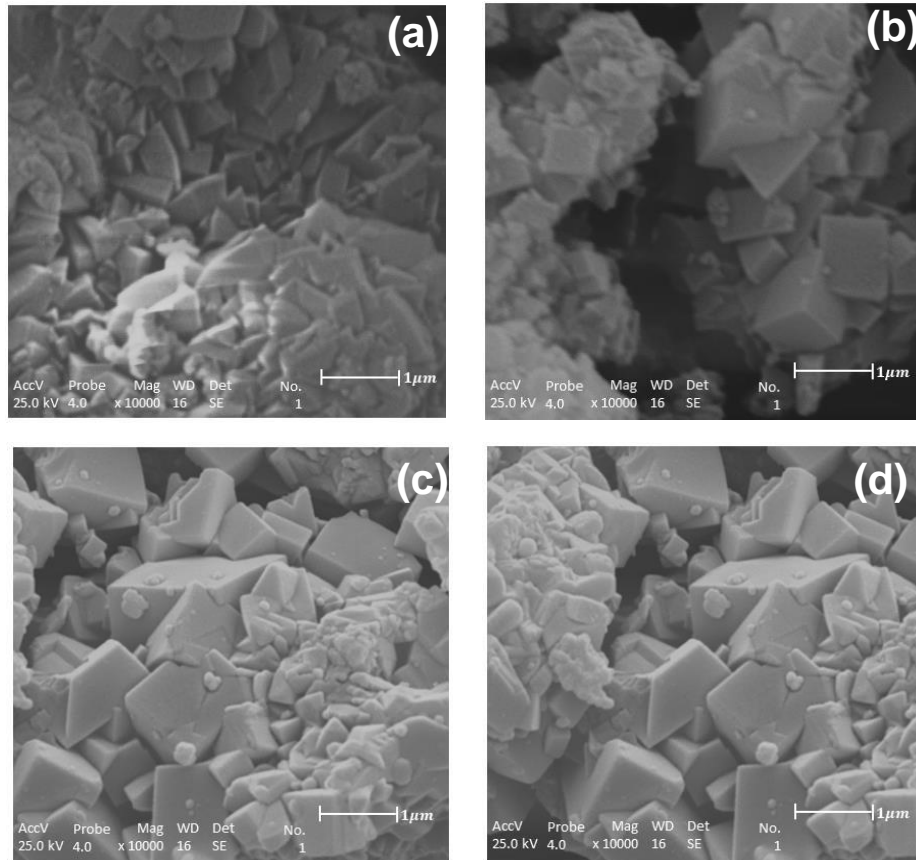
Amostras	Faixas de Temperatura °C				Perda de Massa (%)				Σ (%)
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(I)	(II)	(III)	(IV)	
SZ13_3S-24h	T _{amb} – 311	311 - 510	510 -638	638 -800	13,2	5,7	1,3	0,27	20,4
SZ13_4S-24h	T _{amb} – 311	311 - 496	496 -632	632 -800	13,9	4,7	1,5	0,23	20,3
SZ13_7S-24h	T _{amb} – 295	295 - 528	528 -696	696 -800	12,6	7,2	2,6	0,24	22,6
SZ13_8S-24h	T _{amb} – 295	295 - 513	513 -690	690 -800	11,5	6,4	2,5	0,21	20,6
SZ13_12S-48h	T _{amb} – 287	287- 374	374 -480	480 -800	16,5	1,6	1,5	0,72	20,3
SZ13_16S-48h	T _{amb} – 275	275- 380	380 -490	490 -800	14,6	2,5	2,0	0,81	19,9
SZ13_18S-48h	T _{amb} – 262	262- 364	364 -427	427 -800	13,8	1,4	1,6	0,45	17,2

Fonte: Autora, 2022.

6.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

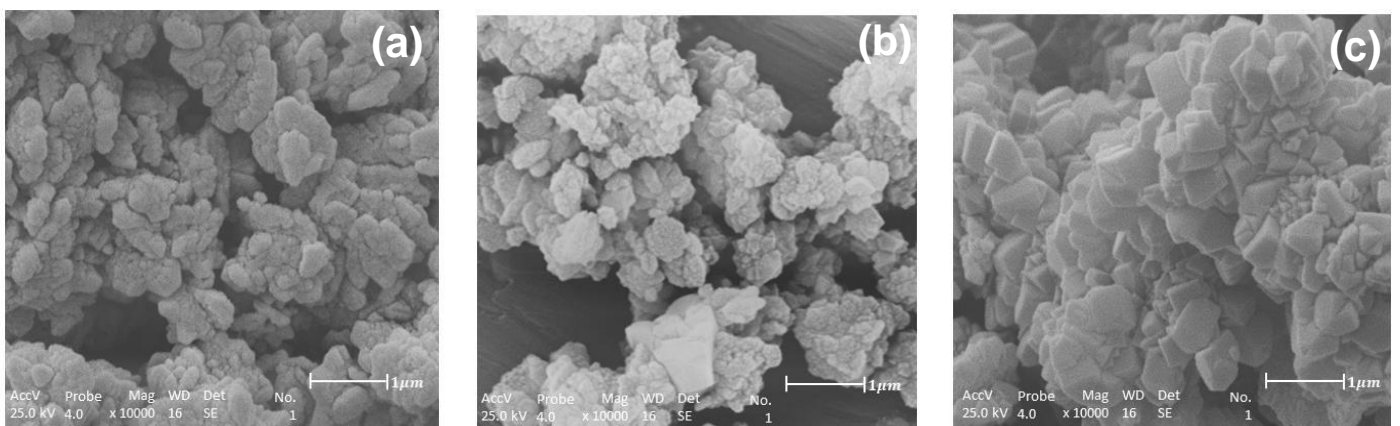
As Figuras 28 e 29 apresentam as micrografias das amostras padrões para as sínteses utilizando cloreto de colina e HTMA, respectivamente. Verifica-se que as amostras possuem morfologias semelhantes, onde apresentam cristais com morfologia cúbica, morfologia característica da SSZ-13 (KUMAR *et al.*, 2015), que se aglomeram de maneira intercrescida, efeito característico das sínteses com cristais sementes (LIU *et al.*, 2014). Nas sínteses com HTMA, Figura 29, observa-se ainda alguns cristais que não estão aparentemente na forma cúbica, indicando a possível formação de uma fase amorfa ou a presença de cristais muito pequenos para serem visualizados individualmente (Figura 29 (a) e (b)). No entanto, mesmo que os cristais não estejam com o formato aparentemente cúbico, percebe-se que há a formação de arestas similares às encontradas na forma cúbica, sendo assim não foram descartadas a hipótese da formação de cristais desejados.

Figura 28 - Micrografias de varreduras das amostras sintetizadas com cloreto de colina: (a) SZ13_3S-24h, (b) SZ13_4S-24h, (c) SZ13_7S-24h e (d) SZ13_8S-24h



Fonte: Autora, 2022.

Figura 29 - Micrografias de varreduras das amostras sintetizadas com HTMA: (a) SZ13_12S-48h, (b) SZ13_16S-48h e (c) SZ13_18S-48h

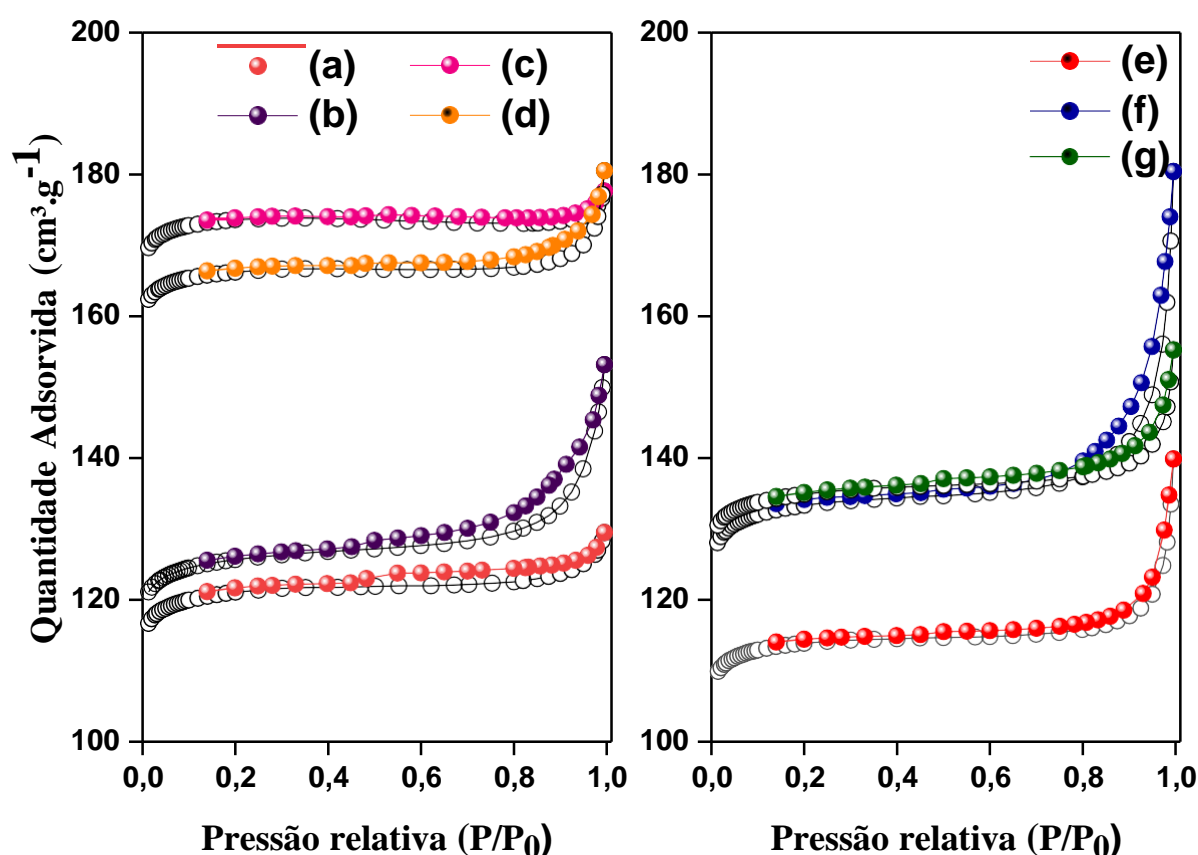


Fonte: Autora, 2022.

6.7 ADSORÇÃO – DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO

A Figura 30 exibe as isotermas de adsorção - dessorção de nitrogênio a - 196 °C das amostras de SSZ-13. Todos os materiais apresentaram perfis de isotermas do tipo I de acordo com a classificação da IUPAC, exibindo grandes quantidades de N₂ adsorvido na faixa de $P/P_0 < 0,1$, em contraste a uma baixa adsorção de N₂ na faixa de pressões relativas médias a altas $P/P_0 > 0,1$, indicando a natureza predominantemente de materiais com microporos notavelmente estreitos (< 1 nm) (THOMMES *et al.*, 2015; WARDANI *et al.*, 2019). No entanto, observa-se que para as amostras SZ13_3S-24h, SZ13_4S-24h e SZ13_16S-48h houve a ocorrência de adsorção a baixas pressões relativas, referente aos microporos (isoterma tipo 1) e uma inclinação a pressões relativas próximas de 0,4 e histerese do tipo H4, indicando a presença de micro e mesoporosidade nos materiais.

Figura 30 - Isotermas de adsorção - dessorção de N₂ a - 196 °C das amostras sintetizadas com cloreto de colina: (a) SZ13_3S-24h, (b) SZ13_4S-24h, (c) SZ13_7S-24h e (d) SZ13_8S-24h e com HTMA: (e) SZ13_12S-48h, (f) SZ13_16S-48h e (g) SZ13_18S-48h



Fonte: Autora, 2022.

As propriedades texturais obtidas através da adsorção-dessorção de nitrogênio estão resumidas na Tabela 15. Os valores das áreas superficiais totais das amostras mais cristalinas (calculados pelo método de BET) estão condizentes com a literatura, onde são encontradas áreas entre 430 e 690 m²/g para a SSZ-13 (BHADRA *et al.*, 2017; XU, ZHIQIANG *et al.*, 2019). Observa-se a tendência do aumento da área específica (A_{BET}) com o incremento do teor de cristais sementes, devido a estes fornecerem uma área precursora aos cristais formados (YU *et al.*, 2013b). Este efeito pode ser observado ao se comparar a área específica das amostras SZ13_3S-24h com SZ13_4S-24h e SZ13_7S-24h com SZ13_8S-24h.

Além disso, a amostra SZ13_8S-24h apresentou uma maior área específica e microporosa, refletindo sua maior cristalinidade relativa perante os outros materiais (ver Tabela 13) (DEY *et al.*, 2013; MOHAMED *et al.*, 2008). As demais amostras apresentaram área específica inferior devido, possivelmente à presença de material amorfo.

Os volumes de microporos dos materiais também estão em concordância com estudos de síntese da SSZ-13 (WANG *et al.*, 2020). De maneira geral, estes resultados estão consistentes com as cristalinidades relativas obtidas (Tabela 13) e com reportados na literatura. Observa-se também o efeito da razão DIR/SiO₂ nas propriedades texturais das amostras, à medida que houve um incremento desse parâmetro, foram obtidos materiais com melhores áreas superficiais.

Tabela 15 - Propriedades texturais das amostras de SSZ-13

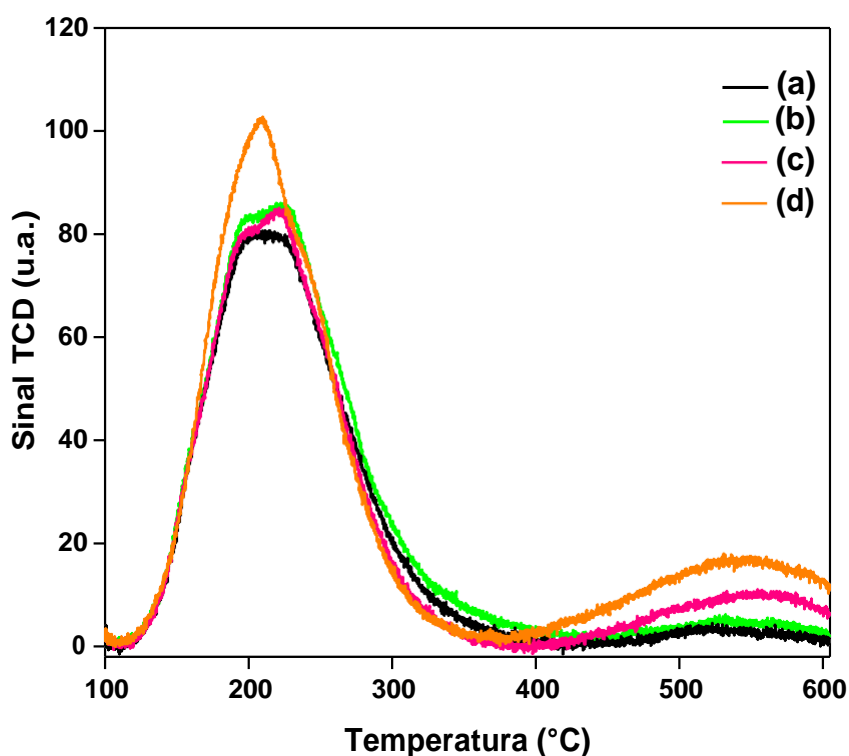
Amostras	A (m ² .g ⁻¹)			V (cm ³ .g ⁻¹)	
	A _{BET}	A _{Ex}	A _{MICRO}	V _{TOTAL}	V _{MICRO}
SZ13_3S-24h	464	22	442	0,19	0,18
SZ13_4S-24h	480	24	457	0,22	0,18
SZ13_7S-24h	638	17	621	0,27	0,25
SZ13_8S-24h	667	15	652	0,27	0,25
SZ13_12S-48h	437	19	418	0,19	0,17
SZ13_16S-48h	511	26	485	0,24	0,19
SZ13_18S-48h	517	23	493	0,22	0,20

Fonte: Autora, 2022.

6.8 DESSORÇÃO DE AMÔNIA À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-NH₃)

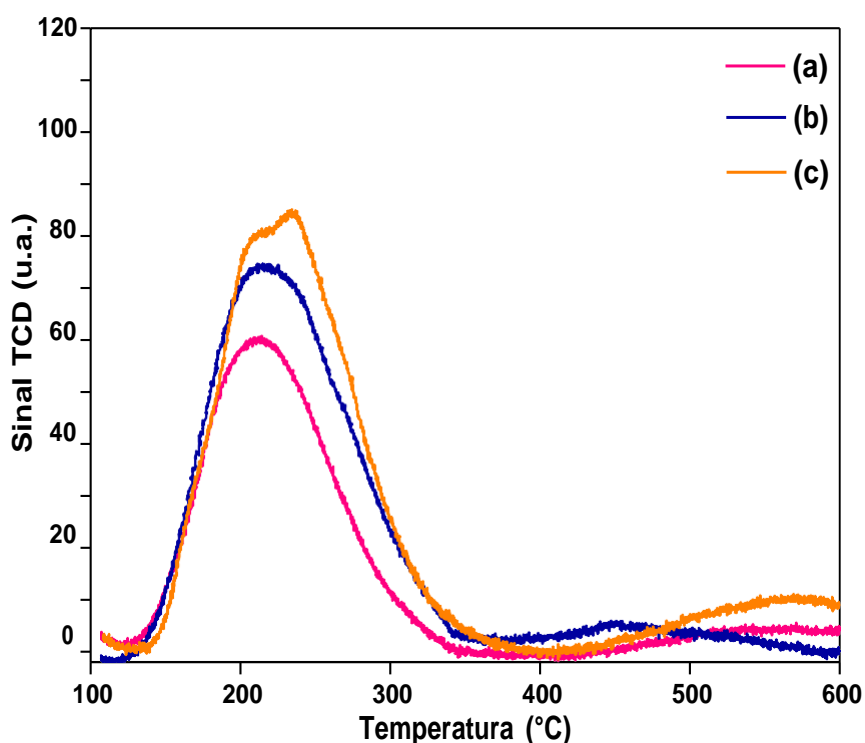
Os perfis de TPD-NH₃ das amostras na sua forma ácida são ilustrados nas Figuras 31 e 32. Todos os catalisadores exibiram perfil de dessorção, com dois eventos principais, característico das estruturas zeolíticas (KATADA *et al.*, 1997). Sendo o primeiro um intenso pico na faixa de temperatura entre 100 °C a 350 °C, atribuído a dessorção de amônia fracamente ligada a superfície não removida durante a etapa de purga (LEZCANO-GONZALEZ *et al.*, 2014; MA *et al.*, 2014) e/ou de NH₃ proveniente de sítios ácidos fracos de Brönsted e/ou sítios ácidos moderados de Lewis, o segundo evento sendo um pico menos intenso, na faixa de temperatura entre 350 °C a 600 °C, este sendo associado principalmente aos sítios ácidos fortes de Brönsted e Lewis (BATES *et al.*, 2014; JUN *et al.*, 2016).

Figura 31 - Curvas de TPD-NH₃ para sínteses com cloreto de colina: (a) SZ13_3S-24h, (b) SZ13_4S-24h, (c) SZ13_7S-24h e (d) SZ13_8S-24h



Fonte: Autora, 2022.

Figura 32 - Curvas de TPD-NH₃ para sínteses com HTMA: (a) SZ13_12S-48h, (b) SZ13_16S-48h e (c) SZ13_18S-48h



Fonte: Autora, 2022.

Os dados das densidades dos sítios ácidos obtidos a partir das análises de NH₃-TPD (Tabela 16) corroboram os resultados de EDX, denotando a seguinte ordem de acidez: para as amostras com cloreto de colina SZ13_8S-24h > SZ13_7S-24h > SZ13_4S-24h > SZ13_3S-24h e para amostras com HTMA SZ13_18S-48h > SZ13_16S-48h > SZ13_12S-48h.

A densidade dos sítios ácidos total das amostras SZ13_3S-24h e SZ13_12S-48h foram as mais baixas entre todas as amostras. Esta limitação da baixa capacidade de adsorção de NH₃ provavelmente é relacionada à sua área de superfície específica (464 m²/g e 437 m²/g), tendo em vista que as amostras que possuem melhores áreas superficiais apresentaram os melhores resultados de acidez (WANG *et al.*, 2020).

Tabela 16 - Resultados da caracterização da acidez por TPD-NH₃

Amostra	Sítios ácidos		Total de sítios ácidos (μmol.g ⁻¹)
	fracos/moderados (μmol.g ⁻¹)	Sítios ácidos fortes (μmol.g ⁻¹)	
SZ13_3S-24h	1155	90	1245
SZ13_4S-24h	1315	54	1369
SZ13_7S-24h	1332	210	1542
SZ13_8S-24h	1458	442	1900

SZ13_12S-48h	838	35	873
SZ13_16S-48h	1192	30	1222
SZ13_18S-48h	1247	135	1382

Fonte: Autora, 2022.

Os valores de acidez das amostras foram inferiores ao previsto a partir do teor de alumínio nos materiais com SAR em torno de 10, que é 2775 $\mu\text{mol/g}$. Este fato pode ser atribuído a dois fenômenos simultâneos: i) o grau de troca iônica dos cátions de compensação nas zeólitas sintetizadas (Na^+) por íons amônio (NH_4^+), que mesmo sendo feito em triplicata pode não ter atingido um alto nível de troca devido a fatores como alto teor de Al na estrutura e posições dos sítios de troca; ii) presença de impurezas amorfas nas amostras, bem como a existência de defeitos estruturais (átomos de Al em coordenação octaédrica, estreitamento e bloqueio de poros, entre outras anomalias) que limitam a difusão e adsorção das moléculas de NH_3 utilizadas na medição de acidez.

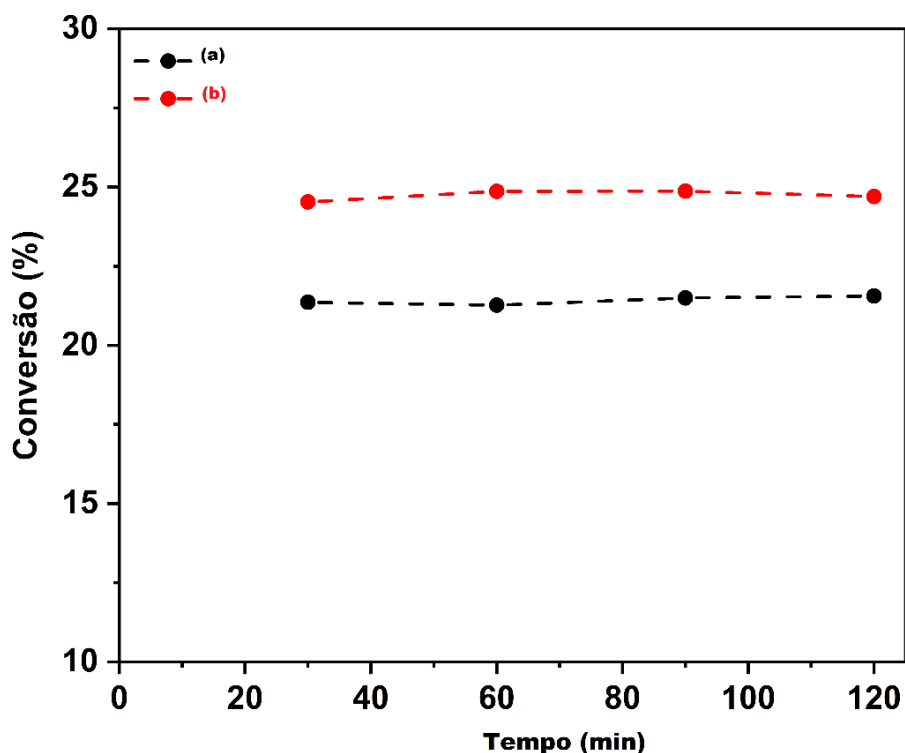
Os fatores que levaram a variações na acidez das amostras são as diferenças nas propriedades texturais, como área de superfície interna, volume total de poros e volume de microporos. Esses parâmetros podem ser indicativos de pureza da zeólita, uma vez que valores de volume microporoso mais baixos ocorrem devido a defeitos cristalinos, como defeitos de linha, bloqueio de poros, intercrescimento de fases de impureza, entre outros (DEROUANE *et al.*, 2013; PRODINGERA *et al.*, 2020; TRIANTAFYLLIDIS *et al.*, 2004). De acordo com a Tabela 15, as amostras SZ13_7S-24h e SZ13_8S-24h apresentaram os maiores valores de volume de microporos em relação aos demais materiais e, como esses catalisadores possuem quantidades semelhantes de alumínio, também foram observados valores de acidez ligeiramente maiores.

6.9 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A reação de craqueamento do n-hexano foi escolhida como reação modelo para a determinação da conversão e taxa de desativação. Foram selecionadas duas amostras para serem submetidas a avaliação catalítica, sendo essas determinadas pelos resultados das propriedades texturais obtidas pela análise de adsorção/dessorção de N_2 e da acidez obtida por TPD- NH_3 : SZ13_8S-24h e SZ13_16S-48h.

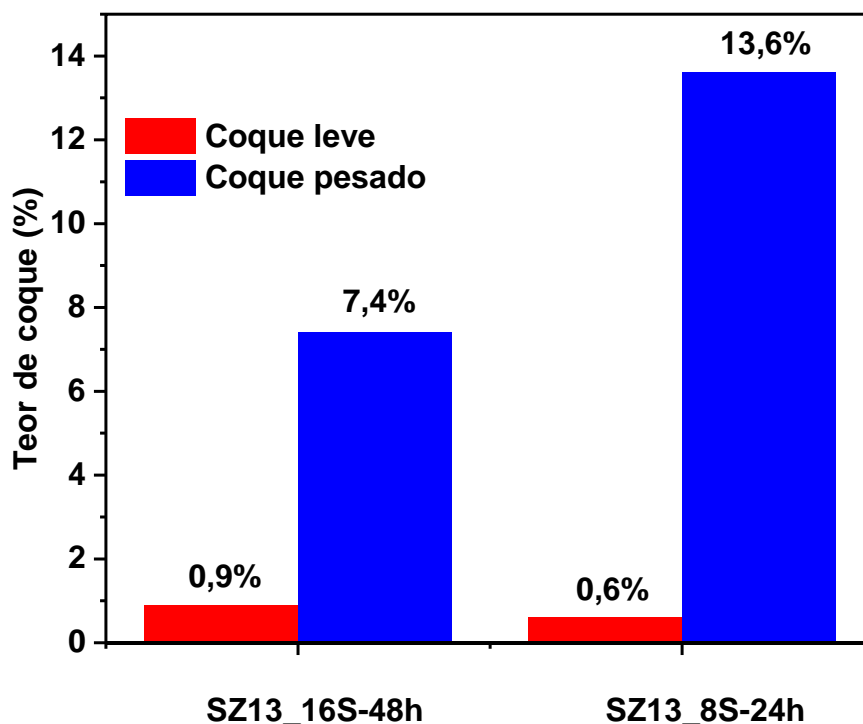
Os resultados de atividade catalítica e quantidade de coque formado, mostrados nas Figuras 33 e 34, respectivamente, indicam que a amostra que possui maior concentração de sítios ácidos (SZ13_8S_24h) forma mais coque (cerca de 14,2%) e atingiu uma menor conversão do que a amostra de menor acidez (SZ13_16S_48h). Isto pode ser explicado pelo fato da principal reação envolvida na formação de coque, a transferência de hidrogênio, apresentar mecanismo bimolecular, que é favorecido por maiores concentrações de sítios ácidos, principalmente os sítios ácidos fortes. Assim, essa amostra sofre uma maior desativação de partes de seus sítios ácidos pela deposição de coque resultando numa conversão inferior (cerca de 21%) quando comparada a amostra a SZ13_16S_48h que apresenta uma acidez total mais baixa, mas alcançou uma conversão de aproximadamente 25% e um teor de coque de apenas 8,3%.

Figura 33 – Conversão de n-hexano em função do tempo de reação a 550 °C para as amostras (a) SZ13_8S-24h e (b) SZ13_16S-48h.



Fonte: Autora, 2022.

Figura 34– Teor de coque para as amostras SZ13_8S-24h e SZ13_16S-48h.



Fonte: Autora, 2022.

O teor de coque foi mensurado através de análises térmicas (Figuras 79 e 80 do Apêndice D), onde através das quais se verificou que todos os catalisadores apresentaram dois eventos de perda de massa. O primeiro evento (temperaturas inferiores a 500 °C) devido à degradação térmica do coque leve (compostos alifáticos) e o segundo evento (temperaturas superiores a 500 °C) devido a combustão do coque pesado (compostos aromáticos) (ZHANG, CHEN e ZHAN, 2018; ZHU *et al.*, 2010).

7 CONCLUSÕES

O presente estudo buscou-se avaliar a síntese hidrotérmica, otimizar as condições de sínteses e caracterizar as propriedades físico-químicas de zeólitas com estrutura SSZ-13, com grande interesse na realização de síntese com o uso combinado de direcionador orgânico e cristais sementes, obtendo as seguintes conclusões:

As sínteses realizadas com o uso exclusivo de cristais sementes e uso exclusivo de direcionador orgânico não foram eficientes, tendo em vista que nenhum material isento de impurezas e altamente cristalino da SSZ-13 foi formado.

Os resultados de DRX indicaram a obtenção da zeólita SSZ-13 através do tratamento hidrotérmico somente com o uso combinado de cristais sementes e dos direcionadores cloreto de colina e HTMA. As sínteses realizadas com os direcionadores betaína, CTA e CEAD foram insatisfatórias. A zeólita SSZ-13 foi sintetizada com sucesso utilizando HTMA como direcionador orgânico e 10% de cristais sementes, até o momento não existe nenhum trabalho publicado com essa rota.

Verificou-se que na região de menor alcalinidade ($\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,4$) o material ainda está amorfo no tempo de síntese analisado, mesmo com o incremento da razão direcionador/ SiO_2 e do percentual de cristais sementes. Para as sínteses utilizando o cloreto de colina, o aumento da alcalinidade ($\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,8$) promoveu a nucleação e o crescimento de cristais levando a formação da SSZ-13 com elevada pureza e cristalinidade em todas as condições de sínteses analisadas. Em contrapartida, as sínteses com o HTMA só foram satisfatórias com o aumento da razão do percentual de cristais sementes para 10%.

As análises de EDX mostraram que todas as amostras apresentaram valores de razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ muito próximos, entre 9 e 11, sugerindo uma faixa ótima para a formação da zeólita SSZ-13 bem cristalizada.

Todos os materiais apresentaram perfis de isotermas do tipo I característicos de materiais microporosos, observou-se que quanto maior a quantidade de direcionador orgânico e o teor de cristais sementes, maior foi área específica (A_{BET}) da amostra. Além disso, a amostra que apresentou a maior área específica foi também

a amostra de maior cristalinidade relativa, o que indica que a área específica tanto é maior quanto mais cristalina é a estrutura.

Os materiais se apresentaram como um aglomerado de cristais intercrescidos com morfologia cúbica característica da estrutura CHA e todos os catalisadores exibiram perfil de dessorção, com dois eventos principais, característico das estruturas zeolíticas, assim como os dados das densidades dos sítios ácidos obtidos a partir das corroboram os resultados de EDX.

Em relação aos resultados de atividade catalítica, a amostra SZ13_8S-24h sofreu uma maior desativação de partes de seus sítios ácidos pela deposição de coque resultando numa conversão inferior (cerca de 21%) quando comparada a amostra a SZ13_16S_48h que apresenta uma acidez total mais baixa, mas alcançou uma conversão de aproximadamente 25% e um teor de coque de apenas 8,3%.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da síntese hidrotérmica da zeólita SSZ-13 na presença dos direcionadores betaína, cloreto de 1-(cis-3-cloroalil) -3,5,7- triazo-1-azoniaadamantano (CTA) e cloreto de 5-etil-1-azo-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano (CEAD), variando tais parâmetros:
 - Fontes de sílica;
 - Fontes de alumínio;
 - Temperatura de cristalização;
 - Razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.
- Estudo da síntese de SSZ-13 na presença do direcionador orgânico HTMA pelo método de síntese gel seco.
- Estudo de um tratamento pós-síntese (dessilicação), de modo que os catalisadores modificados apresentem uma maior acessibilidade as moléculas do reagente e produtos, minimizando o efeito da desativação por coque dos sítios ácidos.
- Avaliar as propriedades catalíticas através da reação modelo, para melhor compreensão da atividade catalítica do sólido antes e após a dessilicação.

REFERÊNCIAS

- AGUDELO, J.L.; HENSEN, E. J. M.; GIRALDO, S. A.; HOYOS, L. J. Influence of steam-calcination and acid leaching treatment on the VGO hydrocracking performance of faujasite zeolite. **Fuel Processing Technology**, v. 133, p. 89–96, 2015.
- AHMED, M. H.M; MURAZA, O; MIYAKE, K; HIROTA, Y; NISHIYAMA, N. Orchestrating fluoride effect, secondary growth and microwave irradiation in the synthesis of EU-1/ZSM-48 intergrowth crystals for the conversion of dimethyl ether to olefins. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 267, p. 115–123, 2018.
- AL-NAYILI, A.; YAKABI, K; HAMMOND, C. Hierarchically porous BEA stannosilicates as unique catalysts for bulky ketone conversion and continuous operation. **Journal of Materials Chemistry A: Materials for energy and sustainability**, v. 00, p. 1–10, 2016.
- ALOISE, A.; MARINO, A.; DALENA, F.; GIORGIANNI, G.; MIGLIORI, M.; FRUSTERI, L.; CANNILLA, C; BONURA, G; FRUSTERI, F; GIORDANO, G. Desilicated ZSM-5 zeolite: Catalytic performances assessment in methanol to DME dehydration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 302, n. March, p. 110198, 2020.
- ANTONIASSI, J. L. A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada à bauxita de Porto Trombetas. 111 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo. Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- BASTOS-ARRIETA J, R. MONTES, C. OCANA, M. ESPINOZA, M. MUNOZ, M. BAEZA, In situ characterization of size, spatial distribution, chemical composition, and electroanalytical response of hybrid nanocomposite materials, in: **In-situ Characterization Techniques for Nanomaterials**, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2018, pp. 251–288.
- BELLO E., FERRI P., NERO M., WILLHAMMAR T., MILLET I., SCHÜTZE, F.W, TENDELOO L.V., VENNESTRØM P.N.R, BORONAT M., CORMA A., MOLINER M., NH₃-SCR catalysts for heavy-duty diesel vehicles: Preparation of CHA-type zeolites with low-cost templates. **Applied Catalysis B: Environmental**, 303, 120928, 2022.
- BING, L.; LIU, J.; YI, K.; LI, F.; HAN, D.; WANG, G. Rapid synthesis of hierarchical SSZ-13 zeolite microspheres: Via a fluoride-assisted in situ growth route using aluminum isopropoxide as aluminum source. **RSC Advances**, v. 10, n. 6, p. 3566–3571, 2020.
- BLEKEN, F.; BJØRGEN, M.; PALUMBO, L.; BORDIGA, S.; SVELLE, S.; LILLERUD, K.P.; OLSBYE, U.; The Effect of Acid Strength on the Conversion of Methanol to Olefins Over Acidic Microporous Catalysts with the CHA Topology. **Top. Catal.** p. 218–228, 2009.
- BLEKEN, Francesca Lønstad. **The effect of acid strength on the MTO reaction.** p.

1–139, 2007, Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Oslo, 2007.

BORODINA, E; KAMALUDDIN, H. H. S.; MEIRER, F.; MOKHTAR, M.; ASIRI, A.M.; AL-THABAITI, S.A.; BASAHEL, S.N.; RUIZ-MARTINEZ, J.; WECKHUYSEN, B.M. Influence of the Reaction Temperature on the Nature of the Active and Deactivating Species during Methanol-to-Olefins Conversion over H-SAPO-34. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 8, p. 5268–5281, 2017.

BRAGA, Ataulpa A.C.; MORGON, Nelson H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 178–188, 2007.

BRECK, D.W., Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use, **John Wiley & Sons**, Inc., USA. p. 1974, reprinted by Krieger, Malabar, Florida.

BUHR, E. N. SENFTLEBEN, T. KLEIN, D. BERGMANN, D. GNIESER, C.G. FRASE, H. BOSSE, Characterization of nanoparticles by scanning electron microscopy in transmission mode, Meas. **Sci. Technol.** 20 (2009) 1–9.

BYRAPPA, K; YOSHIMURA, M. Hydrothermal Synthesis and Growth of Zeolites. **Handbook of Hydrothermal Technology**. [S.l.]: Elsevier, 2001. p. 315–414.

CATIZZONE, E.; MIGLIORI, M.; ALOISE, A.; LAMBERTI, R.; GIORDANO, G. Hierarchical Low Si/Al Ratio Ferrierite Zeolite by Sequential Postsynthesis Treatment: Catalytic Assessment in Dehydration Reaction of Methanol. **Journal of Chemistry**. 2019.

CAULLET, P. PAILLAUD, J. L.; SIMON-MASSERON, A.; SOULARD, M.; PATARIN, J. The fluoride route: A strategy to crystalline porous materials. **Comptes Rendus Chimie**, v. 8, n. 3–4, p. 245–266, 2005.

CHARRAD, R.; SOLT, H.E. DOMJÁN, A.; AYARI, F.; MHAMDI, M.; VALYON, J.; LÓNYI, F. Selective catalytic reduction of NO by methane over Co, H-SSZ-13 catalysts: Types and catalytic functions of active Co sites. **Journal of Catalysis**, v. 385, p. 87–102, 2020.

CHEN, B.; XU, R.; ZHANG, R.; LIU, N. Economical way to synthesize SSZ-13 with abundant ion-exchanged Cu⁺ for an extraordinary performance in selective catalytic reduction (SCR) of NO_x by ammonia. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 23, p. 13909–13916, 2014.

CHENG, K.; KANG, J.; HUANG, S.; YOU, Z.; ZHANG, Q.; DING, J.; HUA, W.; LOU, Y.; DENG, W.; WANG, Y. Mesoporous Beta Zeolite-Supported Ruthenium Nanoparticles for Selective Conversion of Synthesis Gas to C₅ – C₁₁ Isoparaffins. 2012.

CHEUNG, O; HEDIN, N. Zeolites and related sorbents with narrow pores for CO₂ separation from flue gas. **RSC Advances**, p. 14480–14494, 2014.

CUNDY, Colin S.; COX, Paul A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1–2, p. 1–78, 2005.

DAI, HENG; SHEN, Y.; YANG, T.; LEE, C.; FU, D.; AGARWAL, A.; LE, T.T.; TSAPATSIS, M.; PALMER, J.; WECKHUYSEN, B.M.; DAUENHAUER, P.J.; ZOU, X.; RIMER, J.D. Finned zeolite catalysts. **Nature Materials**, v. 19, n. 10, p. 1074–1080, 2020.

DATKA, J.; SADOWSKA, K.; GÓRA-MAREK, K.; DROZDEK, M.; KUSTROWSKI, P.; MARTINEZ TRIGUERO, J.; REY, F. Desilication of highly siliceous zeolite ZSM-5 with NaOH and NaOH / tetrabutylamine hydroxide. **Microporous and Mesoporous Materials** v. 168, p. 195–205, 2013.

DE TARSO FIGUEIREDO GRECCO, Saulo; DO CARMO RANGEL, Maria; URQUIETA-GONZÁLEZ, Ernesto Antonio. Hierarchically structured zeolites. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 131–142, 2013.

DEIMUND, M. A.; HARRISON, L.; LUNN, J.D.; LIU, Y.; MALEK, A.; SHAYIB, R.; DAVIS, M. E. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 2, p. 542–550, 2016.

DEROUANE EG, VÉDRINE JC, PINTO RR, BORGES PM, COSTA L, LEMOS MANDA, LEMOS F, RIBEIRO FR. The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity. **Catal. Rev.** 2013; 55(4): 454-515.

DEY, K. P.; GHOSH, S.; NASKAR, M. K. (2013). Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite particles using rice husk ash as silica source. **Ceramics International**, 39, 2153–2157.

DUSSELIER, M; DAVIS, M. E. Small-Pore Zeolites: Synthesis and Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 11, p. 5265–5329, 2018.

DWYER, F. G.; CHU, P. ZSM-4 crystallization via faujasite metamorphosis. **Journal of Catalysis**, v. 59, n. 2, p. 263–271, 1979.

EILERTSEN, E. A.; ARSTAD, B.; SVELLE, S.; LILLERUD, K.P. Single parameter synthesis of high silica CHA zeolites from fluoride media. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 153, p. 94–99, 2012.

EPO - Espacenet: *banco de dados de patentes com mais de 120 milhões de documentos*. Disponível em: <<https://www.epo.org/searching-for-patents/technical/espacenet.html>>. Acesso em: 12 mai 2022.

EVERETT, D. H. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. **Pure and Applied Chemistry**, v. 31, n. 4, p. 577–638, 1972.

FEIJEN, E. J.P.; MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A. Zeolites and their Mechanism of Synthesis. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 84, n. C, p. 3–21, 1994.

FISCHER, Michael. Simulation-based evaluation of zeolite adsorbents for the removal of emerging contaminants. **Materials Advances**, v. 1, n. 1, p. 86–98, 2020.

FLANIGEN, Edith M. Chapter 2 Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 58, n. C, p. 13–34, 1991.

GALLEGO, E. M.; LI, C.; PARIS, C.; MARTÍN, N.; MARTÍNEZ-TRIGUERO, J.; BORONAT, M.; MOLINER, M.; CORMA, A. Making Nanosized CHA Zeolites with Controlled Al Distribution for Optimizing Methanol-to-Olefin Performance. **Chemistry - A European Journal**, v. 24, n. 55, p. 14631–14635, 2018.

GAO, F.; WALTER, E.D.; KARP, E.M.; LUO, J.; TONKYN, R.G.; KWAK, J. H.; SZANYI, J.; PEDEN, C.H.F. Structure-activity relationships in NH₃-SCR over Cu-SSZ-13 as probed by reaction kinetics and EPR studies. **Journal of Catalysis**, v. 300, p. 20–29, 2013.

GEORGIEV, D.; BOGDANOV, B.; ANGELOVA, K.; MARKOVSKA, I.; HRISTOV, Y. Synthetic Zeolites - Structure , Clasification , Current Trends in. **Economics and Society development on the Base of Knowledge**, n. June, p. 1–5, 2009.

GIANNETTO P.G., MONTES R.A., RODRÍGUEZ I.G. “**Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**”. 2ª ed. Caracas, Venezuela: Editorial Innovación Tecnológica; 1990: 22-25. p. 1990, 1990.

GOEL, S; ZONES, S. I.; IGLESIA, E. Synthesis of zeolites via interzeolite transformations without organic structure-directing agents. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 6, p. 2056–2066, 2015.

GOPAL, S.; SMIRNIOTIS, P. G. Deactivation behavior of bifunctional Pt/H-zeolite catalysts during cyclopentane hydroconversion. **Journal of Catalysis**, v. 205, n. 2, p. 231–243, 2002.

GOTO, I.; ITAKURA, M.; SHIBATA, S.; HONDA, K.; IDE, Y.; SADAKANE, M.; SANNO, T. Transformation of LEV-type zeolite into less dense CHA-type zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 158, p. 117–122, 2012.

GRAND, J.; AWALA, H.; MINTOVA, S. Mechanism of zeolites crystal growth: New findings and open questions. **CrystEngComm**, v. 18, n. 5, p. 650–664, 2016.

GROEN, J. C; MOULIJN, A; PEREZ-RAMIREZ, J. Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites. **Journal of Materials Chemistry**. p. 2121–2131, 2006.

GUIDA, S.; POTTER, C.; JEFFERSON, B.; SOARES, A. Preparation and evaluation of zeolites for ammonium removal from municipal wastewater through ion exchange process. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–11, 2020.

HAN, J.; JIN, X.; SONG, C.; BI, Y.; LIU, Q.; LIU, C.; JI, N.; LU, X.; MA, D.; LI, Z. Rapid synthesis and NH₃-SCR activity of SSZ-13 zeolite: Via coal gangue. **Green**

Chemistry, v. 22, n. 1, p. 219–229, 2020.

HAN, L.; ZHAO, X.; YU, H.; LI, D.; SUN, D.; LIU, M.; CHANG, L.; BAO, W. WANG, J. Preparation of SSZ-13 zeolites and their NH₃-selective catalytic reduction activity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 261, n. April 2017, p. 126–136, 2018.

HASANZADEH, A.; AZAMAT, J.; PAKDEL, S.; ERFAN-NIYA, H.; KHATAEE, A. Separation of noble gases using CHA-type zeolite membrane: insights from molecular dynamics simulation. **Chemical Papers**, v. 74, n. 9, p. 3057–3065, 2020.

ILIAS, S.; BHAN, A. Mechanism of the Catalytic Conversion of Methanol to Hydrocarbons. **ACS Catal.** 2013, 3, 18–31.

IMAI, H.; HAYASHIDA, N.; YOKOI, T.; TATSUMI, T. Direct crystallization of CHA-type zeolite from amorphous aluminosilicate gel by seed-assisted method in the absence of organic-structure-directing agents. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 196, p. 341–348, 2014.

INPI. Disponível em:

<<https://gru.inpi.gov.br/pePI/jsp/patentes/PatenteSearchBasico.jsp>>. Acesso em: 26 mai. 2022.

IPEK, B.; LOBO, R. F. Catalytic conversion of methane to methanol on Cu-SSZ-13 using N₂O as oxidant. **Chemical Communications**, v. 52, n. 91, p. 13401–13404, 2016.

ITAKURA, M.; GOTO, I.; TAKAHASHI, A.; FUJITANI, T.; IDE, Y.; SADAKANE, M.; SANO, T. Synthesis of high-silica CHA type zeolite by interzeolite conversion of FAU type zeolite in the presence of seed crystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 144, n. 1–3, p. 91–96, 2011.

IZA - The International Zeolite Association. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>. Acesso em: 4 jun. 2022.

JARONIEC M.; R. MADEY, Physical Adsorption on Heterogeneous Solids, **Elsevier**, Amsterdam, 1988.

JAIN, R.; RIMER, J. D. Seed-Assisted zeolite synthesis: The impact of seeding conditions and interzeolite transformations on crystal structure and morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 300, n. March, p. 110174, 2020.

JI, Y. DEIMUND, M.A.; BHAWA, Y.; DAVIS, M.E. Organic-Free Synthesis of CHA-Type Zeolite Catalysts for the Methanol-to-Olefi ns Reaction. **ACS Catal**, 5, 4456–4465, 2015.

JIANG, J.; YU, J.; CORMA, A. Extra-large-pore zeolites: bridging the gap between micro and mesoporous structures. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 49, n. 18, p. 3120–3145, 2010.

JUN, J.W.; KHAN, N.A.; SEO, P.W.; KIM, C.U.; KIM, H.J.; JHUNG, S.H. Conversion of Y into SSZ-13 zeolites and ethylene-to-propylene reactions over the obtained SSZ-13 zeolites. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, p. 667–674, 2016.

KAMIMURA, Y.; TANAHASHI, S.; ITABASHI, K.; SUGAWARA, A.; WAKIHARA, T.; SHIMOJIMA, A.; OKUBO, T. Crystallization behavior of zeolite beta in OSDA-free, seed-assisted synthesis. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 3, p. 744–750, 2011.

KAMIMURA, Y.; ITABASHI, K.; OKUBO, T. Seed-assisted, OSDA-free synthesis of MTW-type zeolite and “green MTW” from sodium aluminosilicate gel systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 147, n. 1, p. 149–156, 2012.

KEIL, Frerich J. Methanol-to-hydrocarbons: process technology. **Microporous and Mesoporous Materials** v. 29, p. 49–66, 1999.

KERR, George T. Chemistry of crystalline aluminosilicates. I. Factors affecting the formation of zeolite A. **Journal of Physical Chemistry**, v. 70, n. 4, p. 1047–1050, 1966.

KERR, George T. Chemistry of Crystalline Aluminosilicates. IV. Factors Affecting the Formation of Zeolites X and B. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 72, n. 4, p. 1385–1386, 1968.

KESSLER, Henri. Synthesis of high-silica zeolites and phosphate-based materials in the presence of fluoride. **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**, p. 25–26, 2001.

KHAN, N.A.; YOO, D.K.; BHADRA, B.N.; JUN, J.W.; KIM, T.W.; KIM, C.U.; JHUNG, S.H. Preparation of SSZ-13 zeolites from beta zeolite and their application in the conversion of ethylene to propylene. **Chemical Engineering Journal**, 2018.

KOSINOV, N.; AUFFRE, C.; GUCUYENER, C.; SZYJA, B.M.; GASCON, J.; KAPTEIJN, F.; HENSEN, E.J.M. High flux high-silica SSZ-13 membrane for CO₂ separation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 32, p. 13083–13092, 2014.

KOSINOV, N.; AUFFRET, C.; BORGHUIS, G.J.; SRIPATHI, V.G.P.; HENSEN, E.J.M. Influence of the Si/Al ratio on the separation properties of SSZ-13 zeolite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 484, p. 140–145, 2015.

KUMAR, M.; LUO, H.; ROMAN-LESHKOV, Y.; RIMER, J.D. SSZ-13 crystallization by particle attachment and deterministic pathways to crystal size control. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 40, p. 13007–13017, 2015.

LARLUS, O.; VALTCHEV, V. P. Control of the morphology of all-silica BEA-type zeolite synthesized in basic media. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 4, p. 881–886, 2005.

LEE, Y.; BAEK, S.; JUN, JU, K. Methanol conversion on SAPO-34 catalysts prepared by mixed template method. **Applied Catalysis A: General**. v. 329, p. 130–136, 2007.

LEE S., KIM C.U., KIM J.C, LEE S.U., KWAK J.H., RYOO R., KIM T.W., Enhanced catalytic activity of phosphorus-modified SSZ-13 zeolite in the ethylene-to-propylene reaction by controlling acidity and intracrystalline diffusivity, **Chemical Engineering Journal**, Volume 446, Part 3, 2022.

LI, D.; CHEN, Y.; HU, J.; DENG, B.; CHENG, X.; ZHANG, Y. Synthesis of Hierarchical Chabazite Zeolite via Interzeolite Transformation of Coke-containing Spent MFI. "**Applied Catalysis B, Environmental**", n. March, p. 118881, 2020.

LI, D.; XING, B.; WANG, B.; LI, R. Activity and selectivity of methanol-to-olefin conversion over Zr-modified H-SAPO-34 / H-ZSM-5 zeolites - A theoretical study. **Fuel Processing Technology**, v. 199, n. July 2019, p. 106302, 2020.

LI, Q. M.; ZHANG, M.; WANG, C.; ZHU, Y.; ZHOU, X.; XIE, Z. Effects of methylating agent and Brønsted acidity on methylation activity of olefins in CHA-structured zeolites: A periodic DFT study. **Molecular Catalysis**, v. 446, p. 106–114, 2018.

LI, X.; WANG, Y.; WU, T.; SONG, S.; WANG, B.; ZHONG, S.; ZHOU, R. High-performance SSZ-13 membranes prepared using ball-milled nanosized seeds for carbon dioxide and nitrogen separations from methane. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 5, p. 1285–1292, 2020.

LIANG, T.; CHEN, J.; QIN, Z.; LI, J.; WANG, P.; WANG, S.; WANG, G.; DONG, M.; FAN, W.; WANG, J. Conversion of Methanol to Olefins over H-ZSM-5 Zeolite: Reaction Pathway is Related to the Framework Aluminum Siting Conversion of Methanol to Olefins over H-ZSM-5 Zeolite: Reaction Pathway is Related to the Framework Aluminum Siting. **ACS Catalysis**. 2016.

LIU, B.; ZHOU, R.; BU, N.; WANG, Q.; ZHONG, S.; WANG, B.; HIDETOSHI, K. Room-temperature ionic liquids modified zeolite SSZ-13 membranes for CO₂/CH₄ separation. **Journal of Membrane Science**, v. 524, n. October 2016, p. 12–19, 2017.

LIU, B.; ZHANG, R.; DU, Y.; GAO, F.; ZHOU, J.; ZHOU, R. Highly selective high-silica SSZ-13 zeolite membranes for H₂ production from syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 32, p. 16210–16218, 2020.

LIU, B.; ZHENG, Y.; HU, N.; GUI, T.; LI, Y.; ZHANG, F.; ZHOU, R.; CHEN, X.; KITA, K. Synthesis of low-silica CHA zeolite chabazite in fluoride media without organic structural directing agents and zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 196, p. 270–276, 2014.

LIU, L.; WU, X.; MA, Y.; ZHANG, X.; RAN, R.; SI, Z.; WENG, D. Potassium deactivation of Cu-SSZ-13 catalyst for NH₃-SCR: Evolution of salt, zeolite and copper species. **Chemical Engineering Journal**, n. September, p. 123080, 2019.

LIU, Z.; NI, Y.; SUN, T.; ZHU, W.; LIU, Z. Conversion of CO₂ and H₂ into propane over InZrOx and SSZ-13 composite catalyst. **Journal of Energy Chemistry**, v. 54, p. 111–117, 2021.

MAJANO, G.; DARWICHE, A.; MINTOVA, S.; VALTCHEV, V. Seed-induced crystallization of nanosized Na-ZSM-5 crystals. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 15, p. 7084–7091, 2009.

MENG, F.; WANG, Y.; WANG, S.; WANG, X.; WANG, S. Synthesis of ZSM-5 aggregates by a seed-induced method and catalytic performance in methanol-to-gasoline conversion. **Comptes Rendus Chimie**, v. 20, n. 4, p. 385–394, 2017.

BOURGOGNE, M.R.; GUTH J.L. B.; MULHOUSE, R.W. All. **Process for the preparation of synthetic zeolites, and zeolites obtained by saeed process**. N° 4,503,024, France, 1982: [s.n.], 1985.

MILINA, M.; MITCHELL, S.; CRIVELLI, P.; COOKE, D.; PEREZ-RAMIREZ, J. Mesopore quality determines the lifetime of hierarchically structured zeolite catalysts. **Nature Communications**, v. 5, n. May, 2014.

MIYAMOTO, M.; FUJIOKA, Y.; YOGO, K. Pure silica CHA type zeolite for CO₂ separation using pressure swing adsorption at high pressure. **J. Mater. Chem.**, 22, p. 20186–20189, 2012.

MOHAMED, R. M.; ALY, H. M.; EL-SHAHAT, M. F.; IBRAHIM, I. A. (2005). Effect of the silica sources on the crystallinity of nanosized ZSM-5 zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, 79, 7-12.

MOHAN, S.; DINESHA, P.; KUMAR, S. NO_x reduction behaviour in copper zeolite catalysts for ammonia SCR systems: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 384, p. 123253, 2020.

MOLINER, Manuel. Direct Synthesis of Functional Zeolitic Materials. **ISRN Materials Science**, v. 2012, p. 1–24, 2012.

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

MOSHOESHOE, M.; SILAS NADIYE-TABBIRUKA, M.; OBUSENG, V. A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. **American Journal of Materials Science**, v. 2017, n. 5, p. 196–221, 2017.

NATH, B.B.; SONG, J.Y.; KHAN, N.A.; JUN, J.W.; KIM, T.W.; KIM, C.U.; JHUNG, S.H. Conversion of ethylene into propylene with the siliceous SSZ-13 zeolite prepared without an organic structure-directing agent. **Journal of Catalysis**, v. 365, p. 94–104, 2018.

NATH, B.B.; SEO, P.W.; KHAN, N.A.; JUN, J.W.; KIM, T.W.; KIM, C.U.; JHUNG, S.H. Conversion of Y into SSZ-13 zeolite in the presence of tetraethylammonium hydroxide and ethylene-to-propylene reactions over SSZ-13 zeolites. **Catalysis Today**, n. May, p. 0–1, 2017.

OLSBYE, U.; SVELLE, S.; BJØRGEN, M.; BEATO, P.; JANSSENS, T.V.W.;

JOENSEN, F.; BORDIGA, S.; LILLERUD, K. P. Conversion of Methanol to Hydrocarbons: How Zeolite Cavity and Pore Size Controls Product Selectivity. **Angew. Chem**, 51, p. 2–24, 2012.

OORD, R.; HAVE, I.C., T.; ARENDS, J.M.; HENDRIKS, F.C.; SCHMIDT, J.; LEZCANO-GONZALEZ, I.; WECKHUYSEN, B.M. Enhanced activity of desilicated Cu-SSZ-13 for the selective catalytic reduction of NO_x and its comparison with steamed Cu-SSZ-13. **Catal. Sci. Technol.**, p. 3851–3862, 2017.

PAIXÃO, V.; MONTEIRO, R.; ANDRADE, M.; FERNANDES, A.; ROCHA, J.; CARVALHO, A.P.; MARTINS, A. Desilication of MOR zeolite: Conventional versus microwave assisted heating. **Applied Catalysis A: General**. v. 402, p. 59–68, 2011.

Patentes | USPTO. Disponível em: <<https://www.uspto.gov/patent>>. Acesso em: 26 mai. 2022.

PÉREZ-BOTELLA, E.; PALOMINO, M.; VALENCIA, S.; REY, F. Zeolites and other adsorbents. **Nanoporous Materials for Gas Storage**. 173-208. 2019.

PHAM, T. D.; LOBO, R. F. Adsorption equilibria of CO₂ and small hydrocarbons in AEI-, CHA-, STT-, and RRO-type siliceous zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 236, p. 100–108, 2016.

Portal periódicos CAPES. Disponível em: <https://www.periodicos.capes.gov.br/index.php?option=com_pmetabusca&mn=70&smn=78&sfx=buscaRapida&type=p&Itemid=125>. Acesso em: 26 mai. 2022.

PRODINGERA S, DEREWINSKIB MA. Recent Progress to Understand and Improve Zeolite Stability in the Aqueous Medium. **Pet. Chem**. 2020; 60(4):420–436.

RADES S., V.D. HODOROABA, T. SALGE, T. WIRTH, M.P. LOBERA, R.H. LABRADOR, K. NATTE, T. BEHNKE, T. GROSS, W.E.S. Unger, High-resolution imaging with SEM/T-SEM, EDX and SAM as a combined methodical approach for morphological and elemental analyses of single engineered nanoparticles, **RSC Adv**. 4 (2014) 49577–49587.

REN, L.; ZHU, L.; YANG, C.; CHEN, Y.; SUN, Q.; ZHANG, H.; LI, C.; NAWAZ, F.; MENG, X.; XIAO, F.S. Designed copper-amine complex as an efficient template for one-pot synthesis of Cu-SSZ-13 zeolite with excellent activity for selective catalytic reduction of NO_x by NH₃. **Chemical Communications**, v. 47, n. 35, p. 9789–9791, 2011.

ROBERGE, D. M; HAUSMANN, H.; WOLFGANG, W. F. Dealumination of zeolite beta by acid leaching: a new insight with two-dimensional multi-quantum and cross polarization. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2002, 4, 3128–3135.

SABINO, L. S.; ARAKI, C.A.; MARCUCCI, S.M.P.; SILVA, V.L.S.T.; ARROYO, P.A. Desilication of ZSM-5 and ZSM-12 Zeolites with Different Crystal Sizes: Effect on Acidity and Mesoporous Initiation. **Materials Research**. v. 22, n. 2, 2019.

SAMMOURY, H.; TOUFAILY, J.; CHERRY, K.; HAMIEH, T.; POUILLOUX, Y.; PINARD, L. Desilication of * BEA zeolites using different alkaline media: Impact on catalytic cracking of n -hexane. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 267, n. January, p. 150–163, 2018.

SANO, T.; ITAKURA, M.; SADAKANE, M. High potential of interzeolite conversion method for zeolite synthesis. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, v. 56, n. 4, p. 183–197, 2013.

SARKER, M.; YOO, D. K.; LEE, S.; KIM, T.W.; KIM, C.U.; JHUNG, S.H. Conversion of Y into SSZ-13 zeolite, in the absence of extra silica, alumina and seed crystals, with N,N,N-dimethylethylcyclohexylammonium bromide, and application of the SSZ-13 zeolite in the propylene production from ethylene. **Catalysis Today**, n. December, 2019.

SARKER, Mithun; KHAN, Nazmul Abedin; *et al.* Synthesis of SSZ-13 zeolite in the presence of dimethylethylcyclohexyl ammonium ion and direct conversion of ethylene to propylene with the SSZ-13. **Chemical Engineering Journal**, v. 377, 2019.

SCIMECA, M. S. BISCHETTI, H.K. LAMSIRA, R. BONFIGLIO, E. BONANNO, Energy dispersive X-ray (EDX) microanalysis: a powerful tool in biomedical research and diagnosis, **Eur. J. Histochem.** 62 (2018) 89–99.

SCHMAL M. Cinética e Reatores: Aplicação na Engenharia Química, teoria e exercícios. 2. ed. Rio de Janeiro: Synergia; 2013.

SHI, L.; YANG, J.; SHEN, G.; ZHAO, Y.; CHEN, R.; SHEN, M.; WEN, Y.; SHAN, B. The influence of adjacent Al atoms on the hydrothermal stability of H-SSZ-13: A first-principles study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 5, p. 2930–2937, 2020.

SHISHKIN, A., KANNISTO, H.; CARLSSON, P.A.; HÄRELIND, H.; SKOGLUNDH, M. Synthesis and functionalization of SSZ-13 as an NH₃-SCR catalyst. **Catalysis Science and Technology**, v. 4, n. 11, p. 3917–3926, 2014.

SOMMER, L.; MORES, D.; SVELLE, S.; STÖCKER, M.; WECKHUYSEN, B.M.; OLSBYE, U. Mesopore formation in zeolite H-SSZ-13 by desilication with NaOH. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, n. 3, p. 384–394, 2010^a.

SPANGSBERG, M. H.; TAARNING, E.; EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C.H. Catalysis with hierarchical zeolites. **Catalysis Today**, v. 168, n. 1, p. 3–16, 2011.

STOCKER, Michael. Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior 1. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 29, p. 3–48, 1999.

SUBOTIĆ, B.; SKRTI, D.; SMIT, I. Transformation of zeolite a into hydroxysodalite. **Journal of Crystal Growth**, v. 50, p. 498–508, 1980.

SUN, C.; WANG, Y.; CHEN, H.; WANG, X.; WANG, C.; ZHANG, X. Seed-assisted synthesis of hierarchical SAPO-18 / 34 intergrowth and SAPO- 34 zeolites and their catalytic performance for the methanol-to-ole fi n reaction. **Catalysis Today**, sn.,

2019.

SZOSTAK, Rosemarie. Molecular sieves - principles of synthesis and identification. **Journal of Molecular Structure**, v. 213, p. 325, 1989.

TANG, L.; HAW, K.G.; ZHANG, Y.; FANG, Q.; QIU, S. Fast and efficient synthesis of SSZ-13 by interzeolite conversion of Zeolite Beta and Zeolite L. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 280, n. October 2018, p. 306–314, 2019.

TRIANAFYLLIDIS KS, NALBANDIAN L, TRIKALITIS PN, LADAVOS AK, MAVROMOUSTAKOS T, NICOLAIDES CP. Structural, compositional and acidic characteristics of nanosized amorphous or partially crystalline ZSM-5 zeolite-based materials. **Micropor. Mesopor. Mat.** 2004;75:89–100.

VALTCHEV, V.; MAJANO, V.; MINTOVA, S.; PEREZ-RAMIREZ, J. Tailored crystalline microporous materials by post-synthesis modification. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 1, p. 263–290, 2013.

VAN VREESWIJK S. H., MONAI, M., OORD R., SCHMIDT J. E., VOGT E. T. C, POPLAWSKY J. D., WECKHUYSEN B. M. Nano-scale insights regarding coke formation in zeolite SSZ-13 subject to the methanol-tohydrocarbons reaction. **Catal. Sci. Technol.**, 2022,12, 1220.

VELAGA, Bharath; PEELA, Nageswara Rao. Seed-assisted and OSDA-free synthesis of H-mordenite zeolites for efficient production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 279, p. 211–219, 2019.

VIANA, Fernando Luiz E. **Indústria petroquímica**. Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste – ETENE. p. 1–12, 2018.

VIEIRA, L. H.; RODRIGUES E. M.; MARTINS, L. Cristalização convencional de zeólitas e induzida por sementes. **Química Nova**, v. 37, n. 9, p. 1515–1524, 2014.

VOGT, E. T. C.; WECKHUYSEN, B. M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 20, p. 7342-7370, 2015.

WANG, J.; PENG, Z.; QIAO, H.; HAN, L.; BAO, W.; CHANG, L.; FENG, G.; LIU, W. Influence of aging on in situ hydrothermally synthesized Cu-SSZ-13 catalyst for NH₃-SCR reaction. **RSC Advances**, v. 4, n. 80, p. 42403–42411, 2014.

WANG, X.; ZHANG, R.; WANG, H.; WEI, Y. Strategy on Effective Synthesis of SSZ-13 Zeolite Aiming at Outstanding Performances for NH₃-SCR Process. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 24, n. 2, p. 143–155, 2020.

WANG, X.; WU, Q.; CHEN, C.; PAN, S.; ZHANG, W.; MENG, X.; MAURER, S.; FEYEN, M.; MULLER, U.; XIAO, F.S. Atom-economical synthesis of a high silica CHA zeolite using a solvent-free route. **Chemical Communications**, v. 51, n. 95, p. 16920–16923, 2015.

WARDANI, M. K.; KADJA, G.T.M.; FAJAR, A. T.N.; SUBAGJO; MAKERTIHARTHA, I.G.B.N.; GUNAWAN, M.L.; SUENDO, V.; MUKT, R.R. Highly crystalline mesoporous SSZ-13 zeolite obtained via controlled post-synthetic treatment. **RSC Advances**, v. 9, n. 1, p. 77–86, 2019.

WEI, P.; ZHU, X.; WANG, Y.; CHU, W.; XIE, S.; YANG, Z.; LIU, X.; LI, X.; XU, L. Rapid synthesis of ferrierite zeolite through microwave assisted organic template free route. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 279, p. 220–227, 2019.

WEITKAMP, Jens. Zeolites and catalysis Jens. **Solid State Ionics**, v. 131, n. 1–2, p. 175–188, 2000.

WILSON, S.; BARGER, P. The characteristics of SAPO-34 which influence the conversion of methanol to light olefins. **Microporous and Mesoporous Materials**. 29. 117–126, 1999.

WIPO - *Pesquisa de coleções de patentes internacionais e nacionais*. Disponível em: <<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf>>. Acesso em: 26 mai. 2022.

WU, L.; DEGIRMENCI, V.; MAGUSIN, P.C.M.M.; SZYJA, B.M.; HENSEN, E.J.M. Dual template synthesis of a highly mesoporous SSZ-13 zeolite with improved stability in the methanol-to-olefins reaction. **ChemComm**. p. 9492–9494, 2012.

WU, L.; DEGIRMENCI, V.; MAGUSIN, P.C.M.M.; LOUSBERG, N..J.H.G.M.; HENSEN, E.J.M. Mesoporous SSZ-13 zeolite prepared by a dual-template method with improved performance in the methanol-to-olefins reaction. **Journal of Catalysis**, v. 298, p. 27–40, 2013.

WU, Leilei; HENSEN, Emiel J M. Comparison of mesoporous SSZ-13 and SAPO-34 zeolite catalysts for the methanol-to-olefins reaction. **Catalysis Today**, 2014.

XIE, B.; SONG, J.; REN, L.; JI, Y.; LI, J.; XIAO, F.S. Organotemplate-free and fast route for synthesizing beta zeolite. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 14, p. 4533–4535, 2008.

XIE, L.; LIU, F.; REN, L.; SHI, X.; XIAO, F.S.; HE, H. Excellent performance of one-pot synthesized Cu-SSZ-13 catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 1, p. 566–572, 2014.

XU, R.; ZHANG, R.; LIU, N.; CHEN, B.; QIAO, S.Z. Template Design and Economical Strategy for the Synthesis of SSZ-13 (CHA-Type) Zeolite as an Excellent Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia. **ChemCatChem**, v. 7, n. 23, p. 3842–3847, 2015.

XU, Z.; LI, J.; HUANG, Y.; MA, H.; QUIAN, W.; ZHANG, H.; YING, W. Size control of SSZ-13 crystals with APAM and its influence on the coking behaviour during MTO. **Catalysis Science & Technology**. p. 2888–2897, 2019.

YASHIKI, A.; HONDA, K.; FUJIMOTO, A.; SHIBATA, S.; IDE, Y.; SADAKE, M.; SANO, T. Hydrothermal conversion of FAU zeolite into LEV zeolite in the presence of

non-calcined seed crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 325, n. 1, p. 96–100, 2011.

YONG, X.; ZHANG, C.; WEI, M.; XIE, P.; LI, Y. Promotion of the performance of Cu-SSZ-13 for selective catalytic reduction of NO_x by ammonia in the presence of SO₂ during high temperature hydrothermal aging. **Journal of Catalysis**, n. x, 2020.

YU, JIHONG. Synthesis of Zeolites. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 168, p. 39–103, 2007.

YU, Q.; MENG, X.; LIU, J.; LI, C.; CUI, Q. (2013b). A fast organic template-free, ZSM-11 seed-assisted synthesis of ZSM-5 with good performance in MTO. **Microporous and Mesoporous Materials**, 181, 192–200.

YUE, Y.; LIU, B.; QIN, P.; LV, N.; WANG, T.; BI, X.; ZHU, H.; YUAN, P.; BAI, Z.; CUI, Q.; CUI, Q.; BAO, X. One-pot synthesis of FeCu-SSZ-13 zeolite with superior performance in selective catalytic reduction of NO by NH₃ from natural aluminosilicates. **Chemical Engineering Journal**, v. 398, n. May, p. 125515, 2020.

ZENG, L.; YU, Z.; SUN, Z.; HAN, Y.; XU, Y.; WU, J.; LIANG, Z.; WANG, Z. Fast synthesis of SSZ-13 zeolite by steam-assisted crystallization method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 293, p. 109789, 2020.

ZHANG, X.; CHENG, D. G.; CHEN, F., & ZHAN, X.. The Role of External Acidity of Hierarchical ZSM-5 Zeolites in n-Heptane Catalytic Cracking. **ChemCatChem**,10(12),2018.

ZHANG, J.; SINGH, R.; WEBLEY, P. A. Alkali and alkaline-earth cation exchanged chabazite zeolites for adsorption based CO₂ capture. **Microporous and Mesoporous Materials** v. 111, n. 1–3, p. 478–487, 2008.

ZHOU J., WU S., LIU B., ZHOU R., XING W., Scalable fabrication of highly selective SSZ-13 membranes on 19-channel monolithic supports for efficient CO₂ capture. **Separation and Purification Technology** 293,121122, 2022.

ZHU, N.; LIU, Y.; WANG, Y.; CHEN, F.; ZHAN, X. Kinetic Models for the Coke Combustion on Deactivated ZSM-5/MOR Derived from n-Heptane Cracking. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49, p. 89–93, 2010.

ZHU, X.; KOSINOV, N.; HOFMANN, J.P.; MEZARI, B.; QIAN, Q.; ROHLING, R.; WECKHUYSSEN, B.M.; RUIZ-MARTÍNEZ, J.; HENSEN, E.J.M. Fluoride-assisted synthesis of bimodal microporous SSZ-13 zeolite. **Chemical Communications**, v. 52, n. 15, p. 3227–3230, 2016.

ZHU, X.; KOSINOV, N.; KUBAREV, A.V.; BOLSHAKOV, A.; MEZARI, B.; VALASTYAN, I.; HOFMANN, J. P.; ROEFFAERS, M.B.J.; SARKADI-PRIBJCZKI, E.; HENSEN, M.J. Probing the Influence of SSZ-13 Zeolite Pore Hierarchy in Methanol-to-Olefins Catalysis by Using Nanometer Accuracy by Stochastic Chemical Reactions Fluorescence Microscopy and Positron Emission Profiling. **ChemCatChem**, 3477 v. 2, p. 3470–3477, 2017.

ZHU, X.; HOFMANN, J. P.; MEZARI, B.; KOSINOV, N.; WU, L.; QIAN, Q.; WECKHUYSEN, B.M.; ASAHINA, S.; RUIZ-MARTÍNEZ, J.; HENSEN, E.J.M. Trimodal Porous Hierarchical SSZ-13 Zeolite with Improved Catalytic Performance in the Methanol-to-Olefins Reaction. **ACS Catal.** 2016, 6, 2163–2177, 2016.

ZONES, S. I.; VAN NORDSTRAND, R. A. Novel zeolite transformations: The template-mediated conversion of Cubic P zeolite to SSZ-13. **Zeolites**, v. 8, n. 3, p. 166–174, 1988.

ZONES, Stacey I. Direct hydrothermal conversion of cubic P zeolite to organozeolite SSZ-13. **Journal of the Chemical Society Faraday Transactions** 86(20), 3467-3472, 1990.

ZONES, Stacey I. Chevron Research Company, San Francisco, Calif. **Zeolite SSZ-13 and its method of preparation**, 1983, nº 4,544,538. 1985.

APÊNDICE A - Resultados das amostras de SSZ-13 sintetizadas com todos os tempos de cristalização

Tabela 17- Resultados das amostras sintetizadas com direcionador e sem cristais sementes

Amostra	Variáveis		Direcionador (DIR)	Fase obtida
	Razão molar DIR/SiO ₂	Razão molar OH/SiO ₂		
SZ13_1-24h	0,11	0,40	Cloreto de colina	Amorfo
SZ13_1-48h	0,11	0,40	Cloreto de colina	Amorfo
SZ13_1-72h	0,11	0,40	Cloreto de colina	Amorfo
SZ13_2-24h	0,11	0,80	Cloreto de colina	Amorfo
SZ13_2-48h	0,11	0,80	Cloreto de colina	Amorfo
SZ13_2-72h	0,11	0,80	Cloreto de colina	Zeólita P
SZ13_3-24h	0,40	0,40	Cloreto de colina	Amorfo
SZ13_3-48h	0,40	0,40	Cloreto de colina	Amorfo
SZ13_3-72h	0,40	0,40	Cloreto de colina	Amorfo
SZ13_4-24h	0,40	0,80	Cloreto de colina	Amorfo
SZ13_4-48h	0,40	0,80	Cloreto de colina	Zeólita P + N.I.*
SZ13_4-72h	0,40	0,80	Cloreto de colina	Zeólita P + N.I.*
SZ13_5-24h	0,11	0,40	HTMA	Amorfo
SZ13_5-48h	0,11	0,40	HTMA	Amorfo
SZ13_5-72h	0,11	0,40	HTMA	Amorfo
SZ13_6-24h	0,11	0,80	HTMA	Amorfo
SZ13_6-48h	0,11	0,80	HTMA	Zeólita P
SZ13_6-72h	0,11	0,80	HTMA	Zeólita P
SZ13_7-24h	0,40	0,40	HTMA	Amorfo
SZ13_7-48h	0,40	0,40	HTMA	Amorfo
SZ13_7-72h	0,40	0,40	HTMA	Amorfo
SZ13_8-24h	0,40	0,80	HTMA	Amorfo
SZ13_8-48h	0,40	0,80	HTMA	Amorfo
SZ13_8-72h	0,40	0,80	HTMA	Amorfo
SZ13_9-24h	0,11	0,40	Betaína	Amorfo
SZ13_9-48h	0,11	0,40	Betaína	Amorfo
SZ13_9-72h	0,11	0,40	Betaína	Amorfo
SZ13_10-24h	0,11	0,80	Betaína	Amorfo
SZ13_10-48h	0,11	0,80	Betaína	Zeólita P

SZ13_10-72h	0,11	0,80	Betaína	Zeólita P
SZ13_11-24h	0,40	0,40	Betaína	Amorfo
SZ13_11-48h	0,40	0,40	Betaína	Amorfo
SZ13_11-72h	0,40	0,40	Betaína	Amorfo
SZ13_12-24h	0,40	0,80	Betaína	Zeólita P
SZ13_12-48h	0,40	0,80	Betaína	Zeólita P
SZ13_12-72h	0,40	0,80	Betaína	Zeólita P
SZ13_13-24h	0,11	0,40	CTA	Amorfo
SZ13_13-48h	0,11	0,40	CTA	Amorfo
SZ13_13-72h	0,11	0,40	CTA	Amorfo
SZ13_14-24h	0,11	0,80	CTA	Amorfo
SZ13_14-48h	0,11	0,80	CTA	Amorfo
SZ13_14-72h	0,11	0,80	CTA	Amorfo
SZ13_15-24h	0,40	0,40	CTA	Amorfo
SZ13_15-48h	0,40	0,40	CTA	Amorfo
SZ13_15-72h	0,40	0,40	CTA	Amorfo
SZ13_16-24h	0,40	0,80	CTA	Amorfo
SZ13_16-48h	0,40	0,80	CTA	Amorfo
SZ13_16-72h	0,40	0,80	CTA	Amorfo
SZ13_17-24h	0,11	0,40	CEAD	Amorfo
SZ13_17-48h	0,11	0,40	CEAD	Amorfo
SZ13_17-72h	0,11	0,40	CEAD	Amorfo
SZ13_18-24h	0,11	0,80	CEAD	Amorfo
SZ13_18-48h	0,11	0,80	CEAD	Zeólita P
SZ13_18-72h	0,11	0,80	CEAD	Zeólita P
SZ13_19-24h	0,40	0,40	CEAD	Amorfo
SZ13_19-48h	0,40	0,40	CEAD	Amorfo
SZ13_19-72h	0,40	0,40	CEAD	Amorfo
SZ13_20-24h	0,40	0,80	CEAD	Zeólita P
SZ13_20-48h	0,40	0,80	CEAD	Zeólita P
SZ13_20-72h	0,40	0,80	CEAD	Zeólita P

N.I.* = fase não identificada.

Fonte: Autora, 2022.

Tabela 18- Resultados das amostras sintetizadas com direcionador e com cristais sementes

Amostra	Parâmetros avaliados				Rendimento	Fase formada	Crist. (%)
	DIR/SiO ₂	OH/SiO ₂	Cristais semente (%)	DIR			
SZ13_1S_24h	0,1	0,4	2,5	CC	79	Amorfo	-
SZ13_1S_48h	0,1	0,4	2,5	CC	77	Amorfo	-
SZ13_1S_72h	0,1	0,4	2,5	CC	80	Amorfo	-
SZ13_2S_24h	0,1	0,4	10	CC	74	Amorfo	-
SZ13_2S_48h	0,1	0,4	10	CC	71	Amorfo	-
SZ13_2S_72h	0,1	0,4	10	CC	80	Amorfo	-
SZ13_3S_24h	0,1	0,8	2,5	CC	30	SSZ-13	84
SZ13_3S_48h	0,1	0,8	2,5	CC	33	SSZ-13	84
SZ13_3S_72h	0,1	0,8	2,5	CC	30	SSZ-13	82
SZ13_4S_24h	0,1	0,8	10	CC	31	SSZ-13	85
SZ13_4S_48h	0,1	0,8	10	CC	37	SSZ-13	92
SZ13_4S_72h	0,1	0,8	10	CC	37	SSZ-13	90
SZ13_5S_24h	0,4	0,4	2,5	CC	86	Amorfo	-
SZ13_5S_48h	0,4	0,4	2,5	CC	93	Amorfo	-
SZ13_5S_72h	0,4	0,4	2,5	CC	94	Amorfo	-
SZ13_6S_24h	0,4	0,4	10	CC	93	Amorfo	-
SZ13_6S_48h	0,4	0,4	10	CC	94	Amorfo	-
SZ13_6S_72h	0,4	0,4	10	CC	93	Amorfo	-
SZ13_7S_24h	0,4	0,8	2,5	CC	35	SSZ-13	93
SZ13_7S_48h	0,4	0,8	2,5	CC	30	SSZ-13	93
SZ13_7S_72h	0,4	0,8	2,5	CC	31	SSZ-13	97
SZ13_8S_24h	0,4	0,8	10	CC	40	SSZ-13	100
SZ13_8S_48h	0,4	0,8	10	CC	40	SSZ-13	94
SZ13_8S_72h	0,4	0,8	10	CC	41	SSZ-13	98
SZ13_9S_24h	0,1	0,4	2,5	HTMA	84	Amorfo	-
SZ13_9S_48h	0,1	0,4	2,5	HTMA	97	Amorfo	-
SZ13_9S_72h	0,1	0,4	2,5	HTMA	95	Amorfo	-
SZ13_10S_24h	0,1	0,4	10	HTMA	86	Amorfo	-
SZ13_10S_48h	0,1	0,4	10	HTMA	97	Amorfo	-
SZ13_10S_72h	0,1	0,4	10	HTMA	98	Amorfo	-
SZ13_11S_24h	0,1	0,8	2,5	HTMA	26	Zeólita P + N.I.*	-
SZ13_11S_48h	0,1	0,8	2,5	HTMA	28	Zeólita P + N.I.*	-
SZ13_11S_72h	0,1	0,8	2,5	HTMA	23	Zeólita P + N.I.*	-
SZ13_12S_24h	0,1	0,8	10	HTMA	34	SSZ-13+ N.I.*	69

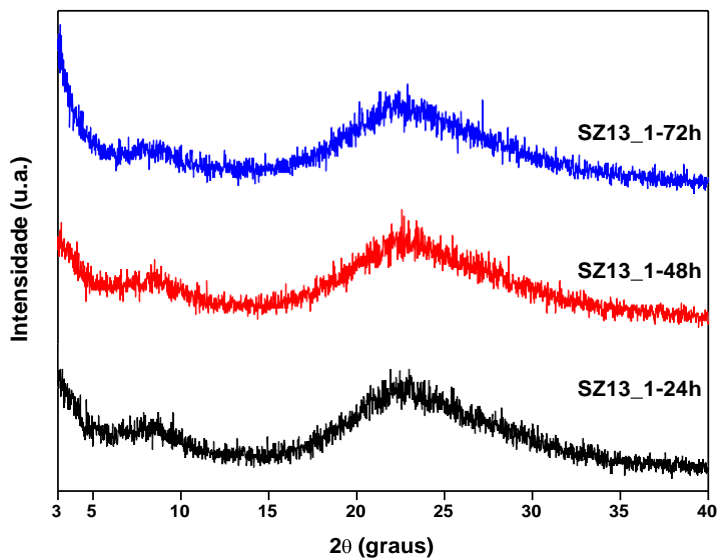
SZ13_12S_48h	0,1	0,8	10	HTMA	32	SSZ-13+ N.I.*	78
SZ13_12S_72h	0,1	0,8	10	HTMA	29	SSZ-13+ N.I.*	79
SZ13_13S_24h	0,4	0,4	2,5	HTMA	93	Amorfo	-
SZ13_13S_48h	0,4	0,4	2,5	HTMA	95	Amorfo	-
SZ13_13S_72h	0,4	0,4	2,5	HTMA	97	Amorfo	-
SZ13_14S_24h	0,4	0,4	10	HTMA	94	Amorfo	-
SZ13_14S_48h	0,4	0,4	10	HTMA	95	Amorfo	-
SZ13_14S_72h	0,4	0,4	10	HTMA	95	Amorfo	-
SZ13_15S_24h	0,4	0,8	2,5	HTMA	25	Zeólita P + N.I.*	-
SZ13_15S_48h	0,4	0,8	2,5	HTMA	22	Zeólita P + N.I.*	-
SZ13_15S_72h	0,4	0,8	2,5	HTMA	25	Zeólita P + N.I.*	-
SZ13_16S_24h	0,4	0,8	10	HTMA	33	SSZ-13	80
SZ13_16S_48h	0,4	0,8	10	HTMA	35	SSZ-13	84
SZ13_16S_72h	0,4	0,8	10	HTMA	34	SSZ-13	86
SZ13_17S_24h	0,8	0,8	2,5	HTMA	92	Zeólita P + N.I.*	-
SZ13_17S_48h	0,8	0,8	2,5	HTMA	91	Zeólita P + N.I.*	-
SZ13_17S_72h	0,8	0,8	2,5	HTMA	91	Zeólita P + N.I.*	-
SZ13_18S_24h	0,8	0,8	10	HTMA	33	SSZ-13	80
SZ13_18S_48h	0,8	0,8	10	HTMA	33	SSZ-13	87
SZ13_18S_72h	0,8	0,8	10	HTMA	34	SSZ-13	87
SZ13_19S_24h	0,1	0,8	10	BET	33	Zeólita P + N.I.*	-
SZ13_19S_48h	0,1	0,8	10	BET	33	Zeólita P + N.I.*	-
SZ13_19S_72h	0,1	0,8	10	BET	30	Zeólita P + N.I.*	-
SZ13_20S_24h	0,4	0,8	10	BET	30	Zeólita P	-
SZ13_20S_48h	0,4	0,8	10	BET	27	Zeólita P	-
SZ13_20S_72h	0,4	0,8	10	BET	28	Zeólita P	-
SZ13_21S_24h	0,1	0,8	10	CTA	30	Amorfo + SSZ-13	-
SZ13_21S_48h	0,1	0,8	10	CTA	28	Amorfo + SSZ-13	-
SZ13_21S_72h	0,1	0,8	10	CTA	29	Amorfo + SSZ-13	-
SZ13_22S_24h	0,4	0,8	10	CTA	35	Amorfo	-
SZ13_22S_48h	0,4	0,8	10	CTA	37	Amorfo	-
SZ13_22S_72h	0,4	0,8	10	CTA	35	Amorfo	-
SZ13_23S_24h	0,1	0,8	10	CEAD	25	Zeólita P + N.I.*	-
SZ13_23S_48h	0,1	0,8	10	CEAD	27	Zeólita P + N.I.*	-
SZ13_23S_72h	0,1	0,8	10	CEAD	29	Zeólita P + N.I.*	-
SZ13_24S_24h	0,4	0,8	10	CEAD	30	Zeólita P + N.I.*	-
SZ13_24S_48h	0,4	0,8	10	CEAD	28	Zeólita P + N.I.*	-
SZ13_24S_72h	0,4	0,8	10	CEAD	32	Zeólita P + N.I.*	-

N.I.* = fase não identificada.

Fonte: Autora, 2022.

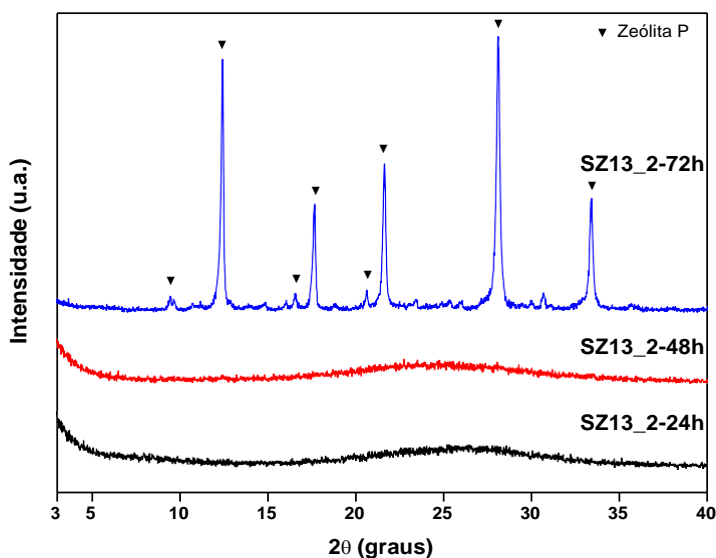
APÊNDICE B – Difratomogramas das sínteses realizadas com direcionador orgânico e ausência de cristais sementes

Figura 35 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com cloreto de colina em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,1 e razão molar OH/SiO₂=0,4



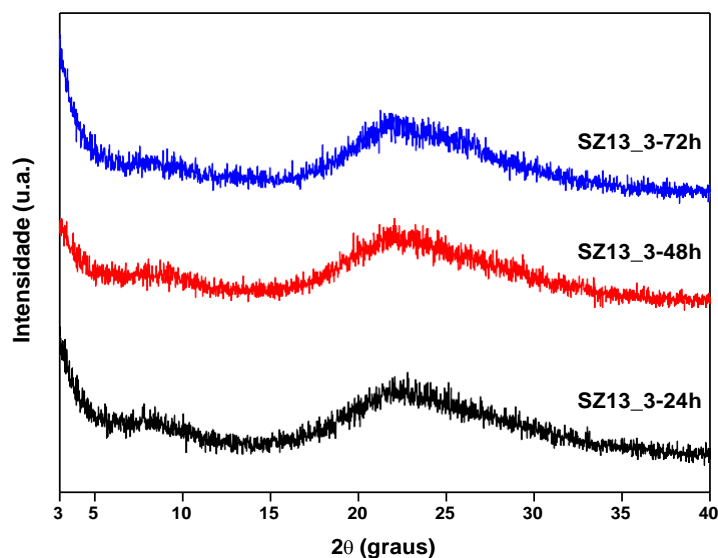
Fonte: Autora, 2022.

Figura 36 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com cloreto de colina em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,1 e razão molar OH/SiO₂=0,8



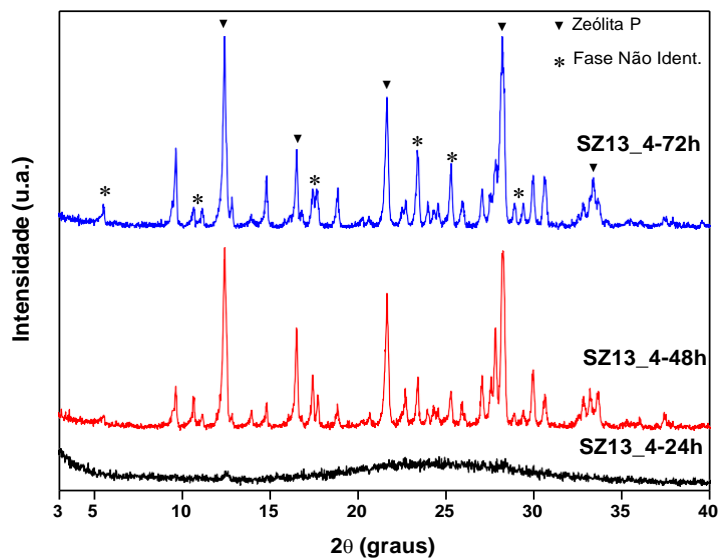
Fonte: Autora, 2022.

Figura 37 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com cloreto de colina em diferentes tempos de cristalização com razão molar $\text{DIR}/\text{SiO}_2 = 0,4$ e razão molar $\text{OH}/\text{SiO}_2=0,4$



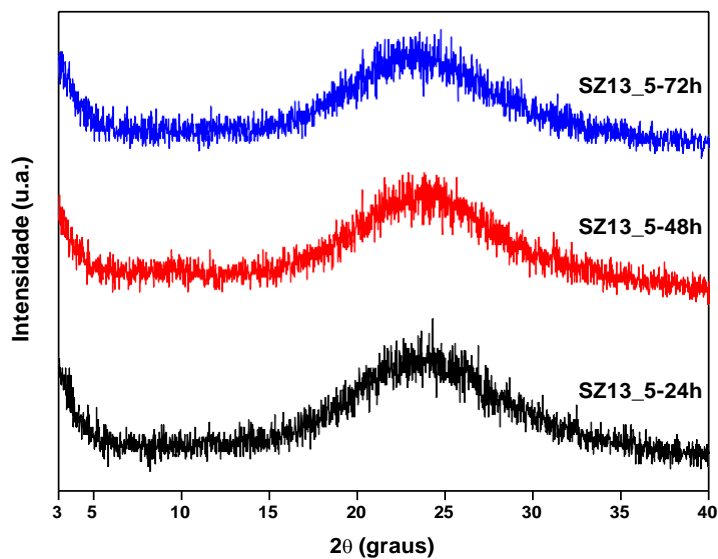
Fonte: Autora, 2022.

Figura 38 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com cloreto de colina em diferentes tempos de cristalização com razão molar $\text{DIR}/\text{SiO}_2 = 0,4$ e razão molar $\text{OH}/\text{SiO}_2=0,8$



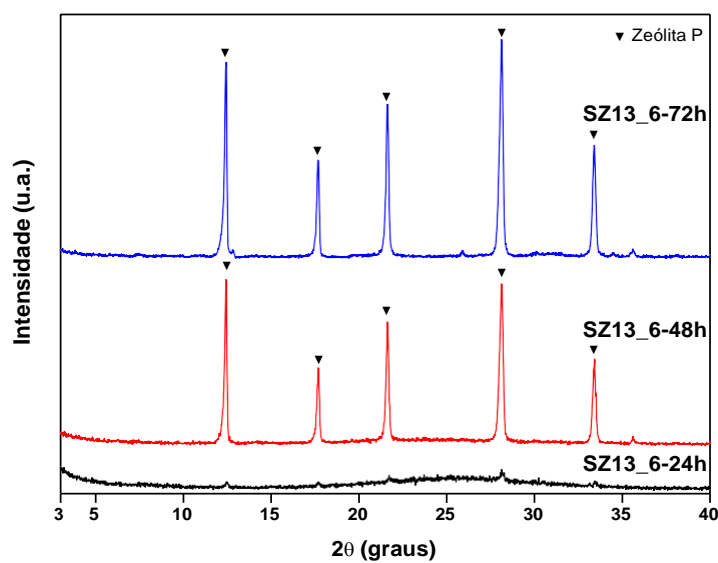
Fonte: Autora, 2022.

Figura 39 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com HTMA em diferentes tempos de cristalização com razão molar $\text{DIR}/\text{SiO}_2 = 0,1$ e razão molar $\text{OH}/\text{SiO}_2=0,4$



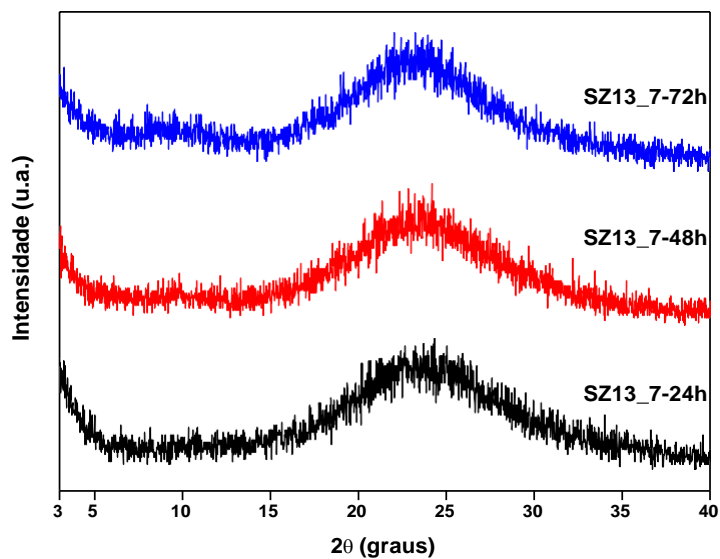
Fonte: Autora, 2022.

Figura 40 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com HTMA em diferentes tempos de cristalização com razão molar $\text{DIR}/\text{SiO}_2 = 0,1$ e razão molar $\text{OH}/\text{SiO}_2=0,8$



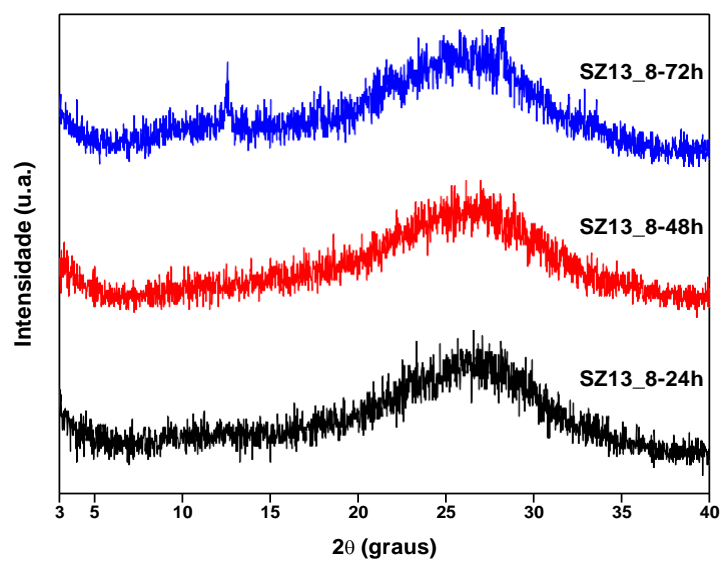
Fonte: Autora, 2022.

Figura 41 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com HTMA em diferentes tempos de cristalização com razão molar $\text{DIR}/\text{SiO}_2 = 0,4$ e razão molar $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,4$



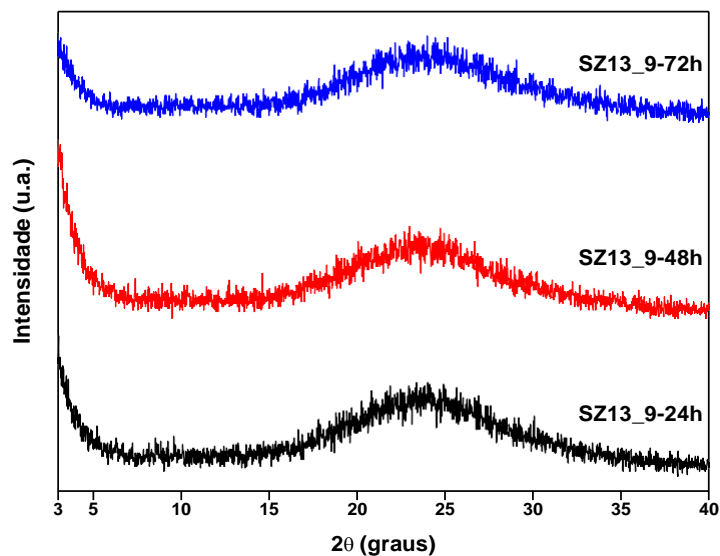
Fonte: Autora, 2022.

Figura 42 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com HTMA em diferentes tempos de cristalização com razão molar $\text{DIR}/\text{SiO}_2 = 0,4$ e razão molar $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,8$



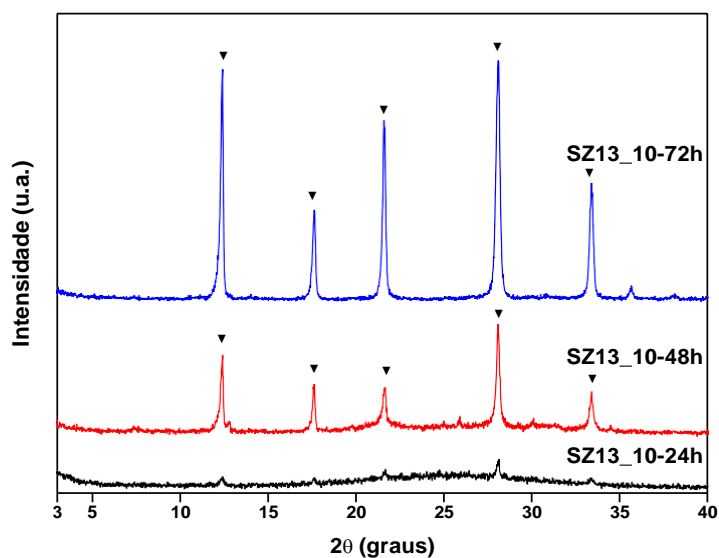
Fonte: Autora, 2022.

Figura 43 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com Betaína em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,1 e razão molar OH/SiO₂=0,4



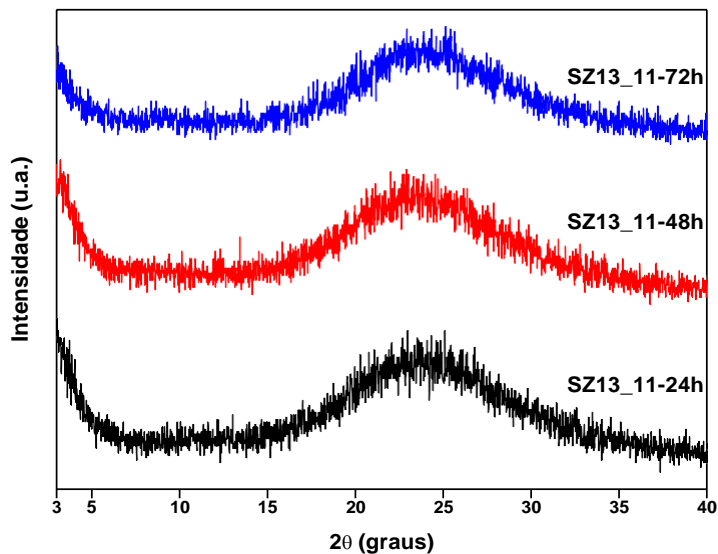
Fonte: Autora, 2022.

Figura 44 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com Betaína em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,1 e razão molar OH/SiO₂=0,8



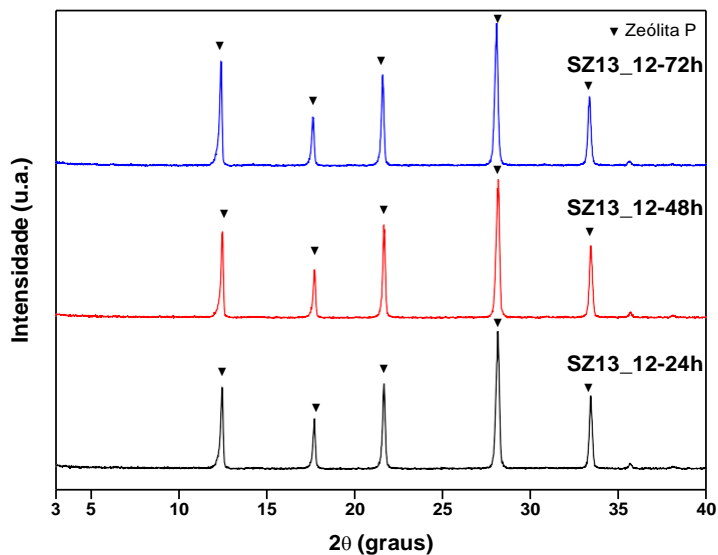
Fonte: Autora, 2022.

Figura 45 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com Betaína em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,4 e razão molar OH/SiO₂=0,4



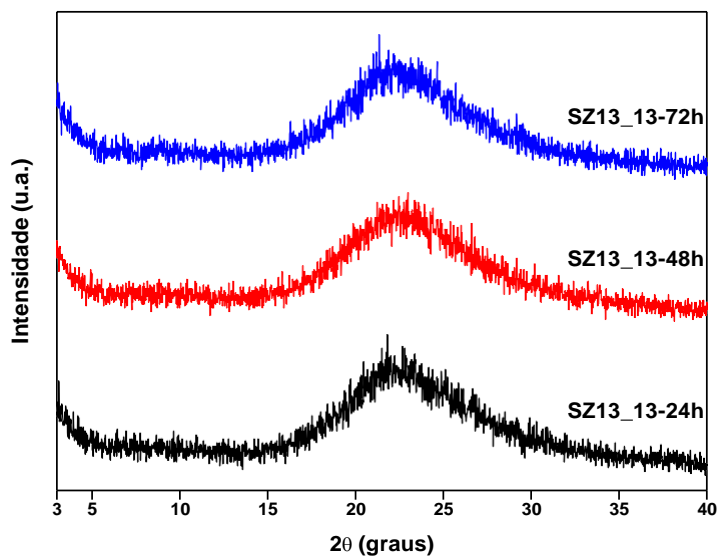
Fonte: Autora, 2022.

Figura 46 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com Betaína em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,4 e razão molar OH/SiO₂=0,8



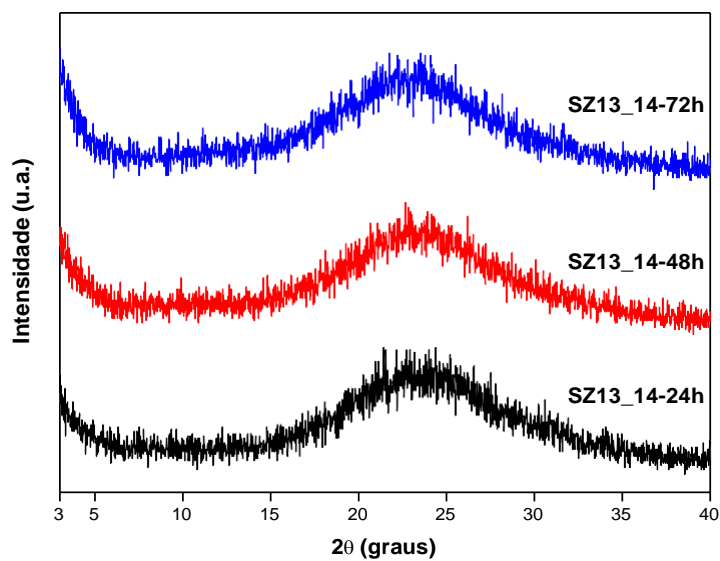
Fonte: Autora, 2022.

Figura 47 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com CTA em diferentes tempos de cristalização com razão molar $\text{DIR}/\text{SiO}_2 = 0,1$ e razão molar $\text{OH}/\text{SiO}_2=0,4$



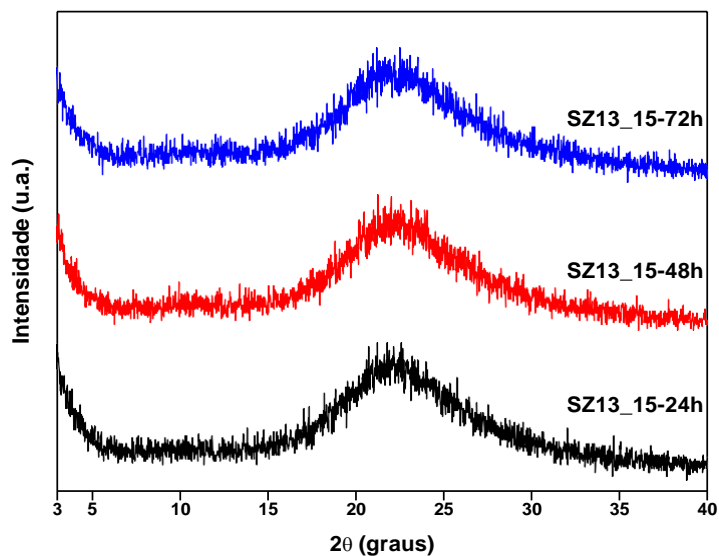
Fonte: Autora, 2022.

Figura 48 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com CTA em diferentes tempos de cristalização com razão molar $\text{DIR}/\text{SiO}_2 = 0,1$ e razão molar $\text{OH}/\text{SiO}_2=0,8$



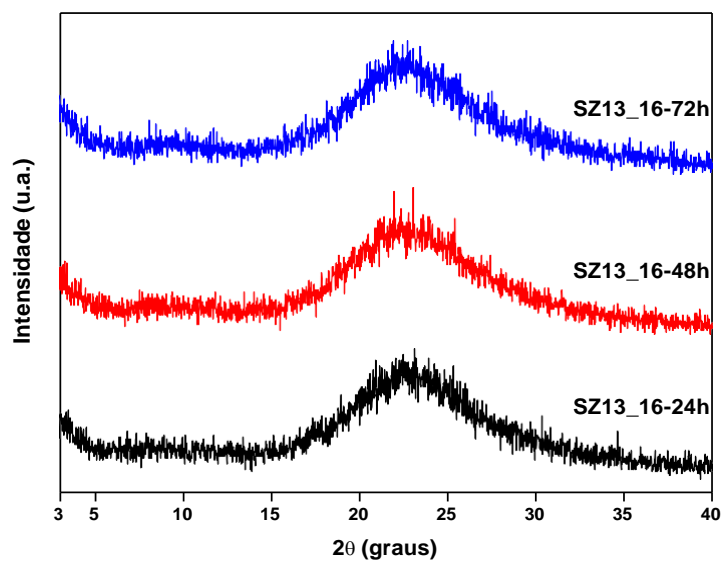
Fonte: Autora, 2022.

Figura 49 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com CTA em diferentes tempos de cristalização com razão molar $\text{DIR}/\text{SiO}_2 = 0,4$ e razão molar $\text{OH}/\text{SiO}_2=0,4$



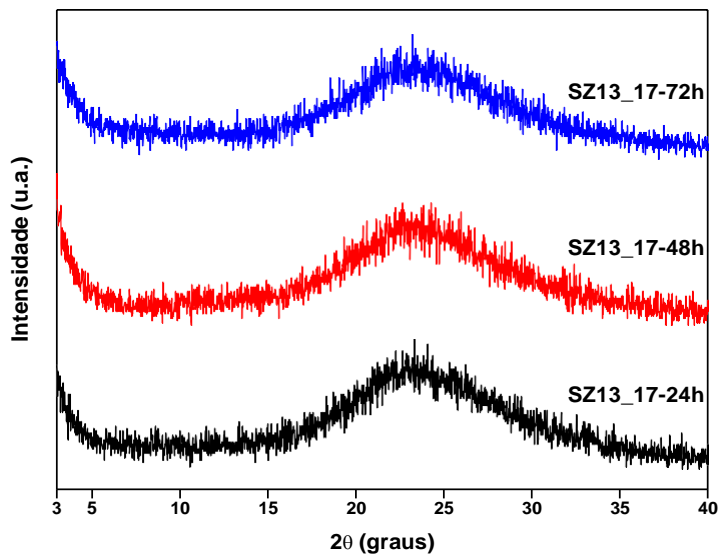
Fonte: Autora, 2022.

Figura 50 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com CTA em diferentes tempos de cristalização com razão molar $\text{DIR}/\text{SiO}_2 = 0,4$ e razão molar $\text{OH}/\text{SiO}_2=0,8$



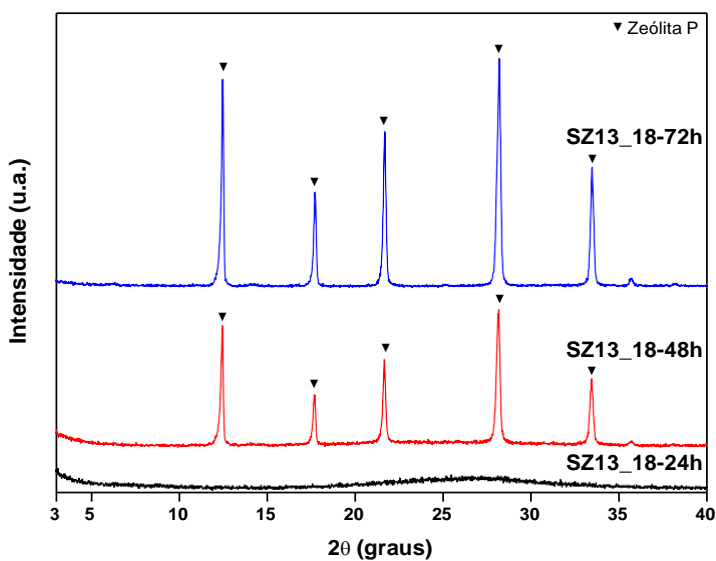
Fonte: Autora, 2022.

Figura 51 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com CEAD em diferentes tempos de cristalização com razão molar $\text{DIR}/\text{SiO}_2 = 0,1$ e razão molar $\text{OH}/\text{SiO}_2=0,4$



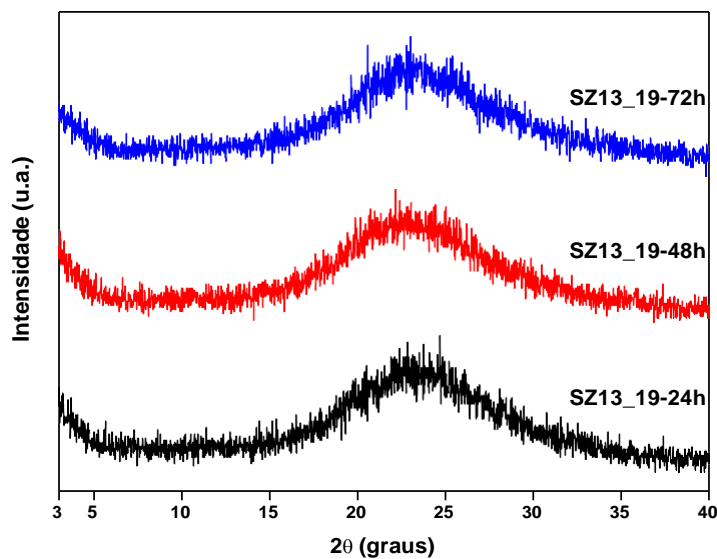
Fonte: Autora, 2022.

Figura 52 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com CEAD em diferentes tempos de cristalização com razão molar $\text{DIR}/\text{SiO}_2 = 0,1$ e razão molar $\text{OH}/\text{SiO}_2=0,8$



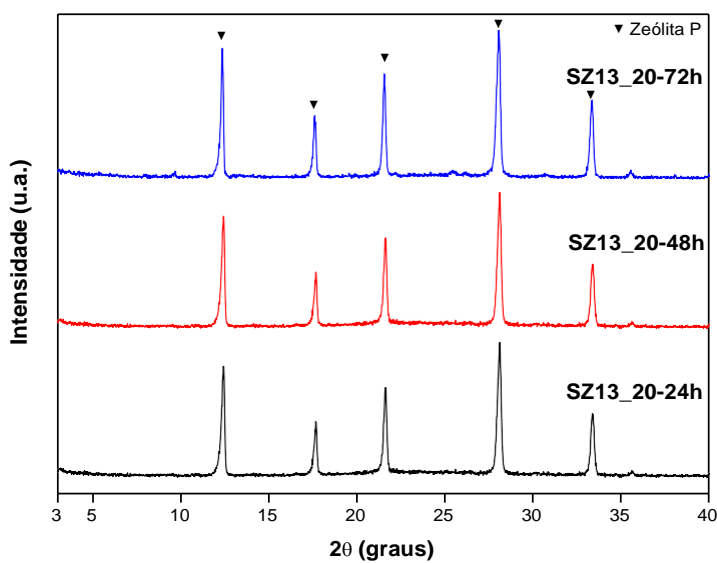
Fonte: Autora, 2022.

Figura 53 - Difratogramas das amostras sintetizadas com CEAD em diferentes tempos de cristalização com razão molar $\text{DIR}/\text{SiO}_2 = 0,4$ e razão molar $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,4$



Fonte: Autora, 2022.

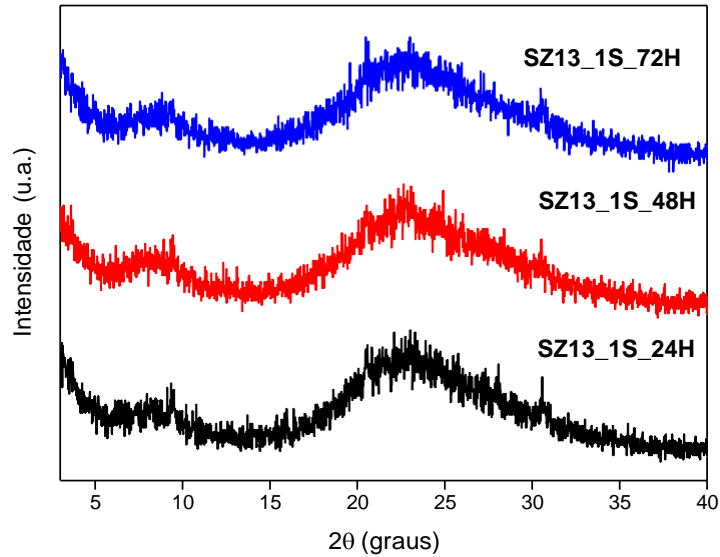
Figura 54 - Difratogramas das amostras sintetizadas com CEAD em diferentes tempos de cristalização com razão molar $\text{DIR}/\text{SiO}_2 = 0,4$ e razão molar $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,8$



Fonte: Autora, 2022.

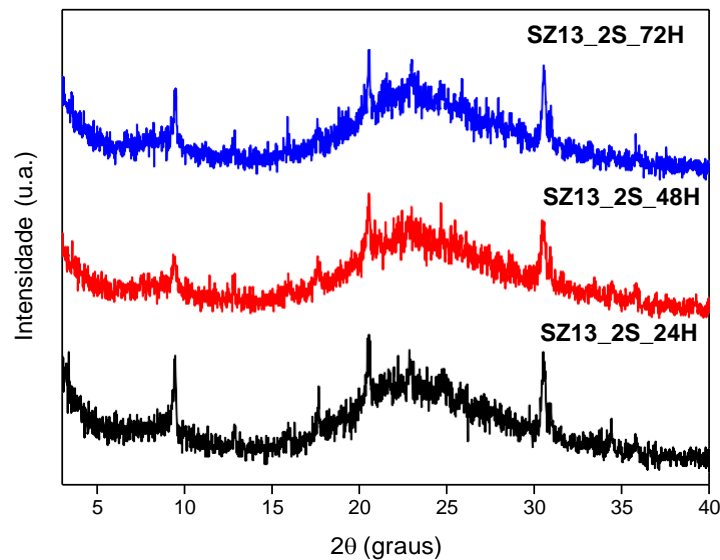
APÊNDICE C – Difratomogramas das sínteses realizadas com direcionador orgânico e cristais sementes

Figura 55 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com cloreto de colina e 2,5% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂= 0,1 e razão molar OH/SiO₂=0,4



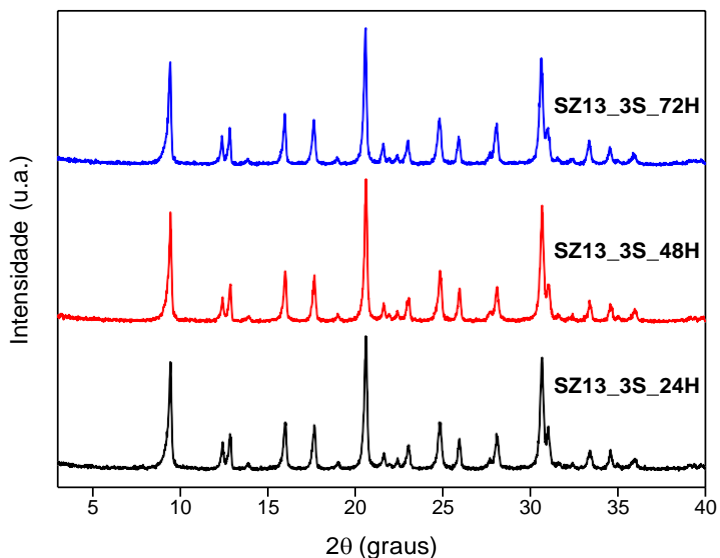
Fonte: Autora, 2022.

Figura 56 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com cloreto de colina e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,1 e razão molar OH/SiO₂=0,4



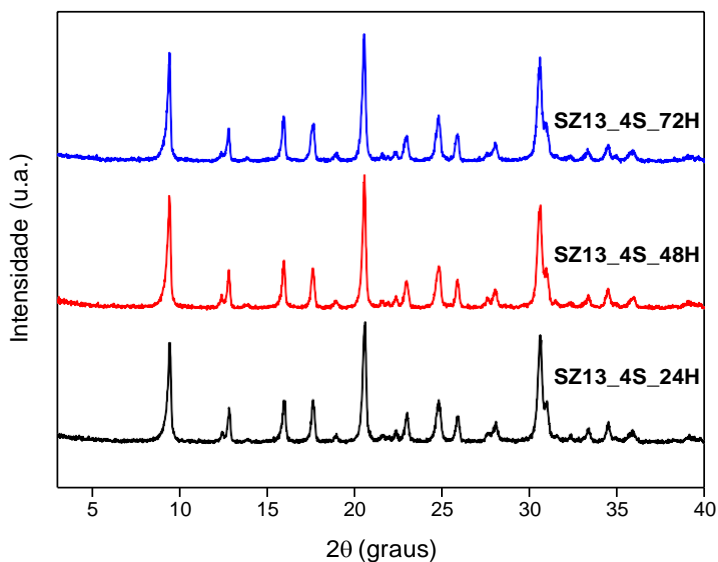
Fonte: Autora, 2022.

Figura 57 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com cloreto de colina e 2,5% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,1 e razão molar OH/SiO₂=0,8



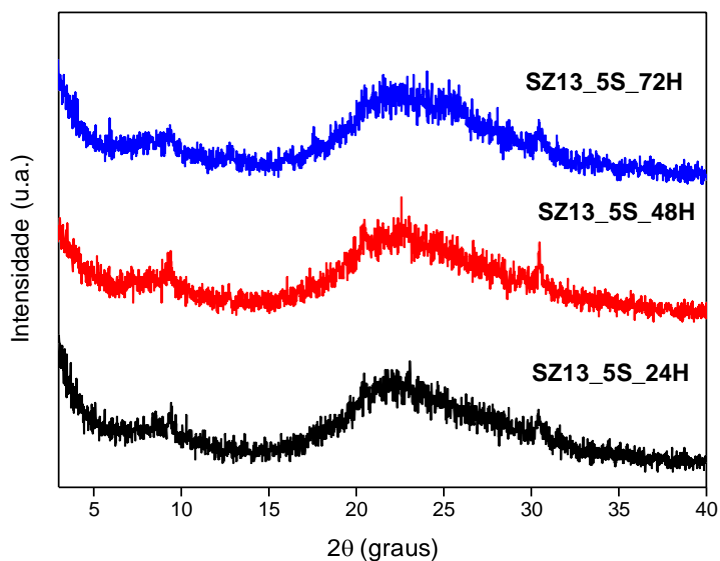
Fonte: Autora, 2022.

Figura 58 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com cloreto de colina e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,1 e razão molar OH/SiO₂=0,8



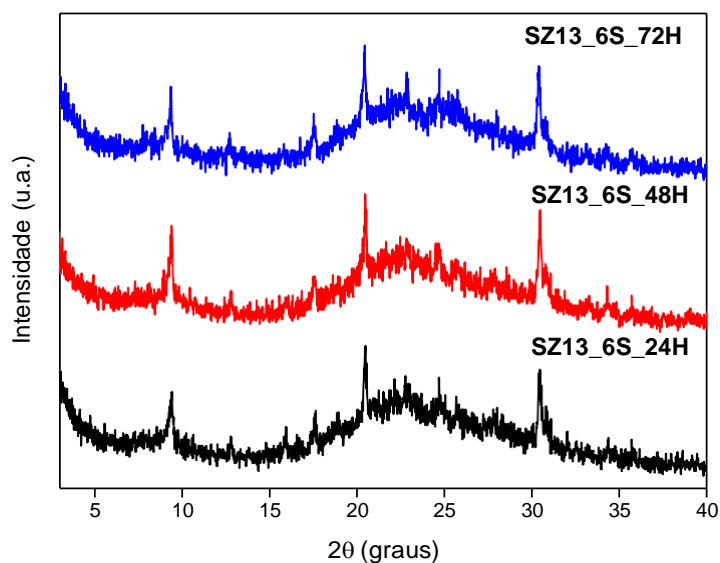
Fonte: Autora, 2022.

Figura 59 - Difratogramas das amostras sintetizadas com cloreto de colina e 2,5% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,4 e razão molar OH/SiO₂ = 0,4



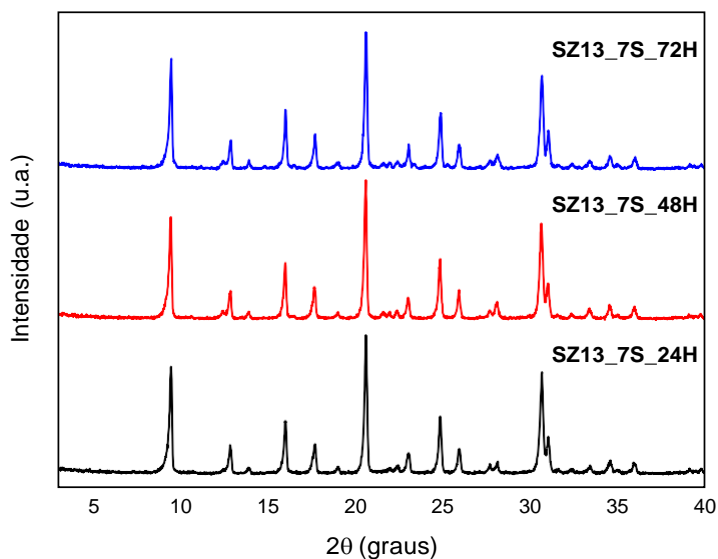
Fonte: Autora, 2022.

Figura 60 - Difratogramas das amostras sintetizadas com cloreto de colina e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,4 e razão molar OH/SiO₂ = 0,4



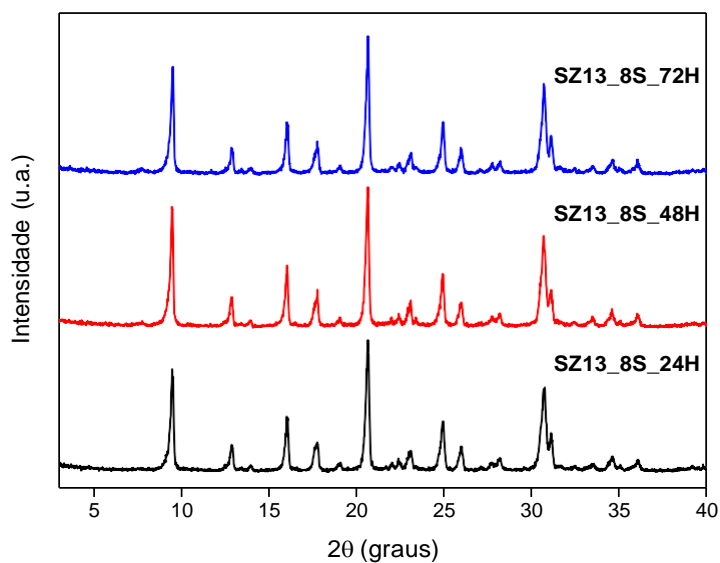
Fonte: Autora, 2022.

Figura 61 - Difratogramas das amostras sintetizadas com cloreto de colina e 2,5% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂= 0,4 e razão molar OH/SiO₂=0,8



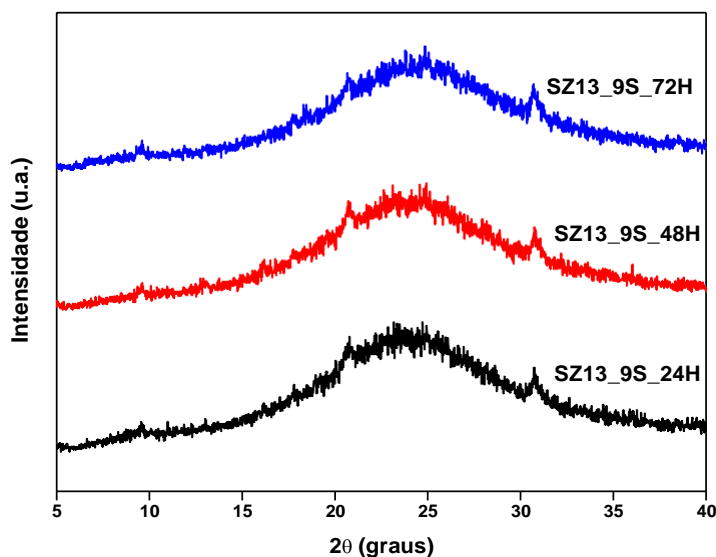
Fonte: Autora, 2022.

Figura 62 - Difratogramas das amostras sintetizadas com cloreto de colina e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,4 e razão molar OH/SiO₂=0,8



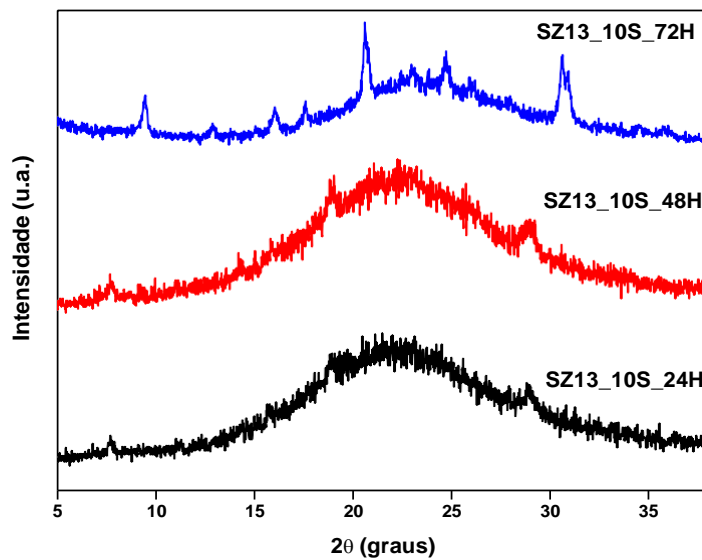
Fonte: Autora, 2022.

Figura 63 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com HTMA e 2,5% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,1 e razão molar OH/SiO₂=0,4



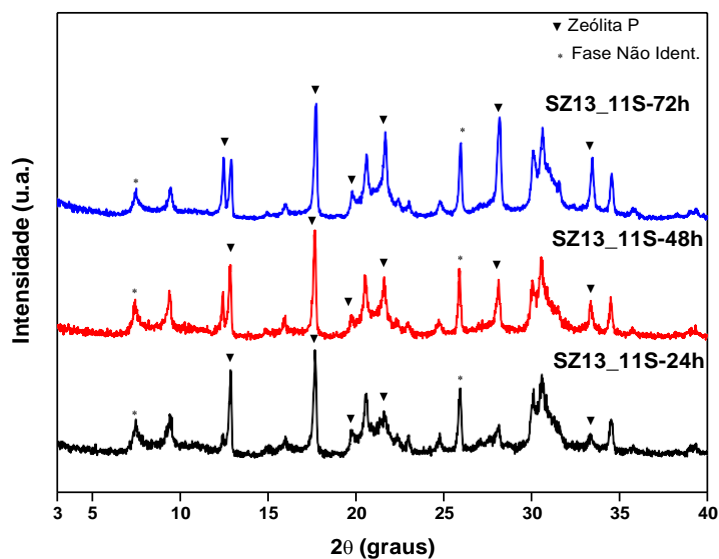
Fonte: Autora, 2022.

Figura 64 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com HTMA e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,1 e razão molar OH/SiO₂=0,4



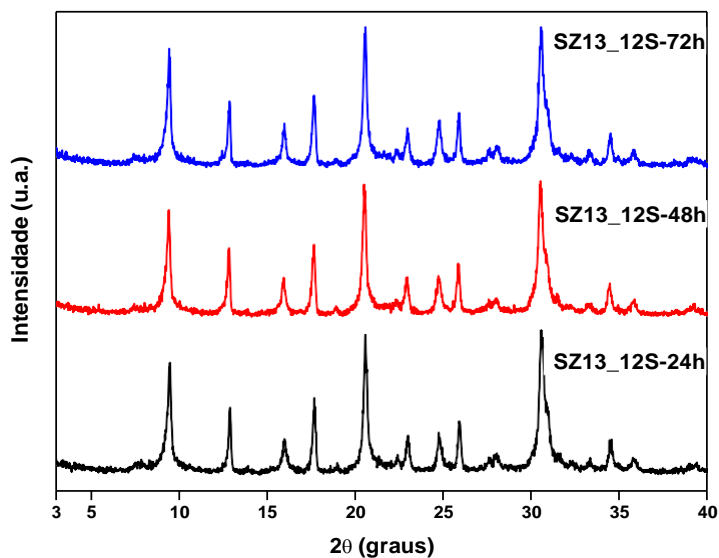
Fonte: Autora, 2022.

Figura 65 - Difratoogramas das amostras sintetizadas com HTMA e 2,5% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,1 e razão molar OH/SiO₂=0,8



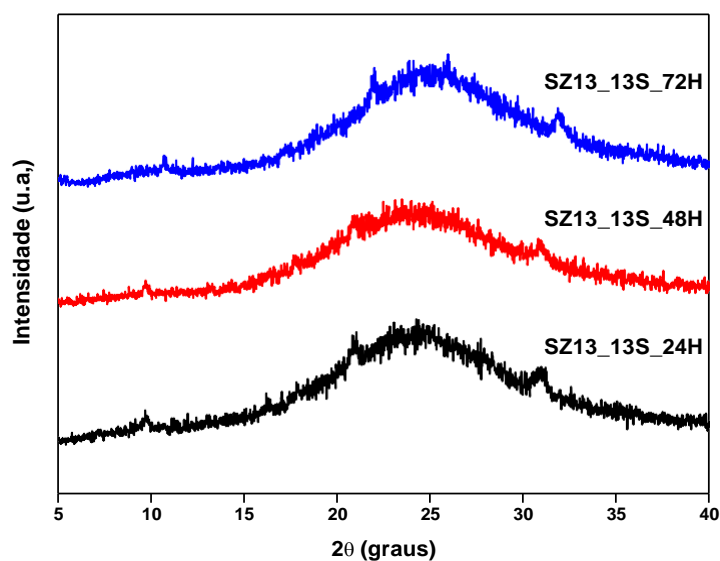
Fonte: Autora, 2022.

Figura 66 - Difratoogramas das amostras sintetizadas com HTMA e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,1 e razão molar OH/SiO₂=0,8



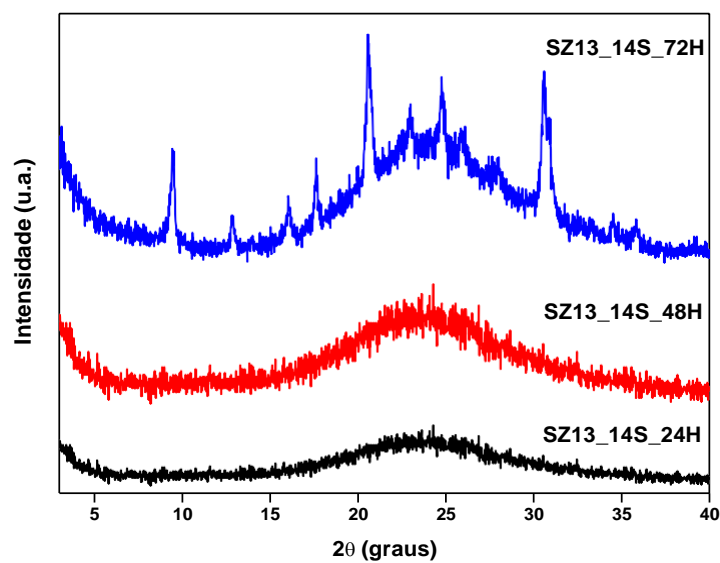
Fonte: Autora, 2022.

Figura 67 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com HTMA e 2,5% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,4 e razão molar OH/SiO₂=0,4



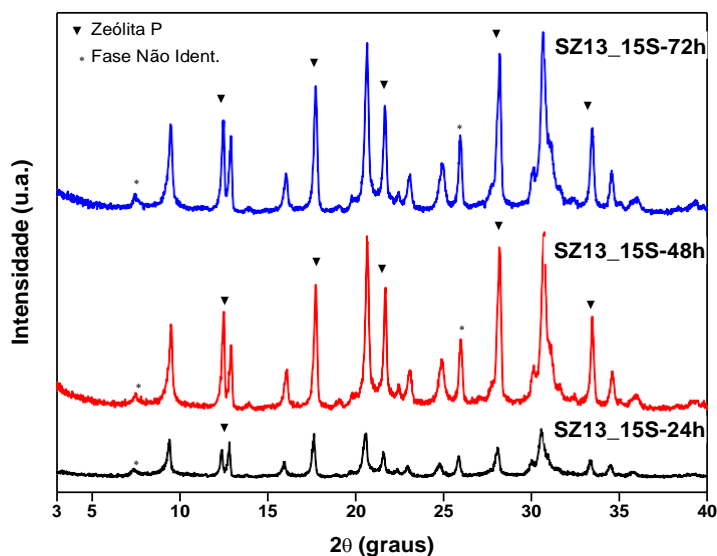
Fonte: Autora, 2022.

Figura 68 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com HTMA e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,4 e razão molar OH/SiO₂=0,4



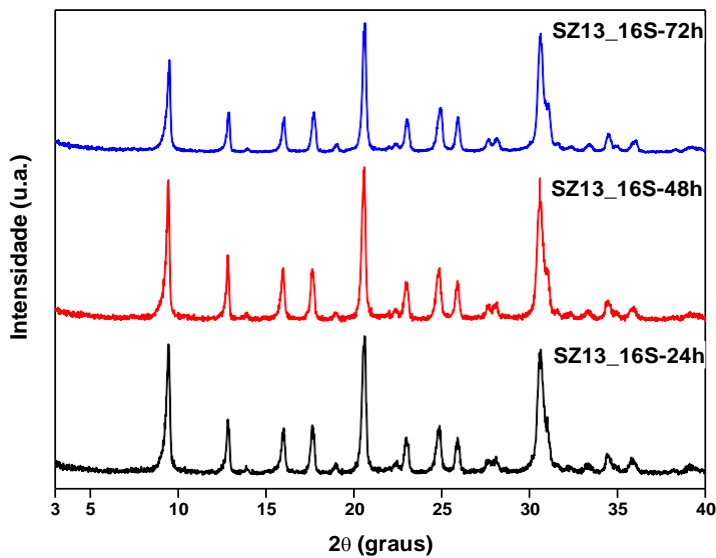
Fonte: Autora, 2022.

Figura 69 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com HTMA e 2,5% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,4 e razão molar OH/SiO₂=0,8



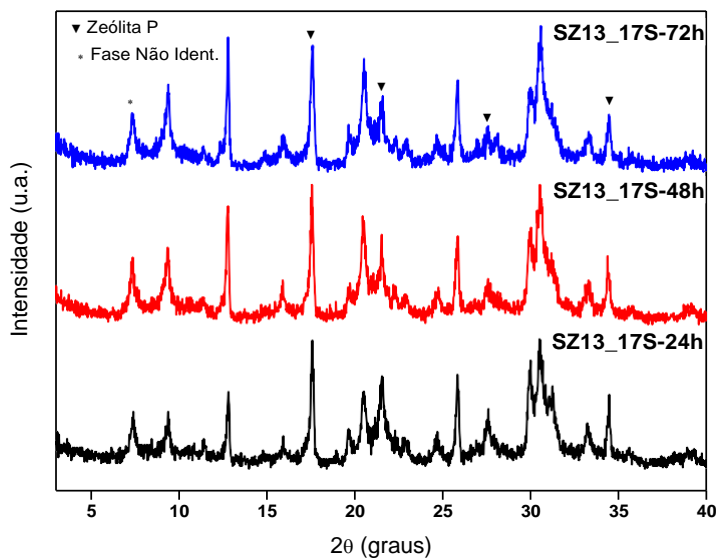
Fonte: Autora, 2022.

Figura 70 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com HTMA e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,4 e razão molar OH/SiO₂=0,8



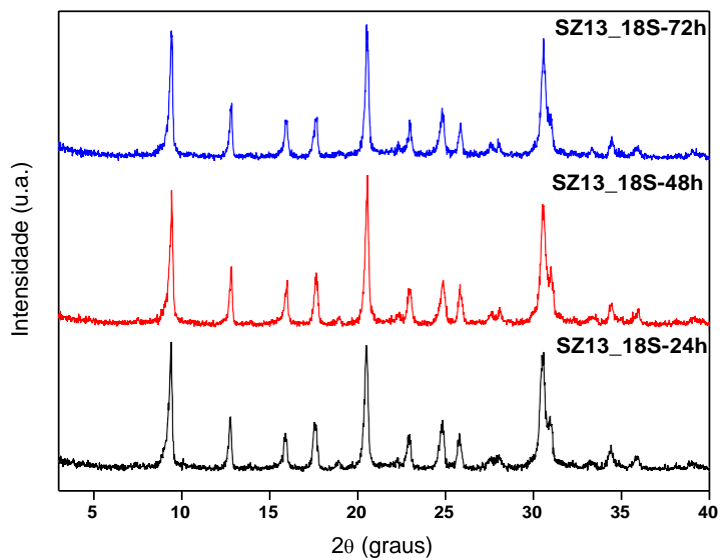
Fonte: Autora, 2022.

Figura 71 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com HTMA e 2,5% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,8 e razão molar OH/SiO₂=0,8



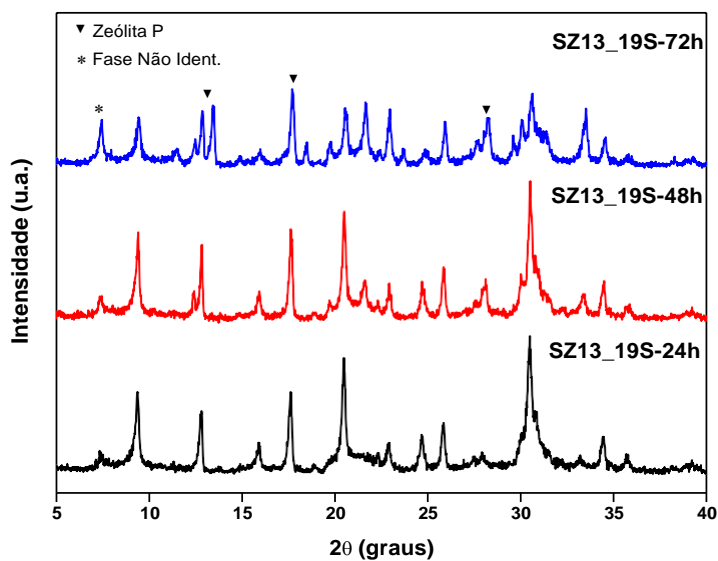
Fonte: Autora, 2022.

Figura 72 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com HTMA e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,8 e razão molar OH/SiO₂=0,8



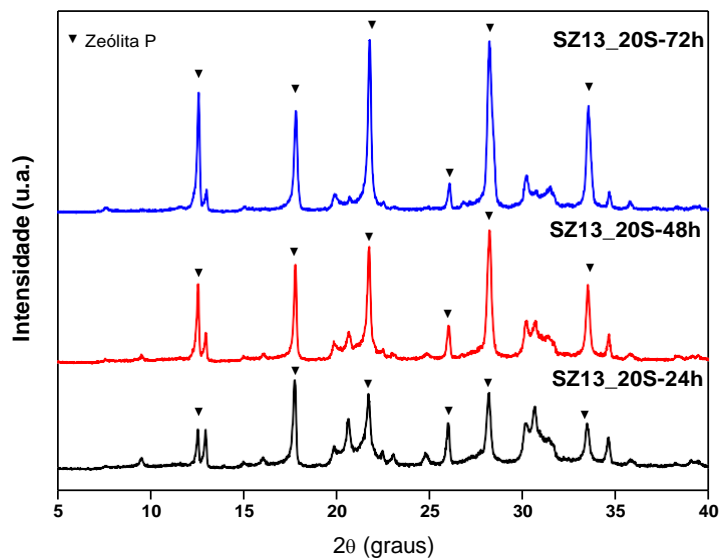
Fonte: Autora, 2022.

Figura 73 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com Betaína e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,1 e razão molar OH/SiO₂=0,8



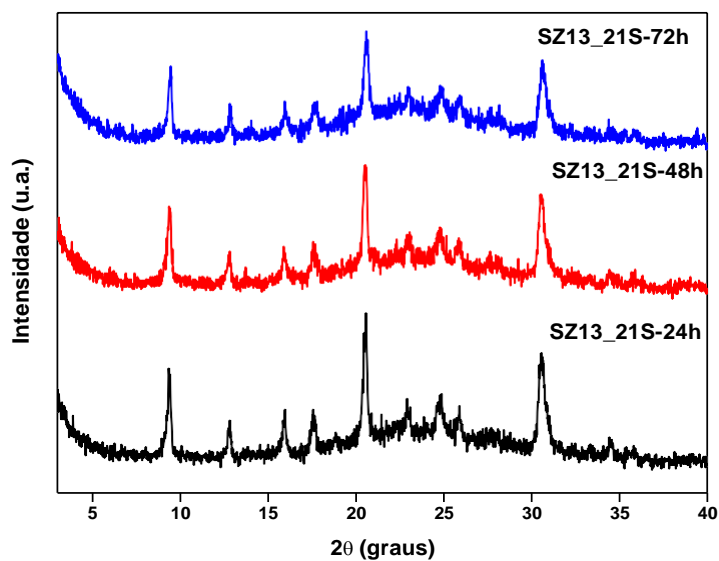
Fonte: Autora, 2022.

Figura 74 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com Betaína e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,4 e razão molar OH/SiO₂=0,8



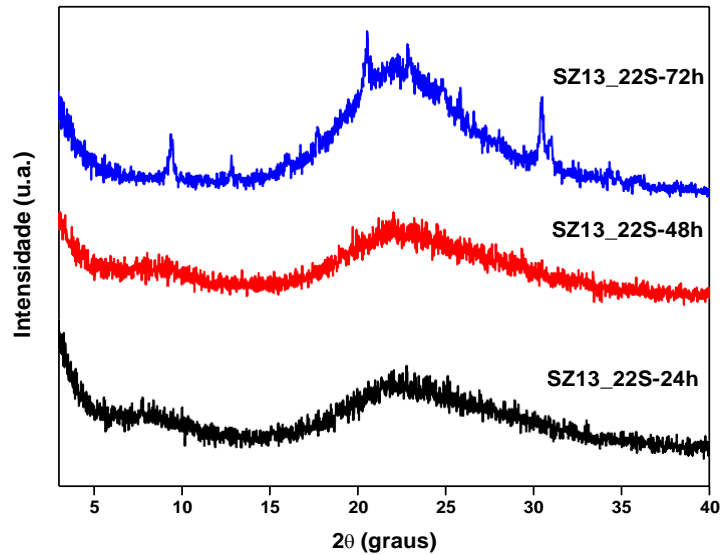
Fonte: Autora, 2022.

Figura 75 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com CTA e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,1 e razão molar OH/SiO₂=0,8



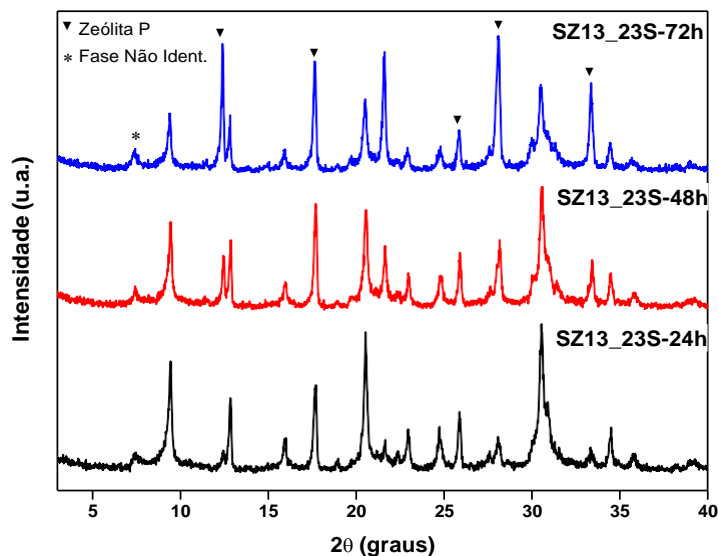
Fonte: Autora, 2022.

Figura 76 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com CTA e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,4 e razão molar OH/SiO₂=0,8



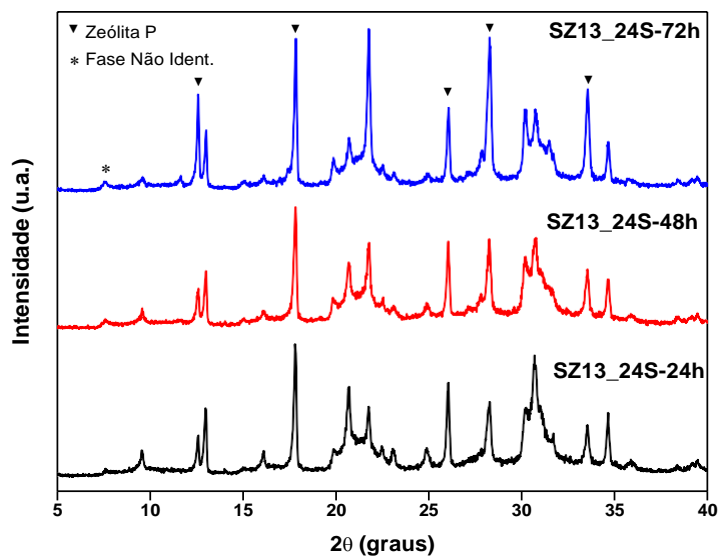
Fonte: Autora, 2022.

Figura 77 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com CEAD e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,1 e razão molar OH/SiO₂=0,8



Fonte: Autora, 2022.

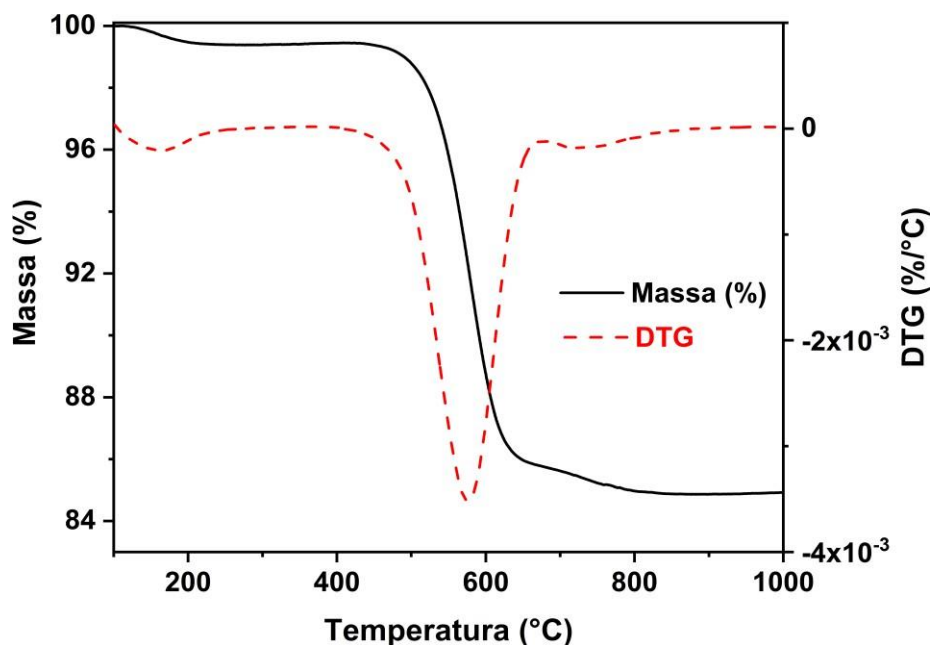
Figura 78 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com CEAD e 10% de cristais sementes em diferentes tempos de cristalização com razão molar DIR/SiO₂ = 0,4 e razão molar OH/SiO₂=0,8



Fonte: Autora, 2022.

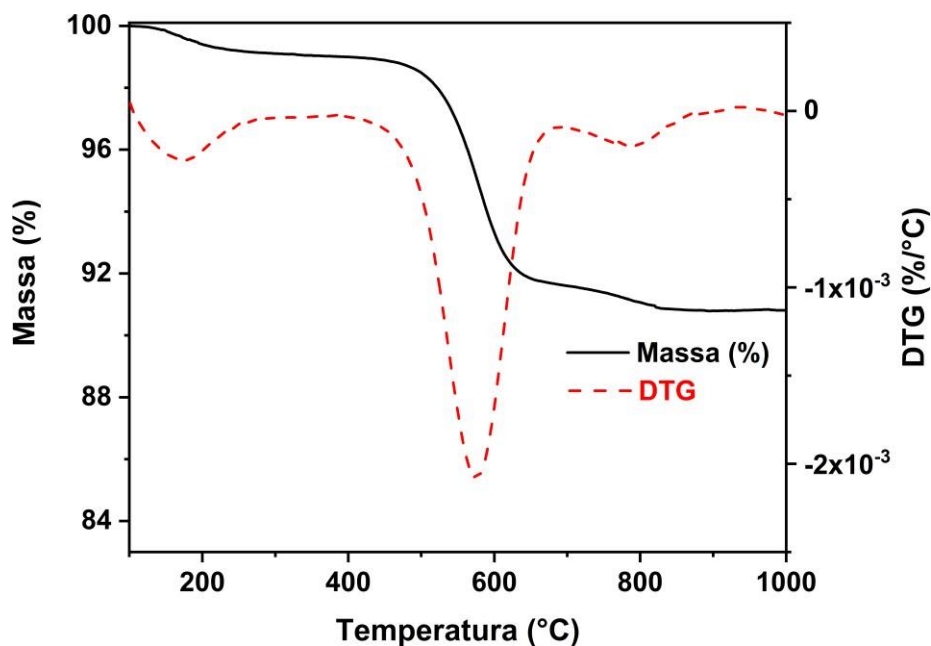
APÊNDICE D – Curvas TG/DTG dos catalisadores coqueados após a reação de craqueamento de n-hexano

Figura 79 - Curvas TG/DTG da amostra SZ13_8S-24h após a reação de craqueamento de n-hexano, sob a taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$



Fonte: Autora, 2022.

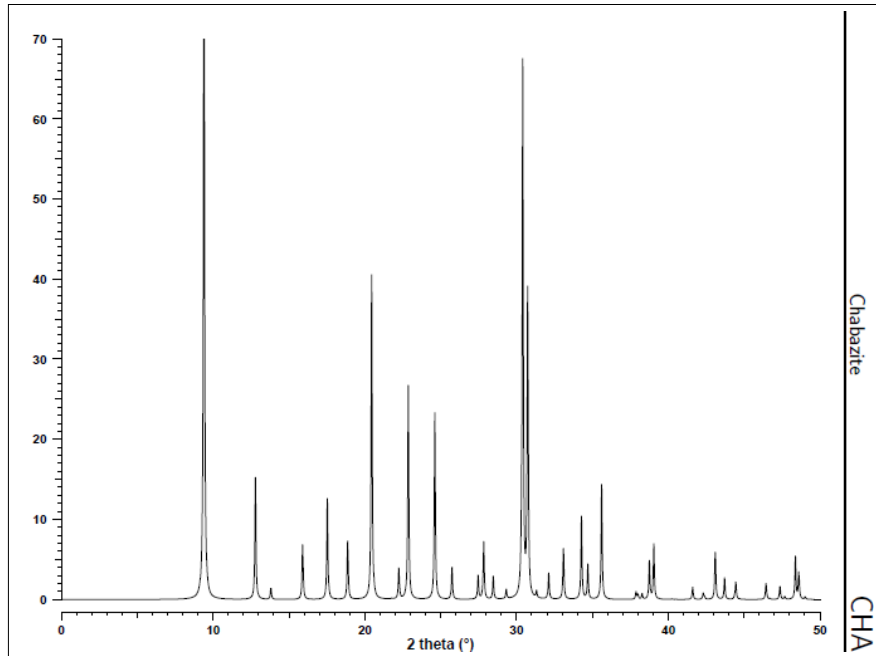
Figura 80 - Curvas TG/DTG da amostra SZ13_18S-48h após a reação de craqueamento de n-hexano, sob a taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$



Fonte: Autora, 2022.

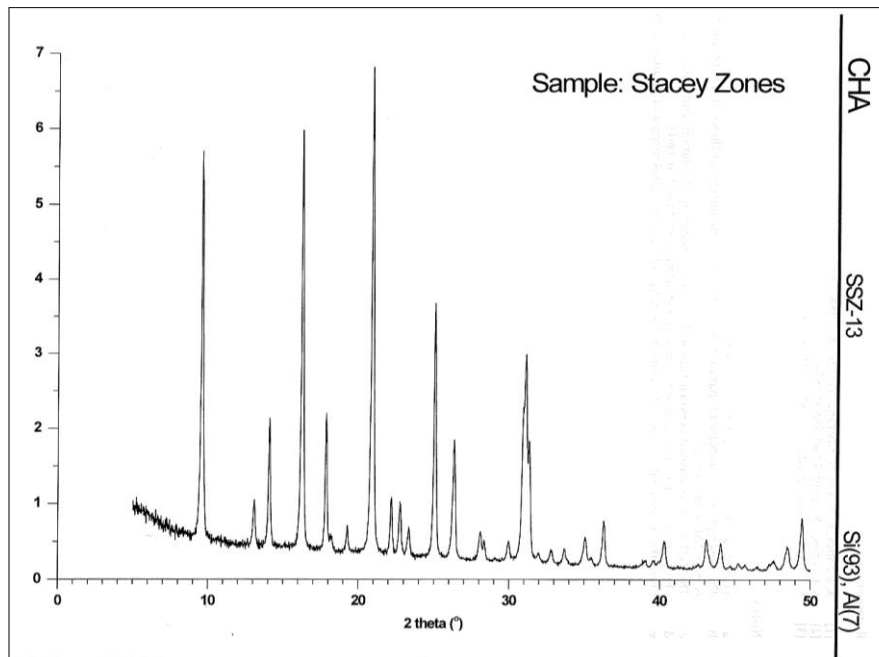
ANEXO A – Difratomogramas Padrões

Figura 81 - Difratograma padrão da zeólita CHA

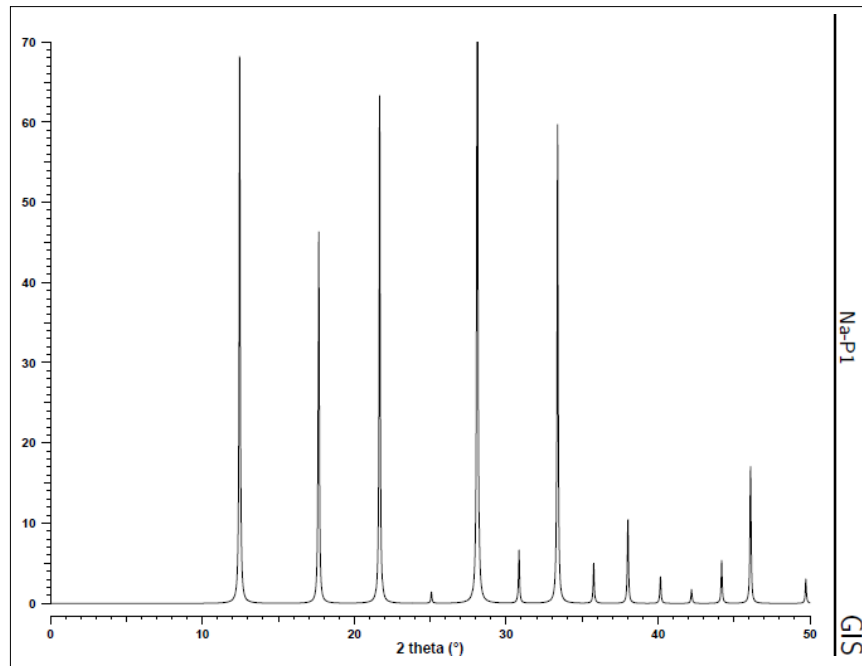


Fonte: TREACY e HIGGINS, 2007.

Figura 82 - Difratograma padrão da zeólita SSZ-13



Fonte: IZA, 2022.

Figura 83 - Difratoograma padrão da zeólita P

Fonte: TREACY e HIGGINS, 2007.